

SRĐAN D. MATIJAŠEVIĆ  
ALEKSANDRA S. DAKOVIĆ  
DEANA A. ILEŠ  
SONJA Z. MILIĆEVIĆ

Institut za tehnologiju nuklearnih i  
drugih mineralnih sirovina,  
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 549.67:66.081.312:66.094.6

DOI: 10.2298/HEMIND0905407M

## ADSORPCIJA URANIL-JONA NA MODIFIKOVANIM KLINOPTILOLITIMA

*U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja adsorpcije uranil-jona na zeolitskom mineralu klinoptilolitu modifikovanom tretmanom kiselinama. Adsorpcija je praćena pri različitim količinama čvrste faze u suspenziji kao i na različitim pH. Modifikacija je izvršena tretiranjem klinoptilolita sa kiselinama: hlorovodoničnom, oksalnom i limunskom. Polazni i modifikovani klinoptiloliti su okarakterisani termičkom analizom (DTA/TGA), određivanjem hemijskog sastava i određivanjem sadržaja izmenljivih katjona, dok su polazne kao i neadsorbovane količine uranil-jona određivane fluorimetrijskom metodom. Određeno je da je adsorpcija niska na prirodnom zeolitskom mineralu, dok kiselinski tretman značajno povećava adsorpciju uranil-jona. Kod kiselinski tretiranih klinoptilolita najviši indeksi adsorpcije uranil-jona su postignuti na uzorku dobijenom modifikacijom sa hlorovodoničnom kiselinom.*

Radioaktivnost i jonizujuće zračenje su stalna i prirodna odlika životne sredine. Osnovu prirodnog radionuklidnog fona čine kosmičko i terestrično zračenje, koje proizvode prirodni radionuklidi, stari koliko i naša planeta. U savremenoj životnoj sredini radionuklidi mogu biti prirodnog geološkog-geohemijskog i antropogenog porekla. Unošenje radionuklida posebno uranijuma u životnu sredinu predstavlja značajne lokalne rizike izlaganja jonizujućem zračenju ali i značajan faktor u podizanju fona ovog radionuklida u regionalnoj skali. Radionuklidi ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), uključujući i uranijum ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) imaju metaboličke i strukturne analoge u biološkim sistemima, što je bitno za mehanizme transporta, raspodele i nagomilavanja u pojedinim fazama metabolizma čoveka, biljaka i u zemljištu. U prirodnim uslovima obrazuju se i egzistiraju jedinjenja četvorovalentnog i šestovalentnog uranijuma [1].

Najstabilnija i najvažnija jedinjenja uranijuma pripadaju šestovalentnim oksidacionim stanjima i pretežno su kovalentnog karaktera. Šestovalentni uranijum, U(VI), opasan je za životnu sredinu jer je mobilan, gradi lako komplekse i usled toga lako prelazi iz litosfere u hidrosferu [2]. Najčešći način uklanjanja uranijuma iz zemljišnih rastvora jeste adsorpcija na specifičnim adsorbentima (glina, vermikulit, getit, zeoliti). Afinitet prema radionuklidima, inertnost prema radijaciji, termička stabilnost i velika rasprostranjenost čini zeolite prihvatljivim materijalima za ispitivanje uklanjanja radionuklida iz kontaminiranih zemljišta i voda.

Zeoliti su prirodni ili sintetizovani minerali, po definiciji kristalni, hidratizirani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih katjona koji poseduju beskonačnu trodimenzionu kristalnu strukturu. Oni se karakterišu sposobnošću da gube ili primaju vodu i da izmenjuju neke od svojih konstitucionih katjona bez nekih većih promena strukture [3]. Zbog svoje karakteristične porozne strukture zeoliti

su poznati po svojim adsorpcionim osobinama, osobinama katjonske izmene i katalitičkoj aktivnosti.

Jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita koji je intenzivno ispitivan i primenjivan je klinoptilolit. Klinoptilolit spada u grupu zeolita hejlanditskog tipa [4].

Kiselinski tretiran zeolit (H-oblik) najčešće se dobija jonskom izmenom prirodnog zeolita sa amonijačnim jonima, a zatim žarenjem amonijačnog oblika zeolita na 400 °C ili tretmanom sa mineralnim kiselinama [5]. Ovakvim modifikacijama postiže se visoka Brønsted-ova kiselost, koja je najvažniji faktor u mnogim adsorpcionim i katalitičkim funkcijama zeolita [6]. To se objašnjava većom polarizacionom moći hidronijum ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) jona u odnosu na prirodno prisutne katjone [7]. Drugi faktor koji pospešuje adsorpciju na H-klinoptilolitu jeste veličina hidronijum jona. Zbog svojih malih dimenzija hidronijum jon pravi znatno manje smetnje pri difuziji adsorbata kroz kanale nego hidratizirani metalni katjoni [8].

Na osnovu literature, poznato je da se u prisustvu kiselina u zeolitskim kavezima odigravaju dva osnovna procesa [9,10]. Prvi je jonska izmena vanmrežnih katjona ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ ) sa  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a drugi je delimična ili potpuna dealuminacija. Dealuminacija predstavlja proces „izvlačenja“ tetraedarski koordiniranog aluminijuma iz strukture zeolitske mreže, što je praćeno uspostavljanjem novih Si–O–Si veza na mestima tetraedarskih šupljina i ona dovodi do širenja zeolitskih pora i mogućnosti njihovog kreiranja (efekat molekuskog sita). Potpunost ovih procesa zavisiće od koncentracije kiseline, odnosa čvrsto–tečno, temperature, vremena kontakta, kao i polaznih fizičko-hemijskih osobina.

