

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jovana M. Perendija

**UKLANJANJE TOKSIČNIH JONA IZ
VODENIH RASTVORA PRIMENOM
ADSORBENATA NA BAZI MODIFIKOVANE
CELULOZE**

Doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jovana M. Perendija

**REMOVAL OF TOXIC IONS FROM
AQUEOUS SOLUTIONS USING MODIFIED
CELLULOSE-BASED ADSORBENTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentor: Dr Antonije Onjia, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član komisije: Dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član komisije: Dr Nevena Prlainović, docent
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Član komisije: Dr Aleksandra Nastasović, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju

Član komisije: Dr Zlate Veličković, vanredni profesor
Univerziteta odbrane, Vojna akademija

Datum odbrane: _____ godine.

ZAHVALNICA

Mentoru dr Antoniju Onjii, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem se na ukazanom poverenju, korisnim savetima, podršci i profesionalnom zalaganju tokom izrade ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Aleksandru Marinkoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, za smernice u naučnoistraživačkom radu, pruženo znanje, ukazano poverenje, dugogodišnju veliku pomoć, brojne stručne savete i trud tokom celokupne pripreme i realizacije ove doktorske disertacije.

Zahvalnost dugujem dr Zlateu Veličkoviću, vanrednom profesoru Vojne akademije, na velikoj pomoći pri obradi i analizi rezultata, kao i koleginicama dr Neveni Prlainović, docentu Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Aleksandri Nastasović, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju na saradnji, zalaganju i praktičnim stručnim savetima.

Dragim kolegama iz laboratorija Centra za ekologiju i tehnoekonomiku (CETE) Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu i sa Katedre za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem se na nesebičnoj podršci, pomoći i prijateljskim savetima. Zahvaljujem se svim saradnicima koji su na neki način doprineli izradi ove doktorske disertacije.

Neizmerno hvala mom suprugu za pruženu ljubav, podsticaj i razumevanje.

Beskrajno hvala mojim dragim roditeljima i sestri za nesebičnu ljubav, veru, razumevanje i snagu koju su mi pružili.

*„Znanje je blago koje svog vlasnika svuda prati“
(kineska poslovice)*

UKLANJANJE TOKSIČNIH JONA IZ VODENIH RASTVORA PRIMENOM
ADSORBENATA NA BAZI MODIFIKOVANE CELULOZE
SAŽETAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je modifikacija celuloznih materijala kao adsorbenata za efikasno uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora. Modifikacija površine celuloze i prisustvo funkcionalnih grupa sa višim nivoom afiniteta prema toksičnim jonima veoma su važni za unapređenje adsorpcionih svojstava. U okviru ovog rada dobijena su dva različita tipa adsorbenta na bazi celuloze koji su odgovarajućim tehnikama formirani u obliku membrane. Prvi tip membrana je na bazi celuloze modifikovane magnetitom, dok su drugi tip bio-membrane na bazi modifikovane celuloze, lignina i taninske kiseline. U prvom slučaju, primenjena je optimizovana metoda za izradu magnetit (MG) modifikovane celulozne membrane (Cell-MG hibridne membrane) na bazi amino silanom funkcionalizovanog otpadnog celuloznog vlakna (Cell-NH₂) i dijatomejske zemlje (D-APTES), kao i Cell-NH₂ modifikovane dianhidridom dietilentriamin-pentasilirćetne kiseline (Cell-DTPA). Drugi tip membrane dobijen je na osnovu dve optimizovane metode, zasnovane na reaktivnosti između amino grupa celuloznih vlakana (Cell), modifikovanih u prvom koraku sa 3-(karbometoksi) propionil-hloridom (CPC) i dietilentriaminom u drugom koraku (Cell-DETA), sa epoksi grupama Cell vlakana modifikovanih 3-glicidoksi propiltrimetoksi silanom (Cell-Glymo) i lignina modifikovanog epihlorohidrinom (EL). Taninska kiselina korišćena je kao dodatni umreživač. Dobijene bioobnovljive membrane označene su kao Cell-EL i Cell-EL-TA. Celulozna vlakna, funkcionalizovani materijali i membrane okarakterisani su određivanjem mehaničkih svojstava, termogravimetrijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom, Ramanovom spektroskopijom, rendgenskom difrakcionom analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa emisijom polja i softverskom analizom slike. Određena je poroznost membrane i veličina pora, ravnotežni stepen bubrenja, tačka nultog naelektrisanja (pHpzc), sadržaj amino grupa, kiselinski i epoksidni broj. Metoda odzivnih površina primenjena je kako bi se racionalizovao broj eksperimenata povezanih sa sintezama Cell-MG hibrid, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana. Ista metoda primenjena je za optimizaciju eksperimenata povezanih sa adsorpcijom teških metala u protočnom sistemu upotrebom Cell-MG hibrid membrane. Uticaj pH vrednosti, kontaktnog vremena, temperature, doze adsorbenta i početne koncentracije zagađujućih supstanci na adsorpciju i kinetiku proučen je u šaržnom, dok je uticaj početne koncentracije i brzine protoka proučen u protočnom sistemu. Izračunati maksimalni adsorpcioni kapacitet Cell-MG hibrid membrane u uklanjanju nikla, olova, hroma(VI) i arsena(V) primenom Lengmirovog modela iznosio je 88,2, 100,7, 95,8 i 78,2 mg·g⁻¹. Primenom Lengmirovog modela izračunate su sledeće vrednosti kapaciteta: 53,9, 99,9, 97,8 i 63,5, 115,8, 127,5 mg·g⁻¹ za nikl, olovo i hrom(VI), redom, koristeći Cell-EL, odnosno Cell-EL-TA. Termodinamički adsorpcioni parametri za Cell-MG hibrid, Cell-EL i Cell-EL-TA membrane ukazali su na spontane i endotermne procese. Kinetika adsorpcije najbolje se može opisati modelom pseudo-drugog reda, dok rezultati dobijeni primenom Veber-Morisovog modela ukazuju da unutarčestična difuzija kontroliše ukupnu brzinu procesa adsorpcije. Velika pažnja posvećena je unapređenju efikasnosti regeneracije sa ciljem povećanja perioda eksploatacije, pa je stoga izvršena optimizacija regeneracije membrana u odnosu na parametre desorpcije kao što su tip regeneratora, koncentracija i vreme rada. Osim moguće višestruke upotrebe membrana u adsorpciono-desorpcionim ciklusima, da bi otpadna voda iz ciklusa adsorpcije/desorpcije dostigla fizičko-hemijska svojstva koja odgovaraju propisanim vrednostima, primenjen je tretman efluenta precipitacijom. Razvoj efikasne tehnologije regeneracije obezbedio je adsorbent visokih kapaciteta, primenjiv u procesima prečišćavanja voda. Eksperiment određivanja toksičnih karakteristika adsorbenta (Cell-EL i Cell-EL-TA) nakon korišćenja (TCLP test) izveden je sa ciljem potvrde validnosti upotrebe

