

MILAN M. KRAGOVIĆ¹
ALEKSANDRA S. DAKOVIĆ¹
SONJA Z MILIĆEVIĆ¹
ŽIVKO T. SEKULIĆ¹
SLOBODAN K. MILONJIĆ²

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i
drugih mineralnih sirovina,
Beograd, Srbija

²Institut za nuklearne nauke Vinča,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

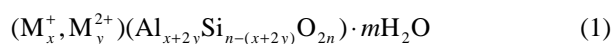
UDK 549.67:66.081

DOI: 10.2298/HEMIND0904325K

UTICAJ SORPCIJE ORGANSKOG KATJONA NA TAČKU NULTOG NAELEKTRISANJA PRIRODNOG ZEOLITA

U radu su prikazani rezultati modifikovanja površine prirodnog zeolita različitim količinama (2, 5 i 10 mmol M⁺/100 g) oktadecildimetil benzil amonijum jona (ODMBA). Dobijeni organozeoliti su označeni kao OZ-2, OZ-5 i OZ-10. Stepenski stepen jonske izmene praćen je određivanjem sadržaja oslobođenih neorganskih katjona iz zeolita. Rezultati su potvrdili da se reakcija između ODMBA i polaznog zeolita odvija mehanizmom katjonske izmene i da je izmena kvantitativna. Dobijena vrednost za tačku nultog naelektrisanja, pH_{pzc}, za prirodni zeolit iznosi 6,8±0,1, dok pH_{pzc} za organozeolite OZ-2, OZ-5 i OZ-10 iznosi 7,0±0,1. Značajna razlika u pH_{pzc} nije zapažena ni kod jednog organozeolita u odnosu na polazni mineral, što ukazuje da dobijeni organozeoliti imaju slične površinske funkcionalne grupe sa sličnim kiselo-baznim karakteristikama kao i polazni zeolit.

Zeoliti su kristalni, hidratizirani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih elemenata koji poseduju beskonačnu trodimenzionalnu strukturu. Karakterišu se sposobnošću da gube i primaju vodu i da izmenjuju neke od svojih konstitucionih katjona, bez većih promena strukture [1]. Osnov strukture zeolita čini prostorna mreža TO₄ tetraedara, gde je T silicijum ili aluminijum. Tetraedri su međusobno povezani atomima kiseonika, čineći strukturu zeolita bogatu kanalima i šupljinama. U prirodi ne postoje prirodni zeoliti koji imaju više aluminijuma u odnosu na silicijum, pa je prema tome kod zeolita odnos silicijuma prema aluminijumu ≥ 1:1 [2,3]. Usled izostrukturalne zamene četvorovalentnog Si trovalentnim Al, alumosilikatna mreža zeolita je negativno naelektrisanja pa je ovaj višak negativnog naelektrisanja kompenzovan pozitivnim jednovalentnim i/ili dvovalentnim katjonima [1,4]. Opšta hemijska formula zeolita je:



gde su M⁺ i M²⁺ jednovalentni i dvovalentni katjoni. Katjoni M⁺ i M²⁺ predstavljaju izmenljive katjone, dok su katjoni u drugoj zagradi strukturni katjoni koji zajedno sa kiseonikom učestvuju u stvaranju kristalne rešetke zeolita [1]. Od svih poznatih zeolitskih minerala, najširu primenu ima mineral klinoptilolit koji pripada grupi zeolita hejlanditskog tipa.

Prirodni zeoliti se koriste kao: katalizatori u mnogim hemijskim reakcijama, molekulska sita i katjonski izmenjivači [5–7]. Osobina katjonske izmene je iskorišćena za primenu zeolita kao sorbenta za amonijak i toksične metale, koji su prisutni u otpadnim vodama [8,9]. Pored toga zeoliti nalaze sve veću primenu i u veterini i farmaciji [10–12].