Klinoptilolit, kao prirodni mineral zeolita sa visokim sadržajem silicijuma ( $\text{Si}/\text{Al} \geq 4$ ) karakteriše se visokom kiselinskom stabilnošću, tako da je moguće dobiti H-klinoptilolit sa visokim stepenom jonske izmene neorganskih katjona s hidronijum jonima i relativno očuvanom strukturom. Da bi videli kako tip kiseline utiče na stabilnost strukture minerala klinoptilolita i adsorpciju uranil-jona napravljeni su H-oblici zeolita tretiranjem sa monobaznom hlorovodoničnom kiselinom, dvobaznom oksalnom i trobaznom limunskom kiselinom. Uzorci su okarakterisani određivanjem hemijskog sastava, određi-

Autor za prepisku: S. Matijašević, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: s.matijasevic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 15. septembar 2009.

Rad prihvaćen: 6. oktobar 2009.

vanjem sadržaja izmenljivih katjona i termičkim analizama.

Na dobijenim adsorbentima ispitana je adsorpcija uranil-jona. Cilj ovih eksperimenata je da se vidi da li jačina kiselih centara utiče na adsorpciju uranil-jona ili je eventualna promena adsorpcije izazvana delimičnom promenom kristalne strukture zeolita.

U pregledanoj literaturi nema podataka o sistematskom i uporednom ispitivanju adsorpcije uranil-jona na klinoptilolitu i njegovim različitim H-oblicima. Budući da je ovakav sistem složen jer se na površinu klinoptilolita koja ima izmenljive katjone vezuje hidronijum jon, a zatim uranil-jon, bilo je važno ispitati kako modifikacija površine utiče na adsorpciju uranil-jona. Zbog toga je ispitivanje adsorpcije uranil-jona (kao zagađivača životne sredine sa hemijskim i radiološkim rizikom) pri različitim masenim odnosima adsorbenata i na različitim pH izabrano za temu ovog rada.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Kao polazni materijal u ovom eksperimentu korišćen je prirodni zeolit ležišta Beočin (Fruškogorski okrug, Srbija). Postupcima pripreme mineralnih sirovina, odnosno mlevenjem i mokrim postupkom klasiranja izdvojene su i u radu korišćene čestice < 63  $\mu\text{m}$ .

Prema kvalitativnoj mikroskopskoj analizi dominantan mineral u polaznom uzorku je klinoptilolit, a kao prateći minerali prisutni su kvarc, feldspat i kalcit. U ispitivanom uzorku klinoptilolita dominantan jon u izmenljivom položaju je kalcijum, a prisutne su i manje količine natrijuma, magnezijuma i kalijuma. Polazni uzorak klinoptilolita označen je kao Ca-klino.

Da bi se ispitalo da li i kako tip kiseline utiče na adsorpciju uranil-jona napravljeni su različiti oblici H-klinoptilolita tretiranjem polaznog uzorka sa hlorovodoničnom, oksalnom ili limunskom kiselinom. Koncentracija vodoničnih jona kod dobijanja kiselinski tretiranih klinoptilolita je bila približno ista, 1 mol/dm<sup>3</sup>. Način pripreme

ovih uzoraka opisan je u daljem tekstu.

Polazni uzorak tretiran je sa 1 M rastvorom hlorovodonične (H) kiseline, 0,5 M rastvorom oksalne (O) kiseline, ili 0,33 M rastvorom limunske (L) kiseline. Suspenzija (5%) mešana je 1 h na 60 °C, posle čega je kontakt sa kiselinom prekidan, uzorak ispiran destilovanom vodom do negativne reakcije na hloride, oksalate ili citrate u filtratu i sušen na 105 °C do konstantne mase. Tretiranjem sa rastvorima kiselina dobijeni su uzorci H-klino, OH-klino i LH-klino.

Polazni uzorak zeolita kao i dobijeni adsorbenti okarakterisani su termičkom analizom, određivanjem hemijskog sastava i određivanjem sadržaja izmenljivih katjona. Ukupan kapacitet katjonske izmene (KKI) uzoraka klinoptilolita određen je standardnom metodom jonske izmene sa amonijum-hloridom [11]. Postupak pripreme je sledeći: 1 g uzorka se ostavi da stoji 24 h u 100 ml 1 M rastvora NH<sub>4</sub>Cl, na pH 7, uz povremeno mešanje. Nakon završene jonske izmene, suspenzija se filtrira i u filtratu se određuju koncentracije izmenjenih katjona Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup>, koja preračunata u mmol M<sup>+</sup> na 100 g uzorka predstavlja ukupni KKI. Koncentracije Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> određene su na atomskom apsorpcionom spektrofotometru Perkin Elmer 703. Kvantitativna hemijska analiza uzoraka određena je klasičnom silikatnom metodom (tabela 1). Sadržaj SiO<sub>2</sub> i G.Ž. (gubitak žarenjem na 1000 °C) određivani su gravimetrijski, dok je sadržaj oksida Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO nakon razaranja uzorka topljenjem, određen analizom sadržaja njihovih katjona u rastvoru metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS). Merna nesigurnost metode iznosi 0,86%.