membrana u adsorpciono-desorpcionim ciklusima i njihovog sigurnog odlaganja na deponije. Rezultati TCLP testa kao glavni kriterijumi za manipulaciju membranom i za njenu moguću primenu u uklanjanju toksičnih zagađujućih supstanci, dokazali su na osnovu utvrđenog sadržaja metala u membranama, da se istrošeni adsorbent može sigurno odložiti kao ekološki prihvatljiv materijal. Na ovaj način su rešena glavna pitanja odlaganja iskorišćenih membrana, usled biorazgradivosti upotrebljene membrane, efikasnosti desorpcije i razvoja tehnologije za tretman efluenta uz bezbedno odlaganje zaostalih nusproizvoda. Kako bi se opisala veza između performansi adsorpcije i doprinosa nespecifičnih i specifičnih interakcija između adsorbata i Cell-MG hibrid membrane, ispitan je kapacitet uklanjanja četiri boje, pri čemu su dobijeni rezultati detaljno analizirani primenom teorije funkcionala gustine (DFT) zajedno sa proračunima molekuskog elektrostatičkog potencijala i polja molekulskih interakcija. Značajan doprinos disertaciji ostvaren je poluempirijskim kvantno-hemijskim proračunima koji su pomogli u analizi nespecifičnih i specifičnih interakcija između Cell-EL i Cell-EL-TA adsorbenta i adsorbata i njihovom doprinosu ukupnom mehanizmu vezivanja. Adsorpciona studija u protočnom sistemu sprovedena je da bi se razmotrila moguća primena Cell-MG, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana u kontinuiranim procesima prečišćavanja voda. Za predviđanje dinamičkog ponašanja membrana u koloni, primenjeni su Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov, Klarkov i Modifikovani model doza-odziv. Podaci dobijeni upotrebom primenjenih modela pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima za sve proučavane parametre procesa, ukazujući na to da su modeli bili pogodni za dizajn kolone sa fiksnim slojem upotrebom Cell-MG hibrid, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana. Predstavljeni rezultati pokazali su primetan adsorpcioni učinak ovih membrana u protočnom sistemu sa visokim potencijalom u prečišćavanju voda. U cilju procene performansi dobijene membrane su testirane u šaržnom sistemu korišćenjem model vode napravljene prema podacima nađenim za rudničke otpadne vode. Pokazalo se da dobijene membrane nemaju visoku selektivnost, ali da poseduju visoku efikasnost u uklanjanju katjona i oksianjona iz otpadnih voda. Dobijeni rezultati na laboratorijskom nivou potvrdili su njihovu potencijalnu primenljivost u procesu prečišćavanja otpadnih voda sa visokom koncentracijom zagađujućih supstanci. Poređenjem efikasnosti procesa adsorpcije i maksimalnih adsorpcionih kapaciteta adsorbenata na bazi modifikovane celuloze sa rezultatima objavljenim u literaturi, pokazano je da dobijene membrane imaju unapređenu sposobnost adsorpcije.

Ključne reči: celulozna membrana, magnetit, lignin, taninska kiselina, šaržna i protočna adsorpcija, toksični joni, poluempirijski proračuni, održivi razvoj.

Naučna oblast: Hemijske nauke

Uža naučna oblast: Analitička hemija

UDK:

REMOVAL OF TOXIC IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING MODIFIED
CELLULOSE-BASED ADSORBENTS
ABSTRACT

The research subject of this doctoral dissertation is the modification of cellulose materials as adsorbents for efficient removal of toxic ions from aqueous solutions. Modification of the cellulose surface and the presence of functional groups with a higher level of affinity for toxic ions, are very important for improving the adsorption properties. Within this work, two different types of cellulose-based adsorbents were produced in the form of a membrane by appropriate techniques. The first type of membrane is based on magnetite modified cellulose, while the second type of bio-membrane is based on modified cellulose, with the addition of lignin and tannic acid. An optimized method for the production of magnetite (MG) modified cellulose membrane (Cell-MG hybrid membrane), based on amino-silane functionalized waste cellulose fiber (Cell-NH₂) and diatomaceous earth (D-APTES) was applied, as well as Cell-NH₂ modified with diethylenetriaminepentaacetic acid dianhydride (Cell-DTPA). The second type of membrane was obtained by two optimized methods, based on reactivity between amino groups of cellulose fibers (Cell), modified in the first step with 3-(carbomethoxy)propionyl chloride (CPC) and diethylenetriamine in the second step (Cell-DETA), with epoxy groups of Cell fibres modified with 3-glycidoxypropyltrimethoxy-silane (Cell-Glymo) and epichlorohydrin (EL) modified lignin. Tannic acid was used as an additional crosslinker. The obtained biodegradable membranes were marked as Cell-EL and Cell-EL-TA. Cellulose fibers, functionalized materials and membranes were characterized using determination of mechanical properties, Thermogravimetric analysis, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Raman spectroscopy, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, and with Image analysis software. The membrane porosity and pore size, the equilibrium-swelling ratio, the point of zero charge (pHpzc), the content of amino groups, acid and epoxy number were determined. The Response Surface Method (RSM) was applied to rationalize the number of experiments related to the synthesis of Cell-MG hybrid, Cell-EL, and Cell-EL-TA membranes. The same method was applied to optimize heavy metal adsorption experiments in a flow system using a Cell-MG hybrid membrane. The influence of pH, contact time, temperature, adsorbent dose and initial concentration of pollutants on adsorption and kinetics was studied in a batch, while the influence of initial concentration and the flow rate was studied in a flow system. The calculated maximum adsorption capacity of the Cell-MG hybrid membrane in the removal of nickel, lead, chromium(VI) and arsenic(V) using the Langmuir model was 88.2, 100.7, 95.8 and 78.2 mg·g⁻¹. Using the Langmuir model, the following capacity values were calculated: 53.9, 99.9, 97.8 and 63.5, 115.8, 127.5 mg·g⁻¹ for nickel, lead and chromium (VI), using Cell-EL and Cell-EL-TA, respectively. Thermodynamic adsorption parameters for Cell-MG hybrid, Cell-EL and Cell-EL-TA membranes indicated spontaneous and endothermic processes. The adsorption kinetics can best be described by a pseudo-second order model, while the results obtained using the Weber-Morris model indicate an intra-particle diffusion as a rate-limiting step. Great attention was paid to improving the regeneration efficiency in order to increase the period of exploitation, and therefore the optimization of membrane regeneration was performed concerning desorption parameters such as regenerator type, concentration and operating time. In addition, to achieve satisfactory reusability of membranes, wastewater from the adsorption/desorption cycle need to reach physicochemical properties corresponding to the prescribed values, hence the effluent treatment by precipitation was applied. The development of efficient regeneration technology has provided a high-capacity adsorbent, applicable in water purification processes. An experiment to determine the toxic properties of the adsorbent (Cell-EL and Cell-EL-TA) after use (TCLP test) was performed to confirm the validity of the membranes used in the adsorption-desorption cycles. The results of the TCLP test, as the main

criteria for membrane manipulation and its possible application in the removal of toxic pollutants, based on the determined metal content in the membranes, proved the spent adsorbent can be safely disposed of as environmentally friendly material. Thus, the main issues of biodegradability of the used membrane, efficiency of desorption and development of technology for effluent treatment with safe disposal of residual by-products are solved. To describe the relationship between adsorption performance and the contribution of nonspecific and specific interactions between adsorbate and Cell-MG hybrid membrane, the four-colour removal capacity was examined, along with Density-functional theory (DFT) and calculations of molecular electrostatic potential and molecular interaction fields. A significant contribution to the dissertation was made by semi-empirical quantum-chemical calculations helped in the analysis of nonspecific and specific interactions between Cell-EL and Cell-EL-TA adsorbent and adsorbate and their contribution to the overall binding mechanism. An adsorption study in the flow system was conducted to consider the possible application of Cell-MG, Cell-EL and Cell-EL-TA membranes in a continuous water purification processes. To predict the dynamic behaviour of the membranes in the column, Bohart-Adams, Jun-Nelson, Clark and a Modified dose-response model were applied. The data obtained using the applied models show good agreement with the experimental results for all studied process parameters, indicating that the models were suitable for the design of a fixed-bed column using Cell-MG hybrid, Cell-EL and Cell-EL-TA membranes. The presented results showed a noticeable adsorption effect of these membranes in a flow system with a high application potential in water purification. Additionally, to evaluate the performance, the obtained membranes were tested in a batch system using model water made according to data found for real mining wastewater. It was shown that the produced membranes do not have high selectivity, but they have high efficiency in removing cations and oxyanions from wastewater. The obtained results at the laboratory level confirmed membrane potential applicability in the process of wastewater treatment, with a high concentration of pollutants. Comparison of the efficiency of the adsorption processes and the maximum adsorption capacities of the adsorbents based on modified cellulose with the results published in the literature, showed improved adsorption capacity of the produced membranes.