Kako zeoliti sadrže hidratizirane neorganske katjone, njihova površina je hidrofilna i ne pokazuje afinitet prema hidrofobnim slabo polarnim organskim molekulima. Da bi se zeolit mogao upotrebljavati za sorpciju nepolarnih i slabo polarnih organskih zagađivača, neophodna je modifikacija zeolita površinski aktivnim supstancama. Naime, izmenljivi katjoni na površini zeolita mogu se zameniti dugolančanim organskim katjonima, pri čemu dolazi do građenja organo-mineralnog kompleksa čija je površina hidrofobna, čime se omogućava sorpcija hemijskih vrsta koje se na prirodnom zeolitu ne bi mogle sorbovati. Dimenzije dugolančanih organskih katjona gotovo su uvek višestruko veće od dimenzija klinoptilolitskih kanala tako da se njihova sorpcija odigrava samo na spoljašnjoj površini minerala [13]. Pri koncentracijama manjim od spoljašnjeg kapaciteta izmene katjona (SKIK), organski katjon se za površinu zeolita vezuje elektrostatičkim interakcijama sa negativno naelektrisanom površinom, dok pri većim koncentracijama organskog katjona (iznad SKIK), dolazi do formiranja dvosloja, pri čemu se drugi sloj vezuje hidrofobnim interakcijama za prvi [14].

Sorpcija zagađujućih materija na odgovarajućem mineralu zavisi kako od osobina sorbenta kao što su kristalna struktura, ukupno naelektrisanje i raspodela naelektrisanja, veličina pora sorbenta, dostupnost površine i slično [15], tako i od osobina same zagađujuće materije. Tako, na primer, poznato je da pH sredine ima važnu ulogu u sorpciji katjona zbog uticaja na metalne jone u rastvoru ali i na jonizaciju hemijski aktivnih mesta na sorbentu. Fiol i Villaescusa [16] pokazali su da ukupno naelektrisanje površine sorbenta može imati veoma važnu ulogu u sorpcionim procesima, pa određivanje protonizacionog i deprotonizacionog ponašanja sorbenta u vodenim rastvorima može biti korisno za objašnjenje mehanizma sorpcije specifične zagađujuće materije. pH pri kojem je koncentracija negativnog i pozitivnog naelektrisanja na površini sorbenta jednaka, tj. ukupna količina površinskog naelektrisanja je jednaka nuli, predstavlja tačku nultog naelektrisanja, pH_{pzc}.

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

E-pošta: a.dakovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 24. jun 2009.

Rad prihvaćen: 28. jul 2009.

Za pH vrednosti ispod pH_{pzc} površina sorbenta je pozitivno naelektrisana i može reagovati sa negativno naelektrisanim hemijskim vrstama, dok je za vrednosti iznad pH_{pzc} površina negativna i može reagovati sa pozitivnim metalnim jonima iz okružujuće sredine [17].

U ovom radu je prirodni zeolit modifikovan različitim količinama dugolančanog organskog katjona – okta-decildimetil benzil amonijum-jonom (ODMBA). Određena je tačka nultog naelektrisanja prirodnog zeolita kao i dobijenih organozeolita. Cilj ovih ispitivanja je da se odredi da li prisustvo organskog katjona ODMBA na površini zeolita utiče na površinsko naelektrisanje minerala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Kao polazni materijal je korišćen prirodni zeolit ležišta Zlatokop koje se nalazi u okolini Vranjske Banje u Srbiji. Višestepenim usitnjavanjem i klasiranjem polazne sirovine, izdvojena je frakcija čiji je prečnik čestica, $d < 63 \mu\text{m}$. Ova frakcija zeolita predstavlja polazni uzorak za ispitivanja. Polazni uzorak je okarakterisan sledećim metodama: rendgenskom analizom (XRD), određivanjem hemijskog sastava, ukupnog kapaciteta izmene katjona (KIK), spoljašnjeg kapaciteta izmene katjona (SKIK) i specifične površine.

XRD analiza je urađena na difraktometru Philips PW-1710. Uzorak je sniman u opsegu od 4 do $65^\circ 2\theta$ brzinom $0.02^\circ/2,5 \text{ s}$. Određeno je da je u polaznom uzorku dominantan mineral klinoptilolit (minimum 85%), dok su kao prateći minerali prisutni kvarc i pirit. KIK je određen metodom sa $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ [18], dok je SKIK određen je po metodi koju su opisali Ming i Dixon [19]. Specifična površina prirodnog zeolita određena je metodom adsorpcije metilen plavog (MP), koju su opisali Hang i Brindly [20] i Yousef i El-Eswed [21]. Kapacitet sorpcije MP određen je iz sledećih eksperimenata. Napravljeni su rastvori MP čije su koncentracije od 4×10^{-6} do $40 \times 10^{-6} \text{ M}$ (4, 5, 6, 7, 8, 9, 9.5, 10, 15, 20, 25, 30, 35