Termičke analize uzoraka urađene su na aparatu Netzsch STA 409EP. Uzorci su termički tretirani u intervalu od 25 do 1000 °C pri brzini zagrevanja od 5 °C/min u statičnoj atmosferi vazduha. Kao referentni materijal korišćen je korund, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Osnovni rastvor uranil-jona koji je korišćen u eksperimentima komparativne adsorpcije, pripremljen je od uranil-nitrata, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Kao polazna hemikalija

Tabela 1. Hemijski sastavi uzoraka Ca-klino, H-klino, OH-klino i LH-klino  
Table 1. Chemical compositions of Ca-klino, H-klino, OH-klino i LH-klino samples

Polazni zeolit-Ca-klino							
Komponenta	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Sadržaj, %	66,35	16,64	2,69	7,35	3,14	0,62	3,16
Polazni zeolit tretiran sa 1 M HCl-H-klino							
Komponenta	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Sadržaj, %	82,22	10,85	1,71	1,31	0,35	0,48	2,51
Polazni zeolit tretiran sa 0,5 M oksalnom kiselinom-OH-klino							
Komponenta	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Sadržaj, %	77,09	11,01	2,09	5,12	1,22	0,49	2,92
Polazni uzorak tretiran sa 0,33 M limunskom kiselinom-LH-klino							
Komponenta	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Sadržaj, %	75,39	13,83	2,35	3,39	1,34	0,51	3,14

za pravljenje ovog rastvora poslužio je kristalni uranil-nitrat kompanije Sigma Aldrich Co. Sve hemikalije korišćene za eksperiment bile su analitičke čistoće.

Na svakom od pripremljenih adsorbenata pojedinačno je ispitana adsorpcija uranil-jona, pri različitim masenim odnosima adsorbent:uranil-jon na sobnoj temperaturi. Eksperimenti su rađeni na sledeći način: tačno određena količina adsorbenta (1; 0,5; 0,25; 0,125; 0,05 i 0,025 g) dodavana je određenoj zapremini (50 cm<sup>3</sup>) rastvora uranil-nitrata koncentracije 50 mg/dm<sup>3</sup>. Dobijeni su sledeći maseni odnosi adsorbent:uranil-jon (400:1, 200:1, 100:1, 50:1, 20:1 i 10:1). Adsorpcija je praćena na tri različita pH rastvora: 3, 6 i 8. Za eksperiment je korišćeno šaržno („batch“) testiranje praškastih uzoraka u vremenskom intervalu od 2 sata. Adsorpcione smeše su nakon toga filtrirane kroz filter papir Whatman no. 42, a zaostala koncentracija neadsorbovanog uranil-jona u filtratu kao i u početnom rastvoru (standardu) određivana je standardnom fluorimetrijskom metodom na aparatu Jarrel Ash 26-000 [12]. Količina adsorbovanog uranil-jona na uzorcima izračunavana je kao razlika između polazne i zaostale koncentracije rastvora i data je u procentima (ili u mg adsorbata/g adsorbenta). Da bi se izbegle greške određivanja indeksa adsorpcije uranil-jona usled taloženja, eksperimenti sa rađeni u opsegu pH od 3 do 8, jer je pri pH rastvora od 8,5 primećeno taloženje uranijuma u vidu žutog uranil-karbonatnog kompleksa.

Kiselost sredine je podešavana sa 0,01 M HNO<sub>3</sub> ili NaOH.

Vremenski tok adsorpcije uranil-jona na H-zeolitima praćen je u vremenskom intervalu od 15 min do 72 h. Na taj način je kontrolisano da li se javlja reverzibilnost reakcije odnosno desorpcija adsorbovanog uranil-jona.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Kvantitativnom hemijskom analizom određen je hemijski sastav polaznog uzorka zeolita i kiselinski tretiranih uzoraka (H-klino, OH-klino, LH-klino) prikazanih u tabeli 1.

Iz tabele 1 primećujemo da tretman polaznog uzorka sa kiselinama (hlorovodoničnom, oksalnom i limunskom) dovodi do opadanja sadržaja Al u kiselinski tretiranim uzorcima što ukazuje da dolazi do delimične dealumi-

nacije polaznog uzorka Ca-klino. Zapaža se i povećanje SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odnosa sa 3,99 za polazni uzorak Ca-klino, na 7,58 za uzorak H-klino, 7,00 uzorak OH-klino i 5,45 za uzorak LH-klino. Tokom tretmana sa različitim kiselinama smanjuje se sadržaj CaO, kao i MgO, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O, na osnovu čega možemo pretpostaviti da dolazi do jonske izmene kalcijuma sa hidronijum jonom kao i do rastvaranja minerala kalcita prisutnog u polaznom uzorku. Da bi se pratila jonska izmena neorganskih katjona sa hidronijum jonom, u filtratima je nakon tretmana polaznog uzorka sa kiselinama određivan sadržaj oslobođenih neorganskih katjona: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>.