Key words: cellulose membrane, magnetite, lignin, tannic acid, batch and flow adsorption, toxic ions, semi-empirical calculations, sustainable development.

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical chemistry

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1 Prisustvo toksičnih jona u vodenoj sredini i posledice po ljudsko zdravlje.....	4
2.2 Konvencionalni postupci uklanjanja toksičnih jona iz vodenih rastvora.....	6
2.2.1 Hemijsko taloženje.....	6
2.2.2 Jonska izmena	6
2.2.3 Koagulacija i flokulacija	7
2.2.4 Membranska filtracija	7
2.2.5 Elektrohemijsko taloženje.....	8
2.2.6 Adsorpcija.....	8
2.3 Adsorbenti za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora.....	9
2.4 Celuloza kao adsorbent za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora	9
2.4.1 Struktura i morfologija celuloze	12
2.5 Aditivi za modifikaciju svojstava adsorbenata na bazi celuloze.....	15
2.5.1 Lignin.....	15
2.5.2 Taninska kiselina.....	16
2.5.3 Dijatomejska zemlja (dijatomit).....	17
2.5.4 Oksidi gvožđa	17
2.6 Modifikacije adsorbenata na bazi celuloze	20
2.6.1 Kopolimerizacija kalemljenjem	21
2.6.2 Metode direktne hemijske modifikacije celuloze	21
2.6.3 Metode dobijanja magnetnih adsorbenata.....	24
2.6.4. Hibridni adsorbenti na bazi celuloze.....	24
3. EKSPERIMENTALNI DEO	26
3.1 Materijali i reagensi	26
3.2 Postupci pripreme, modifikacije celuloznih vlakana i dobijanja membrana	27
3.2.1 Sinteza dianhidrida dietilentriamin-penta sirćetne kiseline (DTPA dianhidrid)	27
3.2.2 Predtretman celuloznih vlakana (Cell).....	27
3.2.3 Amino-funkcionalizacija celuloznih vlakana i dijatomejske zemlje.....	28
3.2.4 Priprema Cell-DTPA vlakana	28
3.2.5 Optimizacija dobijanja Cell-MG hibridne membrane primenom metode odzivnih površina (RSM)	28
3.2.6 Priprema Cell-COOH membrane.....	30
3.2.7 Trostepeni postupak pripreme Cell-MG hibridne membrane	30
3.2.8 Predtretman otpadnog celuloznog papira (Cell)	32

3.2.9	Tretman aktiviranih Cell vlakana sa LiCl/DMSO	32
3.2.10	Epoksidacija lignina (EL)	32
3.2.11	Funkcionalizacija predtretiranog otpadnog celuloznog papira (Cell-DETA)	32
3.2.12	Silanizacija otpadnog celuloznog papira (Cell-Glymo)	33
3.2.13	Optimizacija dobijanja Cell-EL i Cell-EL-TA membrana primenom metode odzivnih površina (RSM).....	33
3.2.14	Priprema Cell-EL i Cell-EL-TA membrane.....	34
3.3	Karakterizacija adsorbenata	36
3.3.1	Određivanje mehaničkih svojstava	36
3.3.2	Termogravimetrijska analiza (TGA).....	36
3.3.3	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	36
3.3.4	Raman spektroskopija	36
3.3.5	Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	36
3.3.6	Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom polja (FE-SEM)	36
3.3.7	Softverska analiza slike.....	36
3.3.8	Određivanje poroznosti membrane i veličine pora	37
3.3.9	Ravnotežni stepen bubrenja	37
3.3.10	Tačka nultog naelektrisanja pH _{pzc}	38
3.3.11	Određivanje sadržaja amino grupa i kiselinskog broja (KB)	38
3.3.12	Određivanje epoksidnog broja	38
3.4	Adsorpcioni eksperimenti u šaržnom sistemu.....	38
3.4.1	Modeli adsorpcionih izoterma	39
3.4.2	Kinetičko modelovanje u šaržnom adsorpcionom sistemu	40
3.4.3	Termodinamički parametri adsorpcije	42
3.5	Regeneracija adsorbenta	42
3.5.1	Precipitacija nikla, olova i hroma(VI) iz desorpcionog rastvora	42
3.6	Model monoslojne adsorpcije i mehanizam adsorpcije	43
3.7	Ispitivanje performansi membrane.....	43
3.8	Molekulsko modelovanje.....	44
3.9	Analiza adsorpcionog procesa u protočnom sistemu	44
3.10	Uklanjanje toksičnih jona iz otpadnih voda adsorbentima na bazi celuloze.....	47
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	48
4.1	Dizajn adsorpcionih performansi primenom metode odzivnih površina	48
4.2	Fizičko- hemijska karakterizacija adsorbenta.....	53
4.2.1	Mehanička svojstva.....	53
4.2.2	Termogravimetrijska analiza (TGA).....	56
4.2.3	Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	57
4.2.4	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	57

4.2.5 Raman spektroskopija	60
4.2.6 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom polja (FE-SEM)	62
4.3 Analiza adsorpcionog procesa u šaržnom sistemu	65
4.3.1 Uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost adsorpcije	65
4.3.2 Adsorpcione izoterme	67
4.3.3 Termodinamički parametri adsorpcije	73
4.3.4 Kinetika adsorpcije	74
4.4 Desorpcija	78
4.4.1 Tretman efluenta precipitacijom	81
4.4.2 Određivanje toksičnih karakteristika adsorbenta nakon korišćenja (TCLP test)	83
4.5 Modeli i mehanizmi adsorpcije na modifikovanim celuloznim adsorbentima	84
4.5.1 Monoslojna adsorpcija i interakcije na Cell-MG hibrid adsorbentu	84
4.5.2 Specifične interakcije između boja i Cell-MG hibridnog adsorbenta	87
4.5.3 Poluempirijska analiza interakcija na Cell-EL i Cell-EL-TA membranama	90
4.6 Analiza adsorpcionog procesa u protočnom sistemu	97
4.7 Uklanjanje toksičnih jona iz otpadnih voda adsorbentima na bazi celuloze	103
4.8 Komparativna analiza adsorbenata na bazi modifikovane celuloze i sličnih adsorbenata	105
5. ZAKLJUČAK	108
6. LITERATURA	111
Biografija	122
Izjava o autorstvu	124
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	125
Izjava o korišćenju	126

1. UVOD

Prisustvo zagađujućih materija u vodi jedan je od najznačajnijih problema sa kojim se čovečanstvo suočava tokom proteklih decenija. Zagađenje vode uglavnom uzrokuju organske zagađujuće supstance i joni teških metala¹. To je razlog za brojne promene u kvalitetu vode, usled čega dolazi do odumiranja vodenog živog sveta. Joni teških metala smatraju se grupom stabilnih, visoko toksičnih zagađujućih supstanci, koje nisu biorazgrađive, pa stoga imaju tendenciju akumulacije u živim organizmima. Kada njihova koncentracija pređe dozvoljenu granicu u životnoj sredini, to može predstavljati ozbiljnu pretnju po ljudsko zdravlje². Kao posledice se javljaju neurološka oštećenja, bubrežne i gastrointestinalne bolesti, kao i generalizovani karcinomi bez metastaza³.