i $40 \mu\text{mol dm}^{-3}$). Eksperimenti su izvođeni tako što je određenoj zapremini (50 cm^3) koja sadrži određenu koncentraciju MP dodavana tačno određena količina prirodnog zeolita (0,01 g). Probe su neprekidno mešane 48 h, na sobnoj temperaturi. Nakon vremena uravnotežavanja, suspenzije su centrifugirane i u filtratu su određivane koncentracije MP. Početne i ravnotežne koncentracije MP određene su spektrofotometrijski korišćenjem UV-VIS spektrometra Analytic Jena Spekol 1300, na talasnoj dužini $\lambda = 665 \text{ nm}$.

Kao organska komponenta u eksperimentima dobijanja organozeolita korišćena je kvaternarna amonijumova so – okta-decildimetil benzil amonijum-hlorid (ODMBA-Cl), firme Hoechst, tehničke čistoće. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike ODMBA-Cl date su u tabeli 1.

Zeolit je modifikovan na sledeći način: 5% suspenzija zeolita je tretirana različitim količinama ODMBA-Cl (2, 5 i 10 mmol/100 g zeolita). Aktivacija je rađena pri kontrolisanim uslovima: temperatura 50°C , brzina mešanja 9000 o/min i vreme uravnotežavanja 3 min. Step en izmene neorganskih katjona sa ODMBA je praćen određivanjem sadržaja neorganskih katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+) u filtratima. Njihove koncentracije su određivane na atomskom apsorpcionom spektrofotometru Perkin-Elmer Model 730. Nakon uravnotežavanja uzorci su isprani destilovanom vodom do negativne reakcije na hloride i osušeni na 60°C . Dobijeni proizvodi su označeni sa OZ-2, OZ-5 i OZ-10, pri čemu brojevi u oznakama označavaju količinu ODMBA u mmol M^+ na 100 g zeolita upotrebijenu za njihovo dobijanje [18,22,23].

Tačka nultog naelektrisanja, pH_{pzc} prirodnog zeolita i organozeolita određena je po metodi koja je opisana u literaturi [17,24]. Eksperimenti su rađeni u tri serije i to za tri jonske jačine koje su dobijene sa različitim koncentracijama KNO_3 od 0,1, 0,01 i 0,001 mol/ dm^3 za svaku seriju. U deset čaša od 150 cm^3 odmereno je po 50 cm^3 rastvora KNO_3 određene koncentracije. Podešene su početne pH vrednosti rastvora, pH_i , tako da budu u

Tabela 1. Fizičko-hemijske karakteristike ODMBA-Cl
Table 1. Physicochemical characteristics of ODMBA-Cl

Naziv	Oktadecildimetil benzil amonijum-hlorid		
Strukturna formula	$\left[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{17} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \right]^+ \text{Cl}^-$		
Molska masa, g/mol		423.5	
Srednja alkilna raspodela, %	C_{14} 5	C_{16} 30	C_{18} 65
Udeo aktivne supstance, %		75–80	
Sadržaj izopropanola, %		20	
Sadržaj vode, %		1	
Gustina (50°C), g/ cm^3		0.90	
Maksimalna vlaga, %		1	

intervalu od 2 do 12. Vrednost pH rastvora je podešavana dodavanjem 0,1 mol/dm³ rastvora KOH ili 0,1 mol dm⁻³ HNO₃. Nakon podešavanja pH vrednosti rastvorima je dodata tačno određena količina svakog uzorka (0,1 g) Suspenzije su zatim uravnotežavane 24 h na sobnoj temperaturi. Nakon toga suspenzije su centrifugirane 10 min na 10 000 o/min i merena je pH vrednost svakog filtrata, pH_f. Tačka nultog naelektrisanja uzoraka je određena kao pH vrednost platoa grafika zavisnosti pH_f = f(pH_i).