Kako prilikom kiselinskog tretmana dolazi do „izvlačenja“ tetraedarski koordiniranog aluminijuma iz strukture klinoptilolita, eventualni proces dealuminacije je takođe praćen određivanjem sadržaja rastvorenog aluminijuma u filtratima nakon tretiranja polaznog uzorka sa kiselinama. Nakon tretiranja sa odgovarajućom kiselinom, dobijeni proizvodi (H-zeoliti) isprani su destilovanim vodom i osušeni na 105 °C. U uzorcima H-zeolita (iz taloga) određen je sadržaj neorganskih izmenljivih katjona, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>, sa 1 M NH<sub>4</sub>Cl. Ovi rezultati su zbirno dati u tabeli 2 (filtrat i talog).

Da bi se videlo da li prilikom kiselinskih tretmana dolazi do jonske izmene i/ili delimične dealuminacije sadržaji oslobođenih neorganskih katjona u filtratima, kao i sadržaj Al<sup>3+</sup> su preračunati u mmol M<sup>+</sup>/100g uzorka.

Tako, u odnosu na polazni klinoptilolitski uzorak (Ca: 114 mmol M<sup>+</sup>/100g) sadržaj Ca<sup>2+</sup> u filtratu nakon tretmana sa kiselinama, H, O i L, iznosi 125, 100 i 99 mmol M<sup>+</sup>/100g, redom. Nešto veći sadržaj rastvorenog Ca<sup>2+</sup> u filtratu prilikom tretmana sa HCl (125 mmol M<sup>+</sup>/100g) potvrđuje prisustvo nešto veće količine minerala kalcita, CaCO<sub>3</sub> u uzorku. Sadržaj Na<sup>+</sup> u filtratima, u odnosu na polazni uzorak (9,6 mmol M<sup>+</sup>/100g) kreće se od 8,7 prilikom tretmana sa HCl, do 1,74 mmol M<sup>+</sup>/100g prilikom tretmana uzorka sa limunskom kiselinom. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 2 (filtrat), primećujemo da Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> uglavnom iz izmenljivog položaja se zamenjuju sa hidronijum jonom. Takođe sadržaj Mg<sup>2+</sup> u filtratu nakon kiselinskog tretmana sa HCl (63,4 mmol M<sup>+</sup>/100g) veći je u odnosu na Mg<sup>2+</sup> prisutan u izmenljivom položaju (9,0 mmol M<sup>+</sup>/100g), što ukazuje da

Tabela 2. Sadržaj izmenljivih katjona u uzorcima (mmol M<sup>+</sup>/100g)  
Table. 2. Contents of exchangeable cations in samples (mmol M<sup>+</sup>/100g)

Katjon	Ca-klino		H-klino		OH-klino		LH-klino	
	Izmenljiv	Filtrat	Talog	Filtrat	Talog	Filtrat	Talog	
Ca <sup>2+</sup>	114	125	14	100	37,5	99	42	
Mg <sup>2+</sup>	9,0	63,4	1,58	9,0	8,3	4,92	10,8	
Na <sup>+</sup>	9,6	8,7	4,22	3,05	1,5	2,74	2,3	
K <sup>+</sup>	35,4	20,5	12,82	9,0	31,4	2,05	33,3	
Σ	168	217,60	32,62	121,05	78,70	108,71	88,40	
Al	–	134,9	–	139,0	–	22,23	–	

je ovaj katjon prisutan osim u izmenjivom položaju i u strukturi polaznog uzorka.

Visok sadržaj  $Al^{3+}$  u filtratima prilikom tretmana Ca-klino sa HCl (134,9 mmol  $M^+/100g$ ) i oksalnom kiselinom (139,0 mmol  $M^+/100g$ ) ukazuje da pored jonske izmene dolazi i do delimične dealuminacije. Na ovo ukazuju i literaturni podaci prema kojima tretman zeolita sa oksalnom kiselinom (koja deluje kao hidrolizujući i helatni agens) čak i pri nižim koncentracijama dovodi u velikom stepenu do „izvlačenja“  $Al^{3+}$  iz kristalne rešetke [13]. Dealuminacija se odvija kroz dva koraka; prvi, aluminijum hidrolizuje iz zeolitske mreže zahvaljujući kiselosti sredine, i drugi, aluminijum u obliku katjona helatno se vezuje sa tri oksalatna molekula.

Nizak sadržaj  $Al^{3+}$  tretiranog polaznog uzorka sa limunskom kiselinom (22,23 mmol  $M^+/100g$ ) ukazuje da je prilikom tretmana sa trobaznom kiselinom dominantan proces jonske izmene neorganskih katjona sa hidronijum jonom u odnosu na delimičnu dealuminaciju.

Zbog nemogućnosti da se odredi sadržaj  $H_3O^+$  u kiselinski tretiranim klinoptilolitima (H-klino, OH-klino i LH-klino) u dobijenim proizvodima određen je sadržaj zaostalih izmenljivih neorganskih katjona ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$ ) standardnom metodom sa 1 M  $NH_4Cl$ . Analizom sadržaja neorganskih katjona u proizvodima nakon kiselinskog tretmana (tabela 2, talog), vidi se da sadržaj neorganskih katjona u proizvodima opada u odnosu na polazni uzorak sa porastom jačine kiseline.

Takođe iz tabele 2 (filtrat i talog) može se videti da u ispitivanim uzorcima dolazi do potpune izmene neorganskih katjona sa hidronijum jonom. Rezultati pokazuju da sa povećanjem jačine kiseline po Brönsted-u, koja je važan faktor u adsorpcionim procesima kod zeolita, (HCl,  $pK = -3$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $pK_1 = 1,27$ ,  $H_8C_6O_7$ ,  $pK_1 = 3,128$ , gde  $pK$  predstavlja negativni logaritam ravnotežne konstante disocijacije kiseline po Brönsted-u) dolazi do smanjenja sadržaja izmenljivih katjona u proizvodima nakon kiselinskog tretmana, povećanja koncentracije kiselih centara i porasta koncentracije rastvorenog aluminijuma.