Pomenuti toksični joni prisutni su u otpadnim vodama različitih industrija, a trend povećanja zagađenja vode usled industrijskih aktivnosti doveo je do potrebe za uklanjanjem teških metala kao jednog od glavnih izvora kontaminacije. Postoji primarna potreba za uklanjanjem takvih zagađujućih supstanci na izvoru, prečišćavanjem otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u životnu sredinu. Međutim, mogućnost realizacije zahteva ekonomične i održive metode efikasnog prečišćavanja otpadnih voda. Iako se uklanjanje teških metala iz otpadnih voda može postići direktnim i konvencionalnim postupcima prečišćavanja, takve metode mogu se pokazati skupim i nepraktičnim. Zbog toga je potrebna primena jeftinije i efikasnije tehnologije⁴. Među dostupnim tretmanima uklanjanja, adsorpcija se izdvojila, jer pruža fleksibilnost i jednostavnost u radu. Važne prednosti adsorpcije u odnosu na konvencionalne metode su: visoka efikasnost, niska cena regeneracije adsorbenta i mogućnost obnavljanja metala, uz postizanje dobre reverzibilnosti i selektivnosti procesa. Mnoga istraživanja su sprovedena sa ciljem pronalaženja i poboljšanja materijala koji mogu smanjiti koncentraciju teških metala u vodi na minimum⁴⁻⁶. Ideja je dobiti adsorbent koji je istovremeno lako dostupan i sa visokim kapacitetom vezivanja⁷.

U novijoj praksi adsorpcija se najčešće bazira na upotrebi prirodno dostupnih materijala i nanočestica koje zahvaljujući razvijenoj specifičnoj površini, poroznosti i velikom broju funkcionalnih grupa doprinose ostvarivanju značajnih adsorpcionih kapaciteta pri uklanjanju toksičnih jona iz vodenih rastvora. Poslednjih godina značajan obim istraživanja posvećen je procesima biosorpcije primenom adsorbentata prirodnog porekla. Među adsorbentima ove grupe izuzetno su atraktivni polimeri poput celuloze i lignina, koji su ekološki prihvatljivi i ekonomični. Dobijaju se iz obnovljivih izvora zbog čega poseduju značajan potencijal za primenu u procesima adsorpcije i prečišćavanju otpadnih voda, a prepoznati su i kao perspektivna alternativa konvencionalnim metodama za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora. Ovi materijali mogu posedovati povoljne adsorpcione karakteristike, jeftini su i često se javljaju kao otpadni materijal. Kako bi se povećao kapacitet adsorpcije, često se podvrgavaju različitim hemijskim modifikacijama.

Kao materijal celuloza je izuzetno poželjna sirovina zahvaljujući biorazgrađivosti, obnovljivosti i biokompatibilnosti. Kao prirodni polimerni adsorbent, celuloza ima nisku sposobnost zadržavanja metala, jer ne stvara stabilne komplekse. Stoga je potrebno izvršiti modifikaciju površine celuloze, kako bi se poboljšala efikasnost adsorpcije i fizička stabilnost prirodne celuloze^{8,9}. Molekuli celuloze sadrže veliki broj aktivnih hidroksilnih grupa koje se lako mogu modifikovati. Hemijska modifikacija hidroksilnih grupa celuloze omogućava poboljšanje adsorpcionog kapaciteta materijala, što celulozu čini idealnom podlogom za površinske modifikacije¹⁰. Uobičajene hemijske modifikacije površine celuloze ostvaruju se direktnim građenjem kovalentnih veza između molekula definisane strukture i funkcionalnosti, sa hidroksilnim grupama na površini celuloze. Uvođenje karboksilnih i terminalnih amino grupa pruža efikasan način za taloženje oksida gvožđa^{6,11}.

Metalni oksidi uključujući okside gvožđa, ekonomični su adsorbenti za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda zbog velike površine, male veličine čestica, magnetizma, velikog kapaciteta i selektivnosti¹². Međutim, metalni oksidi su skloni aglomeraciji, što značajno smanjuje njihov kapacitet i selektivnost. Stoga, dizajn hibridnih materijala dobijenih impregnacijom poroznih nosača magnetitom (MG) omogućava očuvanje važnih svojstava oksida gvožđa⁹.

Lignin je prirodni polimer čija trodimenzionalna struktura uključuje različite funkcionalne grupe kao što su hidroksilne, metoksi, karboksilne, aldehidne i fenole, a koje su veoma značajne za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Adsorpcioni materijali koji sadrže lignin imaju prednost u odnosu na sintetičke, jer se lako dobijaju i preusmeravaju iz industrijskog otpada, ekološki su prihvatljivi i isplativi¹³. Upotreba lignina kao samostalnog ili sastavnog dela složenog adsorbenta za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda je ekonomski opravdan i efikasan pristup. Naučnici promovišu korišćenje lignina za uklanjanje teških metala jer sadrži karboksilne i fenolne jedinice, koje pokazuju viši nivo afiniteta prema teškim metalima¹⁴. Modifikacije načinjene na strukturi lignina dalje jačaju njegov afinitet što rezultuje poboljšanom mešljivošću sa drugim polimernim matricama, pri čemu se mogu dobiti kompoziti unapređenih performansi.

Tanini kao jedan od najznačajnijih izvora prirodnih aromatičnih biomolekula mogu biti od velike koristi za poboljšanje sastava i performansi adsorbenata na biološkoj osnovi, uvođenjem taninske kiseline koja predstavlja komercijalnu formu tanina. Prirodni polifenol, taninska kiselina poseduje različite hidroksibenzenske grupe u svojoj strukturi, stoga može formirati helate sa metalima čime doprinosi inovativnim biomaterijalima. Kako bi se optimalno iskoristila neophodna je njena imobilizacija na matricama koje nisu rastvorljive u vodi.

Navedene činjenice govore u prilog ovoj disertaciji u kojoj je prepoznat značaj kombinovanja i razvoja novih potencijalnih biosorbenata u bliskoj budućnosti, čijom sinergijom se ostvaruje veći adsorpcioni kapacitet i veća mogućnost ponovne upotrebe.

Predmet rada ove doktorske disertacije obuhvatio je optimizaciju primenjenih metoda hemijskih modifikacija celuloznih materijala, čija je efikasnost ispitana u procesima uklanjanja toksičnih jona (olova, nikla, hroma(VI) i As(V)), u šaržnom i protočnom sistemu, iz vodenih rastvora. Hemijske modifikacije hidroksilnih grupa celuloze omogućile su poboljšanje adsorpcionog kapaciteta materijala. Primenom različitih metoda modifikacije i kombinovanja celuloze sa drugim materijalima dobijeni su novi, unapređeni adsorbenti. Usled ograničenih mogućnosti upotrebe modifikovane celuloze u obliku vlakana u realnim procesima adsorpcije, odgovarajućim tehnikama formirani su adsorbenti u obliku membrane.

Prvi tip membrana je napravljen na bazi celuloze modifikovane magnetitom, dok su drugi tip bio-membrane na bazi modifikovane celuloze, lignina i taninske kiseline.