REZULTATI I DISKUSIJA

Kvantitativnom hemijskom analizom određen je hemijski sastav ispitivanog prirodnog zeolita i gubitak mase žarenjem do 900 °C (G.Ž.). Dobijeni rezultati dati su u tabeli 2.

U tabeli 3 dati su rezultati određivanja sadržaja izmenljivih katjona, ukupnog kapaciteta katjonske izmene (KIK) i spoljašnjeg kapaciteta katjonske izmene (SKIK) ispitivanog zeolita. Utvrđeno je da KIK iznosi 139,0

mmol M⁺/100 g, a dominantan jon u izmenljivom položaju je kalcijum, dok su natrijum-, kalijum- i magnezijum-joni prisutni u znatno manjoj meri. SKIK polaznog uzorka zeolita iznosi 10 mmol M⁺/100 g.

Specifična površina prirodnog zeolita je određena sorpcijom metilen-plavog (MP). Adsorpciona izoterma je dobijena kao zavisnost količine MP sorbovane po jednom gramu uzorka u zavisnosti od ravnotežne koncentracije MP u rastvoru. Rezultati su prikazani na slici 1.

Sa slike 1 može se videti da je dobijena izoterma Langmirovog tipa i da se adsorpcija MP na površini zeolita može matematički predstaviti formulom:

$$c_{\text{ads}} = \alpha\beta c_{\text{rav}} / (1 + \alpha c_{\text{rav}}) \quad (2)$$

gde su c_{ads} i c_{rav} adsorbovane i ravnotežne koncentracije MP, α je konstanta koja zavisi od energije vezivanja i β je maksimalna količina MP sorbovana po jedinici mase uzorka, koja se može proceniti na osnovu platoa adsorpcione izoterme i iznosi 0,088 mmol/g. Specifična površina (SSA) prirodnog zeolita računata je pomoću formule:

Tabela 2. Hemijski sastav polaznog uzorka zeolita

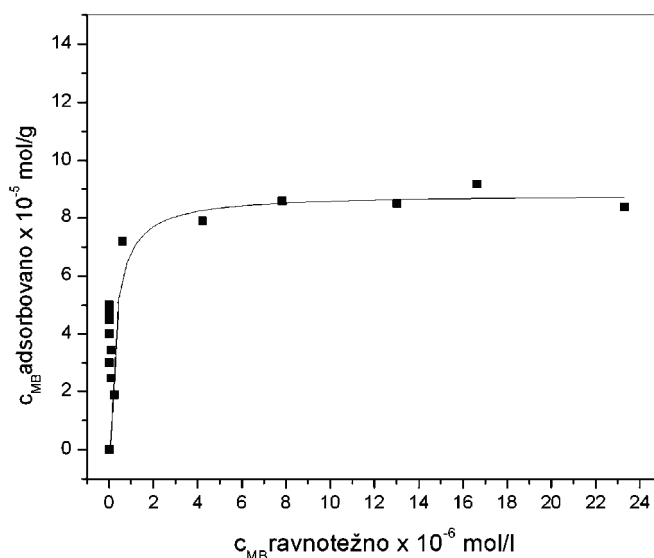
Table 2. Chemical composition of starting zeolite sample

Sadržaj, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.
64.21	11.48	0.88	4.55	1.45	1.71	1.29	14.00

Tabela 3. Sadržaj izmenljivih katjona, KIK i SKIK polaznog uzorka prirodnog zeolita

Table 3. Content of exchangeable cations, cation exchange capacity and external cation exchange capacity of starting natural zeolite sample

Sadržaj izmenljivih katjona, mmol M ⁺ /100 g					
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	KIK	SKIK
93	13	20	13	139	10



Slika 1. Sorpcija metilen-plavog (MP) na površini prirodnog zeolita, $t = 25$ °C.