Jonskom izmenom prirodno prisutnih neorganskih katjona ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$ ) u polaznom uzorku zeolita sa  $H^+$  iz različitih kiselina dobili smo uzorke H-oblika zeolita sa velikim brojem kiselih centara (protonizacija uzoraka). Kod uzoraka H-klino i OH-klino osim protonizacije došlo je i do delimične dealuminacije minerala.

U ovom delu dati su rezultati termičkih analiza kiselinski tretiranih klinoptilolita zajedno sa polaznim Ca-klino. Da bi gubici tokom termičke analize mogli kvantitativno da se uporede, svi uzorci su pre snimanja sušeni na 60 °C, tokom dva sata, a zatim čuvani 24 h u eksikatoru pri relativnoj vlažnosti 50%.

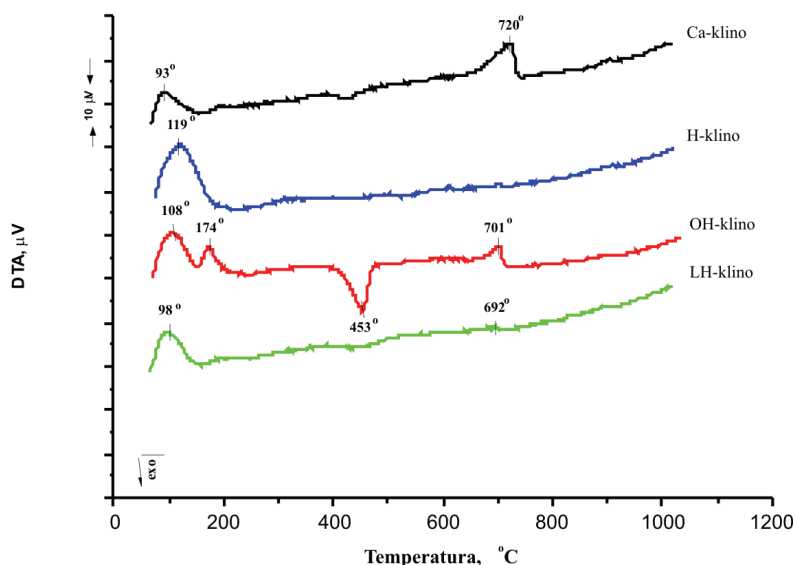
Gubici mase za uzorke H-klino, OH-klino i LH-klino dati su u tabeli 3.

Usporedni DTA dijagrami kiselinski tretiranih uzoraka Ca-klinoptilolita (H-klino, OH-klino, LH-klino) dati su na slici 1. Zeoliti prilikom termičkog tretmana kontinualno gube masu do 1000 °C. U našem slučaju možemo izdvojiti tri oblasti temperature. Prva je oblast gubitka mase do 200 °C u kojoj se odvija desorpcija površinske vezane vode, druga je oblast 200–600 °C, gde se javlja dehidratacija slabije i jače vezane zeolitske vode i oksidacija eventualnih organskih primesa, i treća oblast je 600–1000 °C, gde je gubitak mase prvenstveno uslovljen razlaganjem karbonata. Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 3, uočava se da gubici mase kiselinski tretiranih klinoptilolita u posmatranim temperaturnim oblastima, pokazuju određene razlike. U prvoj oblasti desorpcije vlage uzorci gube približno ~10% mase. U drugoj oblasti najveći gubitak mase pokazuju Ca-klino i OH-klino, dok H-klino ima manji gubitak mase (razlike iznose ~2%). Najmanji gubitak mase u trećoj oblasti pokazuju H-klino i LH-klino (~0,5%) ukazujući na rastvaranje karbonata u kiselinama. Primećujemo da su se u 0,5 M oksalnoj kiselini karbonati samo delimično rastvorili.

DTA efekti koji se javljaju na dijagramima polaznog i kiselinski tretiranih uzoraka posledica su procesa desorpcije površinski vezane vode, dehidratacije prisutne vode u strukturi zeolita kao i dekarboksilacije. Voda je u zeolitskim kavezima vezana slabijim ili jačim vezama za različite vanmrežne katjone. Na dijagramima ovaj proces dehidratacije okarakterisan je endotermnim širokim pikom u intervalu od 50 do 200 °C. DTA dijagram polaznog uzorka Ca-klino pokazuje jedan endotermni pik sa maksimumom na 93 °C. Zapaža se da je kod uzorka H-klino endotermni maksimum znatno oštiji i pomeren je ka višoj temperaturi 119 °C. Oštar oblik endoternog pika koji prati proces dehidratacije (slika 1), posledica je potpunije jonske izmene kalcijuma i drugih jona sa hidronijum jonom. Pomeranje ovog pika ka višim temperaturama ukazuje da je voda jače vezana za klinoptilolite

Tabela 3. Gubici mase za polazni uzorak i kiselinski tretirane uzorke sa različitim kiselinama  
Table 3. Mass loss for starting sample and acid modified samples