Prvenstveno, cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je bio razviti isplativ, magnetitom modifikovani umreženi adsorbent/celuloznu membranu koja će se koristiti za uklanjanje katjona i oksianjona iz vodenih rastvora. Tehnologija dobijanja zasnovana je na reaktivnosti amino/anhidridnog sistema tokom oblikovanja membrane kalupljenjem, pri takvom molarnom odnosu da se dobije značajna količina karboksilnih grupa kao aktivnih centara za vezivanje gvožđa. Za postizanje odgovarajućeg sadržaja karboksilnih grupa primenjen je postupak optimizacije metodom odzivnih površina. Membrana dobijena na ovaj način je porozna matrica velike specifične površine, pogodna za taloženje magnetita, čime su značajno unapređene performanse adsorbenta. Postupak taloženja magnetita je takođe optimizovan sa stanovišta uticaja pH vrednosti, koncentracije prekursora gvožđa (soli gvožđa, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i dužine trajanja tretmana u odnosu na aktivnost dobijenih adsorbenata.

U toku daljih istraživanja u okviru ove disertacije, u cilju unapređenja modifikacija i primene celuloznih materijala, korišćeni su bioobnovljivi materijali na bazi modifikovane celuloze, lignina i taninske kiseline koji su dalje upotrebljeni za sintezu dve membrane, Cell-

EL i Cell-EL-TA. Zapravo, za dobijanje membrana primenjene su dve optimizovane metode bazirane na reaktivnosti između amino i epoksi grupa celuloznih vlakana (Cell) i lignina modifikovanog epihlorohidrinom (EL), uz taninsku kiselinu kao dodatni umreživač.

Priprema ovih membrana, prema optimizovanim metodama, sprovedena je uz odgovarajući molarni odnos funkcionalnih grupa koje su dizajnirane tako da obezbede brojne zaostale funkcionalnosti efikasne u uklanjanju zagađujućih supstanci. U cilju racionalizacije broja eksperimenata povezanih sa sintezom membrana primenjen je D-optimalni dizajn Metode odzivnih površina (RSM) uz korišćenje softvera Dizajn ekspert 9.0. Optimizovani planovi eksperimenata sadržali su po tri ulazne promenljive (Cell-DETA (mas.%), Cell-Glymo/EL, temperatura; TA/Cell-DETA, Cell-Glymo/EL i temperatura;), za koje je procenjeno da imaju uticaj na odziv (kvalitet membrane), a kao mera kvaliteta je uzet adsorpcioni kapacitet q_e , kod Cell-EL za Ni^{2+} i kod Cell-EL-TA za Cr(VI).

Funkcionalizovani materijali i membrane okarakterisani su određivanjem mehaničkih svojstava, termogravimetrijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom, Ramanovom spektroskopijom, rendgenskom difrakcionom analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa emisijom polja i softverskom analizom slike. Određena je poroznost membrane i veličina pora, ravnotežni stepen bubrenja, tačka nultog naelektrisanja (pHpzc), sadržaj amino grupa, kiselinski i epoksidni broj.

Za Cell-MG hibridnu membranu izvršena je procena i modeliranje performansi uklanjanja katjona i oksianjona iz vodenog rastvora i otpadnih voda u odnosu na: 1) kapacitet adsorpcije, 2) određivanje kinetičkih i aktivacionih parametara, 3) kinetičku studiju, 4) adsorpcione performanse u dinamičkom sistemu kako bi se analizirao uticaj brzine protoka (tj. vremena zadržavanja) i ulazne koncentracije na kapacitete.

Pored navedenog, ispitan je kapacitet uklanjanja četiri boje, zajedno sa teorijom funkcionala gustine i proračunima molekulskog elektrostatičkog potencijala i polja molekulskih interakcija, kako bi se opisala veza između performansi adsorpcije i doprinosa nespecifičnih i specifičnih interakcija adsorbat/adsorbent.

Ispitane su performanse adsorpcije dobijenih membrana (Cell-EL i Cell-EL-TA): 1) izvođenjem ravnotežne i kinetičke studije, 2) određivanjem termodinamičkih parametara, 3) procenom difuzionih procesa, 4) adsorpcionom studijom u koloni sa fiksnim slojem da bi se opisao proces/mehanizam adsorpcije. Određivanje mehaničkih svojstava izvršeno je za procenu primenjivosti membrana. Zbog složenosti membranske strukture i svojstava konstituenata/površine i raznolikosti adsorpcionih mehanizama, odnosno prisustva pH-zavisnih površinskih funkcionalnih grupa, primenjena su eksperimentalna i teorijska istraživanja kako bi se stekao dublji uvid u mehanizam vezivanja, odnosno specifične interakcije adsorbat/adsorbent. Primenjene su poluempirijske kvantno-hemijske metode koje su korisne za pregled efikasnosti adsorpcije i proučavanje mehanizama interakcije koji upravljaju adsorpcijom metalnih jona na adsorbentima.

Kao završni korak, uloženi su veliki napor da se razviju efikasne metode desorpcije i tretmana efluenta pre odlaganja istrošenih adsorbenata i ispuštanja prečišćene vode kako bi se dao doprinos očuvanju životne sredine.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Prisustvo toksičnih jona u vodenoj sredini i posledice po ljudsko zdravlje

Ljudsko društvo se poslednjih decenija suočava sa mnogim izazovima u oblasti životne sredine, a jedno od njih je svakako zagađenje izazvano teškim metalima. Teški metali definisani su kao grupa koja obuhvata metale i semimetale (metaloide), a koji imaju atomski broj (Z) veći od 20 i gustinu veću od $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, tj. „specifičnu težinu veću od 5“¹⁵. U literaturi se često termin „teški metali“ povezuje sa njihovim toksičnim i štetnim uticajem na žive organizme, uključujući ljude, a ovaj termin nikada nije definisan od strane nekog autoritativnog tela, kao što je na primer IUPAC¹⁶. Uticaj bilo kog teškog metala na živi organizam zavisi od raspoložive koncentracije koja deluje na ćelije. Važno je napomenuti da je određeni broj metalnih jona neophodan za metabolizam ćelija u malim koncentracijama, dok u visokim koncentracijama taj jon postaje toksičan. Ovakvi metali se nazivaju mikronutrijenti. U zavisnosti od uloge u organizmu određeni teški metali su neophodni (esencijalni) za funkcionisanje u sasvim malim koncentracijama (Mn, Fe, Cu, Zn i Ni), dok su drugi (Cd, Pb, As i Hg) veoma toksični čak i u tragovima.

Izvori teških metala u životnoj sredini mogu biti prirodnog ili antropogenog porekla. Trend rasta industrijalizacije doveo je do povećanja antropogenog udela teških metala. Kontaminacijom vodenih ekosistema nastaje nepovoljno okruženje koje štetno utiče na biljke, životinje i ljude. Prema američkoj Agenciji za zaštitu životne sredine (USEPA), 8 teških metala: olovo, hrom, arsen, cink, kadmijum, bakar, živa i nikl, navedeni su kao najrasprostranjeniji teški metali u životnoj sredini¹⁷.

Olovo ima višestruku industrijsku, poljoprivrednu i primenu u domaćinstvima. Koristi se u proizvodnji municije, olovnih baterija, metalnih proizvoda i uređaja za zaštitu od X-zraka. Poslednjih decenija izloženost olovu se značajno smanjila kao rezultat napora da se eliminiše olovo u benzinu, vodovodnim sistemima, ambalažnim limenkama za hranu i piće. Uprkos svim naporima, izloženost olovu je i dalje problem koji predstavlja ozbiljan zdravstveni rizik. Prisustvo olova u telu pogađa nekoliko organa uključujući centralni nervni sistem, jetru, bubrege, endokrini i reproduktivni sistem. Brojne studije navode olovo kao potencijalni karcinogen^{18,19}. Takođe, eksperimentalne studije se pokazale da izloženost olovu indukuje genetsko oštećenje mehanizmima inhibicije sinteze i popravke DNK²⁰.