Figure 1. Sorption of methylene blue (MB) on surface of natural zeolite, $t = 25$ °C.

$$SSA = \beta CSA N_A \quad (3)$$

gde je CSA površina poprečnog preseka molekula MP i iznosi 130 \AA^2 [20], a N_A je Avogadrov broj. Korišćenjem navedenih vrednosti dobijeno je da je specifična površina prirodnog zeolita $68,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Poznato je da se adsorpcija kvaternarnih amonijum jona (ODMBA) na prirodnom zeolitu – klinoptilolitu odvija mehanizmom jonske izmene, kada se organski katjon dodaje do vrednosti SKIK klinoptilolita, pri čemu se supstituišu katjoni samo sa spoljašnje površine minerala. Određena vrednost SKIK polaznog zeolita iznosi $10 \text{ mmol M}^+/100 \text{ g}$ (tabela 3). ODMBA je dodavan u količinama: 2, 5 i $10 \text{ mmol M}^+/100 \text{ g}$ zeolita. Step en jonske izmene je praćen određivanjem koncentracije oslobođenih neorganskih katjona u filtratima. Rezultati su prikazani u tabeli 4.

Analizom oslobođenih neorganskih katjona u filtratima (tabela 4) može se videti da količine ovih katjona približno odgovaraju količinama organskog katjona upotrebljenog za dobijanje organozeolita. Tako, na primer, za dobijanje organozeolita OZ-10, upotrebljeno je 10 mmol ODMBA na 100 g uzorka. SKIK vrednost polaznog zeolita je $10 \text{ mmol M}^+/100 \text{ g}$, a količina oslobođenih neorganskih katjona u filtratu iznosi $9,51 \text{ mmol M}^+/100 \text{ g}$. Rezultati potvrđuju da se reakcija između ODMBA i polaznog zeolita odvija mehanizmom katjonske izmene i da je izmena kvantitativna. Dobijeni rezultati pokazuju dobro slaganje sa rezultatima koje su objavili Haggerty i Bowman [25] prema kojima se više od 94% heksadecil trimetil amonijum jona (HDTMA), koji je takođe kvaternarni amonijum jon, veže za spoljašnju površinu minerala klinoptilolita, kada su početne količine HDTMA \leq SKIK vrednosti polaznog klinoptilolita. Iz tabele 4 može se još videti da se najviše izmenjuju joni kalcijuma i magnezijuma, na osnovu čega se zaključuje da su ovi katjoni najviše zastupljeni na spoljašim površinama klinoptilolita, dok su natrijum i kalijum prisutni u znatno manjoj količini.

Da bi se ispitalo da li prisustvo organskog katjona na površini organozeolita utiče na naelektrisanje površine minerala, određene su tačke nultog naelektrisanja polaznog zeolita, kao i sva tri organozeolita. Rezultati određivanja pH_{pzc} za prirodni zeolit i organozeolite prikazani su na slici 2.

Sa grafika zavisnosti $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ prikazanog na slici 2 može se videti da plato koji se javlja na pH