Uzorak	Tretirana kiselina		Gubitak mase, %			
	Molaritet i kiselina	Količina $H_3O^+$ , mmol	20–200 °C	200–600	600–1000	20–1000
Ca-klino	–	–	9,38	5,84	1,58	17,14
H-klino	1 M HCl	1000	10,47	3,88	0,48	14,83
OH-klino	0,5 M oksalna kiselina	1000	10,33	4,68	1,12	16,14
LH-klino	0,33 M limunka kiselina	1000	9,51	4,46	0,62	14,59



Slika 1. Uporedni DTA dijagram polaznog Ca-kli-no i kiselinski tretiranih uzoraka.  
Figure 1. DTA curves of starting sample Ca-kli-no and acids-modified samples.

koji sada poseduju kisele centre [14]. Endotermni efekat na  $\sim 700$  °C, koji je kod polaznog uzorka Ca-kli-no posledica prisustva karbonata u uzorku, nestaje kiselinskim tretmanom sa HCl (H-kli-no), i posledica je rastvaranja karbonata u mineralnim kiselinama.

Na DTA dijagramu OH-kli-no u prvoj temperaturnoj oblasti zapažaju se pored endoternnog dehidracionog pika na 108 °C i endotermni pik na 174 °C. Ovaj endotermni efekat može da bude posledica desorpcije slabo vezane oksalne kiseline sa površine klinoptilolita. Pored endotermnih, na DTA dijagramu se zapaža i egzotermni efekat na 453 °C.

Poznato je da se kod organo-mineralnih kompleksa oksidacija organske komponente obično dešava na temperaturama iznad 200 °C, i praćena je egzotermnim efektima na DTA dijagramima [15]. Kako je oksalna kiselina dikarbonska organska kiselina, pojava egzoternnog efekta u temperaturnoj oblasti 200–600 °C kod uzorka OH-kli-no ukazuje na mogućnost da je oksalna kiselina vezana za površinu klinoptilolita, moguće u obliku trioksalato–aluminijum kompleksa [13]. Pored ovih efekata na DTA dijagramu uzorka OH-kli-no zapaža se prisustvo endoternnog karbonatnog efekta na 701 °C.

DTA dijagram uzorka LH-kli-no karakteriše u prvoj

temperaturnoj oblasti endotermni pik sa maksimumom na 98 °C. Endotermni efekat koji potiče od prisustva karbonata je znatno slabijeg intenziteta i pomeren je ka nižoj temperaturi (692 °C) ukazujući na značajno razlaganje karbonata u limunskoj kiselini.

U daljem tekstu su prikazani rezultati adsorpcije uranil-jona na H-oblicima klinoptilolita: H-kli-no, OH-kli-no i LH-kli-no. U tabeli 4 dati su indeksi adsorpcije uranil-jona za uzorak H kli-no, pri različitim masenim odnosima adsorbent:uranil-jon.

Vidimo da niže indekse adsorpcije pokazuje uzorak H-kli-no u kiseljoj sredini do 31,1% (pH 3), a najviši indeks adsorpcije iz rastvora u slabo baznoj sredini do 99,9% (pH 8). To je očekivano s obzirom na to da kiselinski tretirani uzorci klinoptilolita imaju brojne i jake kisele aktivne centre. U tabeli 5 dati su indeksi adsorpcije uzorka OH-kli-no.

Indeksi adsorpcije OH-kli-no uranil-jona opadaju u zavisnosti od kiselosti sredine prema sledećem nizu pH 8 > pH 6 > pH 3. Pri svim ispitivanim masenim odnosima indeks adsorpcije uranil-jona, uzorka tretiranog sa oksalnom kiselinom niži je od indeksa adsorpcije uzorka tretiranog sa hlorovodoničnom kiselinom (5–40%).

Tabela 4. Rezultati adsorpcije uranil-jona za uzorak H-kli-no  
Table 4. Adsorption index of uranyl ion for sample H-kli-no

Maseni odnos adsorbent:uranil jon, $m_a/m_u$	Indeks adsorpcije, %		
	pH 3	pH 6	pH 8
400:1	31,1	93,1	99,9
200:1	27,1	63,0	99,4
100:1	16,8	48,7	93,6
50:1	15,1	42,0	82,5
20:1	2,8	30,8	67,5
10:1	1,6	27,5	63,4

Tabela 5. Rezultati indeksa adsorpcije uranil-jona za uzorak OH-klino  
Table 5. Adsorption index of uranyl ion for sample OH-klino

Maseni odnos adsorbent:uranil jon, $m_a/m_u$	Indeks adsorpcije, %		
	pH 3	pH 6	pH 8
400:1	21,3	64,8	96,0
200:1	11,5	46,9	94,4
100:1	10,8	36,0	82,9
50:1	7,5	27,4	68,9
20:1	3,6	24,8	52,3
10:1	1,9	22,3	43,2

U tabeli 6 dati su indeksi adsorpcije uranil-jona uzorka LH-klino.