Nikl se može smatrati esencijalnim elementom ako se posmatra u tragovima, što je povezano sa njegovom potencijalnom ulogom u proizvodnji hemoglobina i crvenih krvnih zrnaca i ekspresiji gena za regulaciju pojedinih enzima. Međutim, izloženost niklu iznad dozvoljene granice može izazvati alergije, fibrozu pluća, dermatitis i kancerogena oboljenja. Joni nikla indukuju stvaranje tumora inhibirajući aktivnost limfocita. Mogući mehanizmi su mutageneza, oštećenje hromozoma, inhibicija popravke oštećenja DNK²¹. Nikl se koristi u proizvodnji čelika, baterija, nakita. U prehrambenim proizvodima nikl se može naći u nerafinisanim žitaricama, kikiriki maslacu i hidrogenizovanim biljnim uljima.

Šestovalentni hrom [Cr(VI)] je drugo najstabilnije stanje posle trovalentnog oblika hroma [Cr(III)]. Povećana koncentracija hroma u okruženju javlja se kao posledica njegovog oslobađanja iz otpadnih voda, uglavnom metalurške, hemijske i vatrostalne industrije. Hrom koji na ovaj način dospeva u životnu sredinu, najčešće je u šestovalentnom obliku koji je označen kao toksična zagađujuća supstanca, kancerogena za ljude. Inhalacija je glavni put koji vodi ka izloženosti hromu, ali značajano je i ljudsko izlaganje hromu putem kože. Izloženost hromu dovodi do brojnih alergija, oštećenja bubrega, astme, kardioloških bolesti, hematoloških bolesti i kancera respiratornog trakta kod ljudi.

Arsen je metaloid koji se prirodno javlja u okruženju (hidrosfera, pedosfera, biosfera i atmosfera) kao rezultat oslobađanja iz arsenom obogaćenih piritnih ruda i veoma je mobilan u

životnoj sredini. Arsen se javlja u 4 oksidaciona stanja: arsenit (As^{III}), arsenat (As^{V}), arsen (As^0) i arsin ($\text{As}^{-\text{III}}$)²². Najzastupljeniji oblici u vodi su neorganski arsenit i arsenat. Neorganski trivalentni arsenit je i do 10 puta toksičniji od pentavalentnog arsenata. Toksično dejstvo arsena na ljude zavisi od doze izloženosti, učestalosti i trajanja, starosti i pola kao i od individualne osetljivosti (genetski i prehrambeni faktori). Zagađenje vode arsenom nastaje kao rezultat prirodnih geohemijskih faktora (vulkanske erupcije i erozija zemljišta) ili kao rezultat antropogenih izvora zagađenja. Arsen se koristi u proizvodnji insekticida, herbicida, fosfatnih đubriva, u elektronici, rudarstvu, zaštiti drveta, metalurgiji i medicini. Svetska Zdravstvena Organizacija je ovaj element svrstala u grupu I kancerogenih supstanci²³. Nakon dugotrajnog unosa neorganskog arsena u koncentracijama većim od $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ mogu se razviti različite vrste kožnih lezija i karcinoma (kože, pluća, bubrega). Prema smernicama Svetske zdravstvene organizacije preporučena gornja granica za arsen u vodi za piće iznosi $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Međutim, primenjujući ovu smernicu SZO, lako se dolazi do zaključka da postoji zagađenje podzemne vode u različitim delovima sveta koje dokazuje da su zemlje u razvoju izložene povećanom riziku, a podaci govore da je na ovaj način ugrožena svetska populacija koja broji više od 100 miliona ljudi²². Prehrambeni proizvodi, naročito pirinač i povrće sadrže visoke koncentracije neorganskog arsena, ako potiču iz područja sa povišenim arsenom u tlu i vodi za navodnjavanje. Ovakva hronična izloženost neorganskom arsenu dovodi do niza poremećaja u biološkim sistemima kao što su probavni, disajni, kardiovaskularni, hematopoetski, neurološki, endokrini i reproduktivni sistem, što na kraju može dovesti do kancera²².

Moguća kontaminacija vode teškim metalima potiče od različitih industrijskih otpadnih voda, kućne kanalizacije i poljoprivrednih aktivnosti, ako se ovakve vode bez prečišćavanja ispuste u recipijent. U Republici Srbiji granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih materija, među kojima i navedenih teških metala (olova, nikla, hroma i arsena), definisane su „*Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje*, (*Sl. glasnik RS*”, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016)“. Navedena uredba se odnosi na: „tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju; tehnološke i druge otpadne vode koje se neposredno ispuštaju u recipijent; vode koje se posle prečišćavanja ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent i otpadne vode koje se iz septičke i sabirne jame ispuštaju u recipijent, kao i rokovi za njihovo dostizanje“.

Joni pojedinih metala i oksianjona imaju sistemsko, toksično dejstvo na zdravlje ljudi, a njihove često veoma visoke koncentracije u vodi uglavnom su rezultat pojačanih antropogenih aktivnosti. Njihov uticaj pre svega zavisi od vrste teškog metala i njegove hemijske forme, kao i od doze. Važno je napomenuti da među mnogim faktorima, značajnu ulogu u toksiko-kinetici i toksiko-dinamici igra raspodela pojedinih jona, a pod uticajem valentnog stanja, veličine čestica, rastvorljivosti i biotransformacije²⁰. Zbog veće rastvorljivosti teških metala u vodenoj sredini lako ih apsorbuju živi organizmi, u kojima se akumuliraju, a time se dalje koncentrišu u lancu ishrane. Teški metali pokazuju trend formiranja kompleksa sa biološkim materijama, posebno sa onima koji sadrže kiseonik, azot i sumpor²⁴. Rezultati su promene u strukturi proteina, nukleinskih kiselina ili inhibicija enzima, a na taj način ispoljavaju se toksikološki i kancerogeni efekti teških metala.

Sintetičke boje su uobičajne zagađujuće supstance u otpadnim vodama poreklom iz tekstilne industrije. Hemijske vrste prisutne u otpadnim vodama tekstila su različite prirode, pa stoga predstavljaju izazov za konvencionalne metode obrade. Boje su gotovo uvek toksične, a pored toga i vidljive zagađujuće supstance, pa je njihovo uklanjanje iz otpadnih voda ekološki neophodno. Neke procene pokazuju da se približno 12% sintetičkih boja koje se koriste svake godine izgubi tokom proizvodnje i prerade i da 20-35% ovih ulaznih boja dospeva u životnu sredinu putem otpadnih voda iz tretmana zaostale industrijske vode. Boje su lako vidljive čak i u izuzetno razblaženim oblicima, a izuzev ovog estetskog problema, vrlo su stabilne, visoko

rastvorljive i ulaskom u vodna tela predstavljaju opasnost po životnu sredinu i potencijalnu pretnju po ljudsko zdravlje²⁵.