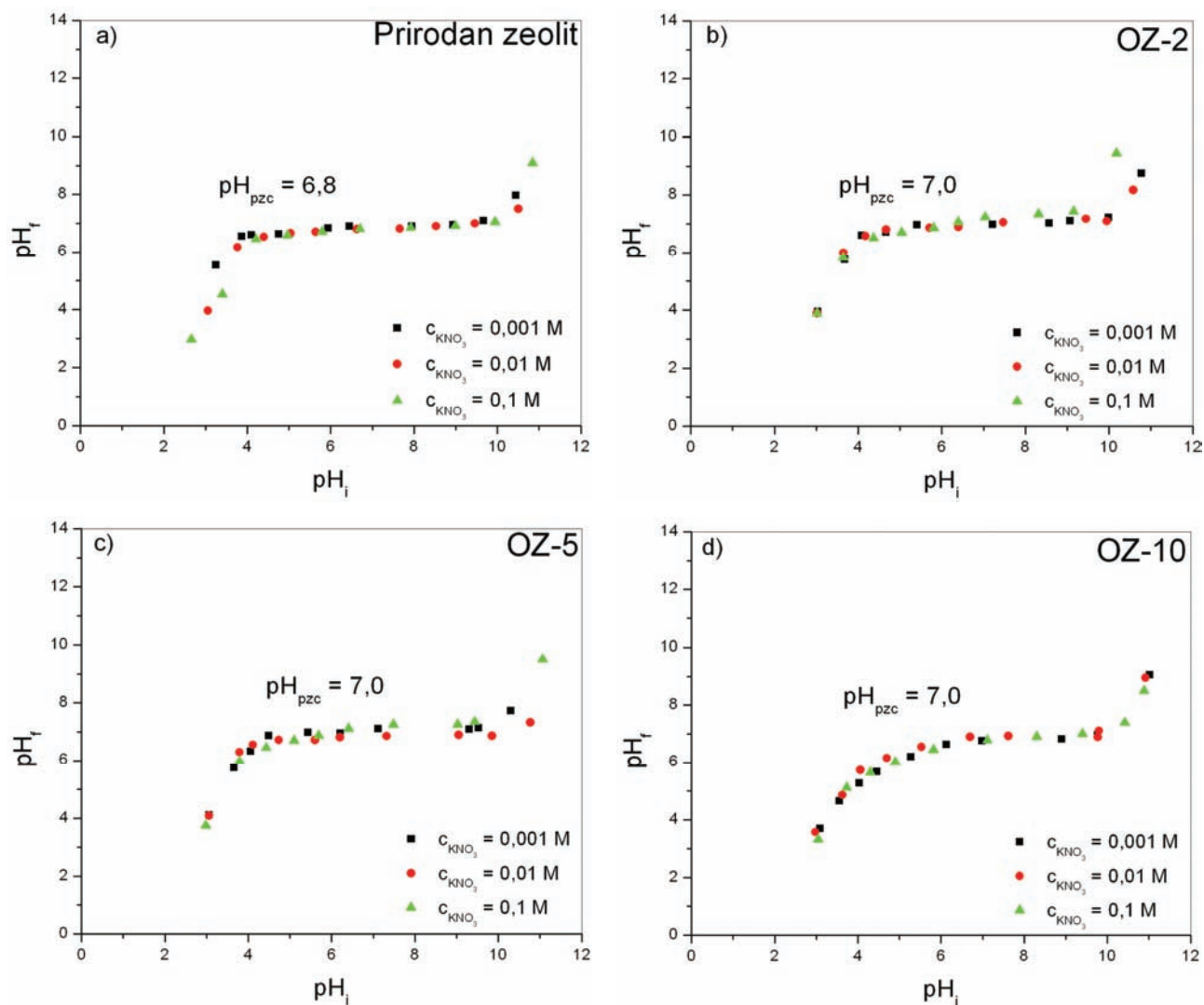
$6,8 \pm 0,1$ odgovara tački nultog naelektrisanja prirodnog zeolita.

Određene vrednosti pH_{pzc} za organozeolite OZ-2, OZ-5 i OZ-10 iznose $7,0 \pm 0,1$. Kod svakog sorbenta zapazila se da se krive za sve tri koncentracije KNO_3 poklapaju što ukazuje da se joni ovog elektrolita (K^+ i NO_3^-) ne sorbuju specifično (nema hemijske već samo fizičke sorpcije) ni na jednom ispitivanom uzorku zeolita. Prema tome, KNO_3 je inertni elektrolit za ispitivane sorbente. U literaturi se mogu naći različiti podaci za tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita. Tako su, na primer, Šljivić i saradnici [26] određivali tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita ležišta Vranjska Banja i zapazili da sa porastom jonske jačine rastvora KNO_3 dolazi do opadanja pH vrednosti filtrata (pH_f), što je objašnjeno specifičnom adsorpcijom katjona na površini sorbenta. Iz tog razloga, autori su odredili da pH_{pzc} prirodnog zeolita u destilovanoj vodi iznosi 7,5 i ukazali da kod zeolita i glina pH_{pzc} može značajno da varira sa mineraloškim sastavom. Chutia i saradnici [27] određivali su tačku nultog naelektrisanja prirodnog klinoptilolita, kao i organozeolita sa sadržajem HDTMA = 2SKIK polaznog zeolita u $0,1 \text{ M NaNO}_3$ i dobili da pH_{pzc} za prirodni klinoptilolit iznosi 5,2 dok je kod organozeolita pH_{pzc} 6,5. S obzirom na to da su sadržaji ODMBA upotrebljeni za modifikaciju površine zeolita \leq SKIK, a pH_{pzc} sorbenata zavisi od različitih faktora kao što su: step en kristaliniteta, odnos Si/Al, sadržaj nečistoća, temperatura, step en sorpcije H^+ i OH^- jona itd., i može biti različit za različite sorbente [26,27], nije moguće kvantitativno uporediti rezultate prikazane u ovom radu sa rezultatima objavljenim u naučnoj literaturi. Upoređivanjem vrednosti za tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita i organozeolita (slika 2) može se videti da prisutvo dugolančanog organskog katjona ODMBA na površini zeolita neznatno (u granicama eksperimentalne greške) utiče na vrednost tačke nultog naelektrisanja polaznog minerala. Dobijene pH_{pzc} vrednosti za sva tri korišćena organozeolita su iste i one se značajno ne razlikuju od pH_{pzc} polaznog zeolita. Ovo ukazuje da dobijeni organozeoliti imaju površinske funkcionalne grupe sa sličnim kiselo baznim karakteristikama kao i polazni zeolit. Dakle, ispod $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$, površine prirodnog zeolita kao i sva tri organozeolita su pozitivno naelektrisane i imaju afinitet prema negativno naelektrisanim jonima, dok su iznad ove vrednosti pH površine negativno naelektrisane što omogućava sorpciju pozitivno naelektri-