Primećujemo da su rezultati indeksa adsorpcije uranil-jona nešto niži u odnosu na uzorak H-klino (5–20%). Indeks adsorpcije uranil-jona iz rastvora opada po sledećem nizu pH 8 > pH 6 > pH 3. Rezultati ukazuju da tretman minerala sa različitim kiselinama odnosno broj kiselih centara na površini minerala, može da utiče na indeks adsorpcije uranil-jona.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 4–6 može se videti da sva tri kiselinski tretirana klinoptilolita pokazuju najniže vrednosti indeksa adsorpcije uranil-jona u kiseloj sredini (pH 3) pri svim ispitivanim masenim odnosima adsorbent:uranil-jon. Na pH 6, pri višim masenim odnosima adsorbent:uranil-jon (400:1, 200:1 i 100:1), adsorpcija uranil-jona na ispitivanim adsorbentima opada u sledećem nizu: H-klino > LH-klino > OH-klino i izbor kiseline značajnije utiče na indeks adsorpcije. Pri nižim masenim odnosima adsorbent:uranil-jon (50:1, 20:1 i 10:1), izbor kiseline prilikom dobijanja H-klinoptilolita ima manji uticaj na indeks adsorpcije uranil-jona. Zapaža se još da adsorpcija uranil-jona sa smanjivanjem masenog odnosa adsorbent:uranil-jon opada u sledećem nizu: H-klino > OH-klino > LH-klino. Najviše vrednosti indeksa adsorpcije uranil-jona za sva tri modifikovana klinoptilolita su dobijena na pH 8.

Adsorpcioni indeks polaznog uzorka Ca-klino iznosi 29,2% (0,70 mg/g), pri masenom odnosu 400:1, na pH 6. Primećujemo da na pH 6 H-klino postiže isti indeks adsorpcije kao i polazni uzorak sa 20 puta manjom količinom adsorbenta (20:1), a sa istim masenim odnosom

(400:1) adsorbuje 93,1% (2,25 mg/g). Uzorak OH-klino na pH 6 postiže slične indekse adsorpcije kao i polazni uzorak Ca-klino sa osam puta manjom količinom adsorbenta (pri masenom odnosu 50:1) i maksimum adsorpcije iznosi 64,8% (1,57mg/g), dok LH-klino pri istim uslovima adsorbuje 83,9% (2,03 mg/g). Vidimo da tretman sa kiselinama značajno povećava adsorpciju uranil-jona.

Poznato je iz literature da se kompleksni uranil-jon ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) obrazuje tako što se  $\text{U}^{6+}$  kovalentno vezuje sa dva atoma kiseonika [16]. Imajući u vidu da van der Waals-ov dijаметar uranil-jona,  $\text{UO}_2^{2+}$ , iznosi 0,644 nm, kao i to da su dimenzije klinoptilolitskih kanala 0,41 nm × 0,47 nm ili 0,44 nm × 0,72 nm [17], može se zaključiti da ovaj katjon ne može da difunduje u unutrašnjost strukture klinoptilolita, odnosno da se njegova adsorpcija odvija na spoljašnjim površinama ovog minerala.

Kako u oblasti pH 3–8 uranil-jon postoji uglavnom u katjonskom obliku ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ ,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ), i s obzirom na to da na površini kiselinski tretiranih klinoptilolita postoji veliki broj kiselih centara, moguće da je proces jonske izmene odgovoran za adsorpciju uranil-jona na H-obliku klinoptilolita [18,19]. Na pH 3, 6 i 8 najviše vrednosti indeksa adsorpcije su postignuti na uzorku H-klino. Kako je ovaj uzorak dobijen tretiranjem sa mineralnom kiselinom, rezultati ukazuju da ovakvim tretmanom na površini klinoptilolita nastaju jaki kiseli centri na kojima dolazi do efikasne adsorpcije uranil-jona prema sledećoj reakciji:

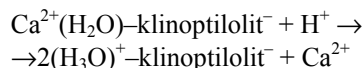
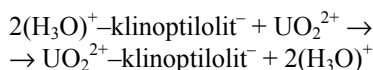


Tabela 6. Indeksi adsorpcije uranil-jona za uzorak LH-klino  
Table 6. Adsorption index of uranyl ion for sample LH-klino

Maseni odnos adsorbent:uranil jon, $m_a/m_u$	Indeks adsorpcije, %		
	pH 3	pH 6	pH 8
400:1	29,0	83,9	93,1
200:1	26,5	61,4	84,4
100:1	15,8	45,4	63,9
50:1	10,74	36,8	50,8
20:1	4,7	26,5	42,4
10:1	3,2	23,2	35,5



Kako na površini kiselo tretiranog klinoptilolita gotovo da i nema drugih katjona sem  $\text{H}^+$  forme, (gustina katjona na površini minerala manja je posle kiselinskog tretmana) da prave prostorne smetnje uranil dvovalentni jon vezuje se za površinu minerala preko kiselog  $2(\text{H}^+)$  aktivnog centra.

Praćenjem vremenskog toka adsorpcije primećeno je da količina adsorbovanog uranil-jona konstantna u ispitivanom vremenskom intervalu i da nakon 72 sata nema promena u adsorpciji (razlike u adsorpciji su manje od 1%), što ukazuje da su desorpcioni procesi spori. Takođe je primećeno da se adsorpcija dešava vrlo brzo i da gotovo već posle pola sata nema značajnijih promena u adsorpciji uranil-jona (adsorbovano preko 95% uranil-jona).

## ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivana adsorpcija uranil-jona pri različitim pH na uzorcima zeolita-klinoptilolita tretiranih sa hlorovodoničnom, oksalnom i limunskom kiselinom. Utvrđeno je da adsorpcija uranil-jona zavisi od modifikacije klinoptilolita. Tretiranje polaznog uzorka klinoptilolita sa kiselinom, značajno povećava indeks adsorpcije uranil-jona iz rastvora sa 29,2% kod prirodnog klinoptilolita (0,70 mg/g) na preko 93% kod kiselinski tretiranog (2,25 mg/g). Praćenjem adsorpcije uranil-jona tokom 72 sata na dobijenim adsorbentima primećeno je da je ravnotežna koncentracija u rastvoru konstantna, što ukazuje da su desorpcioni procesi spori. U skladu sa tim, adsorpcija se dešava vrlo brzo i već posle pola sata nema značajnijih promena u adsorpciji uranil-jona.

Rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da prirodni materijal klinoptilolit-hejlandit posle modifikacije sa kiselinama može biti efikasan materijal za uklanjanje uranil-jona iz rastvora (u intervalu pH 3–8). Prednost adsorbenata uranil-jona na bazi klinoptilolita-hejlandita u odnosu na ostale adsorbente su raspoloživost i niska cena klinoptilolitskog tufa, jednostavna priprema adsorbenta, kao i njegova sposobnost adsorpcije.

## Zahvalnica

Ovaj rad je rezultat istraživanja na projektu 142057 koji se finansira sredstvima Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] R.E. Sylwester, A.E. Hudson, G.P. Allen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (2000) 2431–2438.
- [2] B. De Vivo, F. Ippolito, G. Capaldi, R.P. Simpson, *Uranium Geochemistry, Mineralogy, Geology Exploitation and Resources*, Moscow, 1998, p. 330.
- [3] V.J. Smith, *Mineralogical Society of America, Special paper No.1*, 1963.
- [4] F.A. Mumpton, *Am. Mineral.* **45** (1960) 351–369.
- [5] L.B. Sand, FA Mumpton, *Natural Zeolites – Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford, 1978, pp. 359–360.
- [6] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, New York, 1978, pp. 287–353.
- [7] S. Yariv, *Int. Rev. Phys. Chem.* **11** (1992) 345–375.
- [8] R.M. Barrer, M.B. Makki, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 1487–1487.
- [9] T. Armbruster, In: A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Faujula, J. Vedrine (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis 135; Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century*, Elsevier, 2001, pp. 13–27.
- [10] T. Wust, J. Stolz, T. Armbruster, *Am. Mineral.* **84** (1999) 1126–1134.
- [11] C.J. Schollenberger, R.H. Simon, *Soil Sci.* **59** (1945) 13–24.
- [12] S. Koički, *Hemijsko-tehnološki priručnik (2)*, Analitika, Rad, Beograd, 1985.
- [13] R. Giudici, H.W. Kouwenhoven, R. Prins, *Appl. Catal. A* **203** (2000) 101–110.
- [14] A. Dyer, D. Keir, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **132** (1989) 423–441.
- [15] S. Yariv, In: W. Smykatz-Kloss, S.S.J. Warne (Eds.), *Lecture Notes in Earth Science, Thermal Analysis in the Geosciences*, Springer, Berlin, Vol. 38, 1991, pp. 328–351.
- [16] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II*, Školska knjiga, Zagreb, 1985.
- [17] G.V. Tsitsishvili, P.G. Andronikashvili, G.H. Kirov, L.D. Filizova, *Prirodnie Ceoliti, Khimiya*, Moskva, 1985, pp. 41–45.
- [18] C.J. Chicholm-Brause, J.M. Berg, R.A. Matzner, D.E. Morris, *J. Colloid Interface Sci.* **233** (2001) 38–49.
- [19] F. Gabelle, J. Wan, K.T. Takunaga, *J. Environ. Qual.* **30** (2001) 470–478.

**SUMMARY****ADSORPTION OF URANYL ION ON ACID-MODIFIED ZEOLITIC MINERAL CLINOPTILOLITE**

Srđan D. Matijašević, Aleksandra S. Daković, Deana A. Ileš, Sonja Z. Milićević

Institute for Technology of Nuclear and Other Raw Materials, Franše d'Eperea 86, 11000 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

In this paper, the results of adsorption of uranyl ion on acid-modified zeolitic mineral clinoptilolite are presented. Adsorption was investigated at different amounts of solid phase in suspension, as well as at different pH values. The modified clinoptilolite samples were obtained by treatment of clinoptilolite with acids: hydrochloric, oxalic and citric. Starting and modified clinoptilolites were characterized by chemical analysis, thermal (DT/TG) analysis and by determination of cation exchange capacity, while starting and nonadsorbed amounts of uranyl ion were determined by fluorometric method. Uranyl ion adsorption experiments on natural unmodified zeolitic mineral showed that uranyl ion adsorption was low (29.2%) and that treatment of clinoptilolite with acids significantly increases the adsorption of uranyl ion (>90%). In the case of acid treated clinoptilolites, the highest adsorption of uranyl ion was achieved on clinoptilolite modified with hydrochloric acid. Kinetics of adsorption showed that adsorption of uranyl ion begins very fast and that the most of uranyl ion was adsorbed in first 30 min. Practically, there were no changes in uranyl ion adsorption within next 72 h.

**Ključne reči:** Klinoptilolit • Modifikacija kiselinom • Adsorpcija • Uranil-jon

**Key words:** Clinoptilolite • Acid modification • Adsorption • Uranyl ion