Širom sveta porast broja stanovnika, urbanizacija i ubrzana industrijalizacija, predstavljaju značajan izazov u upravljanju vodama, naročito u zemljama koje su u razvoju. Pogoršanje stanja u životnoj sredini izazvano je nedostatkom znanja o ispravnom zbrinjavanju otpadnih voda, ali i nepoštovanjem donetih regulatornih standarda¹⁷. Ispuštene otpadne vode utiču na kvalitet površinskih voda i tla, a ovakvim kontinualnim procesom bez odgovarajućeg tretmana mogu se prekoračiti dozvoljene granice zagađujućih materija koje su propisane od strane međunarodnih regulatornih agencija^{26,27}. Zagađenju teškim metalima doprinose i njihova toksikološka svojstva (postojanost metala - dug poluživot, vreme zadržavanja u tlu duže od 1000 godina, bioakumulacija). Ovaj veliki stalno rastući problem, navodi istraživače da konstantno razvijaju tehnološke procese remedijacije kako bi nivo zagađujućih materija bio u okviru regulatornih ograničenja. Neophodno je ukloniti teške metale iz otpadnih voda odgovarajućim tretmanom pre ispuštanja u životnu sredinu. Remedijacija industrijskih razmera uključuje fizičke, biološke i hemijske metode, a uprkos uspehu ovih metoda one imaju i određene nedostatke poput visokih troškova i niže efikasnosti.

2.2 Konvencionalni postupci uklanjanja toksičnih jona iz vodenih rastvora

Širok spektar metoda koristi se za uklanjanje jona metala i oksianjona iz otpadnih voda, zavisno od oblika u kome se javljaju u životnoj sredini. Veoma često se koriste hemijska precipitacija (taloženje), jonska izmena, koagulacija i flokulacija, membranska filtracija, elektrohemijsko taloženje i adsorpcija. Neki od ovih tretmana imaju i ograničenja kao što su smanjena efikasnost, visoki troškovi, osetljivi radni uslovi kao i pojava sekundarnog mulja.

2.2.1 Hemijsko taloženje

Postupak hemijskog taloženja je konvencionalna metoda za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Postupak se izvodi prevođenjem rastvorenih jona metala iz otpadne vode upotrebom hemijskih reagenasa u nerastvorna jedinjenja (hidroksidi, sulfidi i karbonati metala), koja se dalje uklanjaju procesom filtracije ili centrifugiranjem. Podešavanje pH vrednosti (pH 9-11) osnovni je parametar koji značajno poboljšava uklanjanje jona metala hemijskim taloženjem. Ovaj postupak je efikasan i često korišćen u industriji jer je relativno jednostavan i jeftin. Međutim, osnovni nedostaci hemijskog taloženja su upotreba velikih količina hemikalija za taloženje, prekomerna proizvodnja mulja koji zahteva dalji tretman i dugoročni uticaj odlaganja mulja na životnu sredinu²⁸.

2.2.2 Jonska izmena

Jonska izmena je još jedna od metoda koja se uspešno koristi u industriji za uklanjanje jona metala iz otpadne vode. Ovo je proces kod kojeg dolazi do reverzibilne hemijske reakcije, u kojoj joni iz tečne faze (rastvora) bivaju zamenjeni odgovarajućim jonima vezanim za nepokretnu čvrstu fazu (smola). Izmenjivačke smole, sintetičkog ili prirodnog porekla, u zavisnosti od funkcionalnih grupa dele se na katjonske i anjonske. Sintetičke smole se češće koriste jer su veoma efikasne u uklanjaju teških metala iz otpadnih voda. Katjonski izmenjivači su najčešće snažno kisele smole sa $-SO_3H$ grupama i slabo kisele smole sa $-COOH$ grupama²⁹. Vodonični joni (H^+) iz $-SO_3H$ ili $-COOH$ grupe smole su joni izmenjivi sa katjonima metala. Parametri koji utiču na sam proces su temperatura, pH, jonska jačina, početna koncentracija jona metala, kao i vreme kontakta. Neki od nedostataka ove metode su visoka cena kolona i nepotpuno uklanjanje jona teških metala zbog nastanka zasićenja smole,

a neophodno je uraditi i predtretman kako bi se uklonile suspendovane materije iz otpadne vode. Za procese jonske izmene mogu se koristiti i neki prirodni materijali (zeoliti, prirodni silikatni materijali) pre svega zbog niske cene i dostupnosti^{28,29}.

2.2.3 Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija mogu se koristiti za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Proces koagulacije je fizičko-hemijski proces koji se zasniva na destabilizaciji koloidnih čestica dodavanjem koagulant, što rezultuje sedimentacijom. Kao koagulant obično se koriste aluminijum sulfat i gvožđe sulfat/hlorid. Ova tehnika uključuje podešavanje pH vrednosti uz dodatak soli kao koagulant za prevazilaženje odbojnih sila između čestica. Koagulaciju prati proces flokulacije. Flokulacija je proces koji omogućava fizički kontakt destabilizovanih čestica kako bi se formirale veće flokule koje se mogu lakše ukloniti iz vode sedimentacijom ili filtracijom. Bez obzira na prednosti, koagulacija i flokulacija imaju i neka ograničenja kao što su visoki operativni troškovi usled hemijske potrošnje i povećana količina nastalog mulja koji se mora pretvoriti u stabilni proizvod da ne bi došlo do propuštanja teških metala u okolinu³⁰.

2.2.4 Membranska filtracija

Membranska filtracija je veoma bitna metoda jer se njome mogu ukloniti i joni metala i oksianjona. U zavisnosti od veličine čestica postoji više vrsta membranske filtracije, a to su ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. Razlika između ovih metoda zasniva se na veličini pora membrana kao i vrednosti pritiska koji je neophodno primeniti da bi došlo do odvajanja.

Ultrafiltracijom se odvajaju teški metali, makromolekuli i suspendovane čvrste materije iz neorganskog rastvora uz pomoć propusne membrane, na osnovu veličine pora membrane (5-20 nm) i molekulske mase jedinjenja koja se odvajaju (1000-100 000 Da).

Reverzna osmoza je proces separacije zasnovan na primeni polupropustljivih (semipermeabilnih) membrana koje omogućavaju prolazak vode uz zadržavanje teških metala. Veličina pora membrana koje se koriste se kreće od 0,1-1 nm. Kapacitet ovih membrana zavisi od materijala membrane, temperature, pritiska, pH i karakteristika začepjenja membrane. Da bi se izbeglo začepjenje membrane koristi se ultrafiltracija kao postupak prethodnog tretmana i na taj način se postiže visoka efikasnost uklanjanja teških metala³¹.

Nanofiltracija je proces koji ima jedinstvena svojstva između ultrafiltracije i reverzne osmoze. Polupropusne membrane za nanofiltraciju imaju veličinu pora oko 1 nm. Značaj ovih membrana je u njenim malim porama (omogućavaju prolazak molekula molekulske mase od 200-1000 Da) i površinskom naboju membrane koji ima odlučujuću ulogu u odbacivanju ili prolazu raznih jona i rastvorenih molekula. Prednosti nanofiltracije su slabo korišćenje energije, efikasno uklanjanje teških metala, jednostavnost rada i niži radni pritisak nego kod reverzne osmoze. Efikasnost nanofiltracije zavisi od pritiska, temperature, pH vrednosti, konfiguracije i tendencije membrane. Membrane su obično napravljene od sintetičkih polimera sa pozitivnim ili negativnim nabojem na površini što pomaže pri razdvajanju teških metala. Mehanizam razdvajanja je isključenje naboja i veličine pora membrane³¹.