Tabela 4: Količina neorganskih katjona u filtratima u zavisnosti od dodate količine ODMBA

Table 4. Content of inorganic cations in supernatants as a function of the added amounts of ODMBA

Proizvod	Količina, mmol $\text{M}^+/100 \text{ g}$ zeolita				
	Dodato ODMBA	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Na^+	K^+	Ukupno
OZ-2	2	1.39	0.87	0.04	2.30
OZ-5	5	3.32	1.79	0.08	5.19
OZ-10	10	7.60	1.82	0.09	9.51



Slika 2. Zavisnost pH_f od pH_i za a) prirodni zeolit; b) OZ-2; c) OZ-5 i d) OZ-10.
Figure 2. pH_f versus pH_i of a) natural zeolite; b) OZ-2; c) OZ-5 and d) OZ-10.

sanih jona. Slične vrednosti za pH_{pzc} dobijene za sva tri organozeolita ukazuju da tačka nultog naelektrisanja ne zavisi od sadržaja ODMBA jona na površini zeolita.

ZAKLJUČAK

Modifikacijom prirodnog zeolita oktadecildimetil benzil amonijum (ODMBA) jonom dobijeni su organozeoliti. Određeno je da sorpcijom ODMBA jona u količinama 2, 5 i 10 mmol/100 g zeolita dolazi do jonske izmene neorganskih katjona u zeolitu jonima ODMBA. Prisustvo dugolančanog organskog katjona ODMBA na površini zeolita ne dovodi do promene tačke nultog naelektrisanja, pH_{pzc} , polaznog minerala. Ne postoji razlika u pH_{pzc} ni za jedan organozeolit u odnosu na polazni mineral, što ukazuje da dobijeni organozeoliti imaju površinske funkcionalne grupe sa sličnim kiselobaznim karakteristikama kao i polazni zeolit.

Zahvalnica

Rad je rađen u okviru projekata 19022 i 142057 koji su finsirani od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] D.W. Ming, F.A. Mumpton, Zeolites in Soils Environments, Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America, Medison, Wisconsin, USA, 1989, pp. 873–906.
- [2] Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Х. Киров, Л.Д.Филизова, Природные Цеолиты, Химия, Москва, 1985, стр. 41–46.
- [3] А.А. Годовиков, Минералогия, Москва, Недра. 1983, стр. 428–454.
- [4] G. Gottardi, E. Galli, Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985, pp. 1–34.

- [5] K.I. Patrylak, F.M. Bobonych, Yu.G. Voloshyna, M.M. Levchuk, V.M. Solomakha, L.K. Patrylak, I.A. Manza, O.M. Taranookha, *Catal. Today* **65** (2001) 129–135.
- [6] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *J. Colloid Interface Sci.* **280** (2004) 309–314.
- [7] P. Castaldi, L. Santona, S. Enzo, P. Melis, *J. Hazard. Mater.* **156** (2008) 428–434.
- [8] J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, *Water Res.* **38** (2004) 1893–1899.
- [9] A. Weiss, *Appl. Clay Sci.* **4** (1989) 193–209.
- [10] A. Ōya, F. Ohashi, *Appl. Clay Sci.* **6** (1992) 311–318.
- [11] A. Ōya, N. Kimura, F. Ohashi, *Appl. Clay Sci.* **8** (1992) 365–371.
- [12] A. Rivera, T. Farias, *Micropor. Mesop. Mater.* **80** (2005) 337–346.
- [13] E.J. Sullivan, D.B. Hunter, R.S. Bowman, *Clays Clay Miner.* **45** (1997) 42–53.
- [14] Z. Li, R.S. Bowman, *Environ. Sci. Tech.* **32** (1998) 2278–2282.
- [15] A. Huwiga, S. Freimund, O. Käppelib, H. Dutlerb, *Toxicol. Lett.* **122** (2001) 179–188.
- [16] N. Fiol, I. Villaescusa, *Environ. Chem. Lett.* **7** (2009) 79–84.
- [17] J.J. Gulicovski, Lj.S. Čerović, S.K. Milonjić, *Mater. Manuf. Process.* **23** (2008) 615–619.
- [18] A. Dakovic, M. Tomasevic-Canovic, V. Dondur, D. Stojic, G. Rottinghaus, in: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrina (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Proceedings of the 13th International Conference, Montpellier, France, 8–13 July 2001, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 5276–5283.
- [19] D. Ming, J.B. Dixon, *Clays Clay Miner.* **35** (1987) 463–468.
- [20] P.T. Hang, G.W. Brindly, *Clays Clay Miner.* **18** (1979) 203–212.
- [21] R. I. Yousef, B. El-Eswed, *Colloids Surf. A* **334** (2009) 92–99.
- [22] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, V. Dondur, G.E. Rottinghaus, V. Medaković, S. Zarić, *Colloids Surf., B* (2005) 20–25.
- [23] M. Tomašević-Čanović, A. Daković, G. Rottinghaus, S. Matijašević, M. Đuričić, *Micropor. Mesop. Mater.* **61** (2003) 173–180.
- [24] S.K. Milonjić, A. Ruvarac, M. Šušić, *Thermochim. Acta* **11** (1975) 261–266.
- [25] G.M. Haggerty, R.S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 452–458.
- [26] M. Šljivić, I. Smičklas, S. Pejanović, I. Plečaš, *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 33–40.
- [27] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 204–211.

SUMMARY

INFLUENCE OF ORGANIC CATIONS SORPTION ON THE POINT OF ZERO CHARGE OF NATURAL ZEOLITE

Milan M. Kragović¹, Aleksandra S. Daković¹, Sonja Z Milićević¹, Živko T. Sekulić¹, Slobodan K. Milonjić²

¹Institute for Technology of Nuclear and Other Raw Materials, Franše d'Eperea 86, 11000 Belgrade, Serbia

²Institute for Nuclear Sciences Vinča, P.O. Box 522, 11000 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

In this paper, the results of the surface modification of natural zeolite with different amounts (2, 5 and 10 mmol M⁺/100 g) of octadecyldimethylbenzyl ammonium ions (ODMBA) are presented. The obtained organozeolites were denoted as OZ-2, OZ-5 and OZ-10. The degree of ion exchange was followed by determination of amounts of inorganic cations released from zeolite. Results confirmed that reaction between ODMBA and starting zeolite has occurred *via* ion exchange mechanism. The obtained value for point of zero charge, pH_{pzc}, of natural zeolite was 6.8±0.1, while for OZ-2, OZ-5 and OZ-10 pH_{pzc} was 7.0±0.1. Below the pH_{pzc}, the surfaces of materials are positive while at pH values higher than pH_{pzc} their surfaces are negative. Compared to the pH_{pzc} of natural zeolite, no significant differences in pH_{pzc} was observed for all three organozeolites indicating that obtained products have similar functional groups with similar acid and basic characteristics as starting zeolite. The pH_{pzc} was not dependent on the amount of ODMBA ions at the zeolitic surface and the value of pH_{pzc} for all investigated sorbents is the same for all three electrolyte concentrations indicating that the pH_{pzc} of each material is independent of the ionic strength of KNO₃.

Ključne reči: Zeolit • Organozeolit • Oktadecildimetilbenzil amonijum-jon • Tačka nultog nalelektrisanja
Key words: Zeolite • Organozeolite • Octadecyldimethylbenzyl ammonium-ion • Point of zero charge