2.2.5 Elektrohemijsko taloženje

U procesu elektrokoagulacije koagulant se stvara u elektrohemijskom reaktoru („in situ“) rastvaranjem jona gvožđa ili aluminijuma sa odgovarajuće elektrode usled primenjenog potencijala. Ovo je anodna faza u kojoj metalni aluminijum ili gvožđe oksidiraju. Formirani katjoni (Al^{3+} i Fe^{2+}) dalje spontano reaguju dajući hidrokside ili polihidrokside. Nastala jedinjenja imaju jak afinitet za dispergovane/rastvorene supstance kao i za suprotne jone da izazovu fenomen koagulacije/adsorpcije. Sa katode se izdvaja vodonik u obliku gasa i pomaže flokulisanim česticama da isplivaju iz vode. Joni Al^{3+} i Fe^{2+} veoma su efikasni koagulanti i flokulanti, a za tretman otpadnih voda uglavnom se koristi gvožđe. Tretman vode elektrokoagulacijom se lako izvodi, visoka je parcijalna efikasnost uklanjanja, ali zahteva velika ulaganja i veliki utrošak energije pa nije pogodan za primenu u industriji. Poslednjih decenija zbog strogih zakonskih regulativa vezanih za prečišćavanje otpadnih voda ovaj proces ponovo dobija na značaju³².

2.2.6 Adsorpcija

Adsorpcija predstavlja površinski fenomen i adsorpcijom se mogu ukloniti i organske i neorganske zagađujuće supstance. Kada rastvor koji sadrži određene zagađujuće supstance dođe u kontakt sa visoko poroznom površinom, intramolekulske sile privlačenja dovode do koncentrisanja/taloženja čvrstih molekula iz rastvora (adsorbat) na čvrstoj površini (adsorbent). Adsorpcija na čvrstoj površini može biti fizisorpcija (bazira se na slabim Van der Valsovim silama) i hemisorpcija (karakteristično je vezivanje za površinu kovalentnom vezom). Od više faktora (prirode adsorbata, prirode adsorbenta i temperature sistema) zavisi da li će u nekom slučaju preovladati fizisorpcija ili hemisorpcija. Adsorpcija se smatra veoma efikasnom metodom za kontrolu zagađenja teškim metalima koja omogućava jednostavan rad i niske troškove. Ovom metodom može se postići visoka efikasnost čak i pri uklanjanju toksičnih teških metala u tragovima, a ekološki je prihvatljiva³³.

Počev od devedesetih godina prošlog veka uklanjanje teških metala adsorpcijom upotrebom jeftinih biosorbenata dobija zamah zbog malih troškova, njihove ekološke prihvatljivosti, efikasnosti, minimalnog formiranja sekundarnog mulja i mogućnosti povrata metala. Biosorpcija se može definisati kao fizičko-hemijski proces pri čemu je sorbent biološki čvrst matriks²⁴. Naročito je poslednjih godina metodi biosorpcije posvećena ogromna pažnja pri čemu ona postaje kamen temeljac u uklanjanju teških metala i remedijaciji životne sredine²⁴.

Membranski adsorbent se dobija povezivanjem funkcionalnih grupa sa površinom i zidom pora polimernih membrana; ciljane zagađujuće supstance selektivno se adsorbuju preko funkcionalne grupe. Membranski adsorbent efikasno kombinuje filtracione performanse membrane. Kada kontaminirana voda protiče kroz membranu funkcionalna aktivna mesta vezivanja će se kombinovati sa ciljanim zagađujućim supstancama, kako bi uklonila zagađujuće supstance iz vode sa visokom stopom adsorpcije i visokim kapacitetom, zbog vrlo kratke kontaktne udaljenosti na nivou submikrona između zagađujuće supstance i aktivnog mesta vezivanja na membranskom adsorbentu³⁴.

2.3 Adsorbenti za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora

Kontinuirano pogoršanje kvaliteta voda, postojan nivo kontaminacije i potreba za očuvanjem životne sredine, navodi istraživače da ulažu ogromne napore u pronalazak efikasnih materijala za adsorpciju toksičnih jona iz voda pri čemu ispituju različite potencijalne adsorbente. Ogromne prednosti adsorpcije ogledaju se u mogućnosti korišćenja različitih jeftinih adsorbentnih materijala uključujući biosorbente, gline, aktivni ugalj, zeolite i metalne okside³⁵. Adsorpcija metala na materijal kao što je poljoprivredni otpad, složen je proces koji je pod kontrolom različitih faktora. On uključuje kompleksiranje, hemisorpciju, adsorpciju-kompleksiranje na površini i porama, mikrotaloženje, jonsku izmenu. Kada se koriste biosorbenti za adsorpciju neke funkcionalne grupe (amidne, hidroksilne, karboksilne, sulfhidrilne), vezuju jone metala iz vode. Rezultati brojnih studija o upotrebi ekološki prihvatljivih, lako dobijenih i ekonomičnih materijala dokazali su sjajne mogućnosti uklanjanja većine toksičnih jona iz vodenih rastvora. Aktivni ugalj se smatra jednim od najefikasnijih adsorbentata zbog svoje velike specifične površine i velikog kapaciteta adsorpcije. Međutim, troškovi proizvodnje su i dalje visoki zbog čega je akcenat na alternativnim adsorbentima dobijenih od prirodnih materijala čija se efikasnost može uporediti sa efikasnošću aktivnog uglja. Pored toga, kada se preferiraju alternativni adsorbenti koji su visoko efikasni za uklanjanje toksičnih jona i ekološki prihvatljivi, to može umnogome doprineti održivom okruženju i zaštiti ljudskog zdravlja. Zato, ovakvi materijali predstavljaju benefit za čistiju i bolju budućnost. Uz dostupnost i malu cenu različitih otpadnih materijala, industrijskih nusproizvoda, poljoprivrednog otpada i drugog prirodnog otpadnog materijala, jeftina tehnika adsorpcije je veoma popularna u današnje vreme. Fokus je na odabiru što jeftinijeg adsorbenta zbog visoke cene komercijalnog aktivnog uglja. Iz tog razloga istraživači se uveliko bave razvojem jeftinih adsorbentata, kao što su otpad od celuloze i papira³⁶, otpad od đubriva³⁷, šljaka od čelika³⁸, šećerna trska-bagaza³⁹. Otpad iz domaćinstva poput voćnog otpada, adsorbenti morskog porekla poput treseta⁴⁰, vodene biljke i životinje, otpad algi, crveni mulj⁴¹ i mnoštvo drugih materijala koriste se za biosorpciju. Nepoljoprivredni adsorbenti kao što je lignin takođe se koriste zbog niske cene.

2.4 Celuloza kao adsorbent za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora

Celuloza, linearni 1,4- β -glukan, prirodno je obnovljivi resurs kojeg svakodnevno u biosferi proizvode različite žive vrste, čime se osigurava godišnja proizvodnja od oko $1,5 \cdot 10^{12}$ tona⁴². To je jeftin, biorazgradiv i obnovljiv polimer koji je vlaknast, žilav i nerastvorljiv u vodi i pomaže u održavanju strukture ćelijskih zidova biljaka, oomiceta i algi. Zasluga za sistematsko proučavanje hemije celuloze pripada francuskom hemičaru Anselme Pajenu (Anselme Payen) koji ju je prvi opisao.⁴²

Komercijalni izvori celuloze uglavnom uključuju drvo ili pamuk. Celuloza se može javiti u prilično čistom obliku, na primer poreklom iz pamuka, ali se uglavnom javlja u kombinaciji sa ligninom i drugim polisaharidima u ćelijskom zidu drvenih biljaka. Pamuk ima najveći sadržaj celuloze od oko 90%, drvo znatno manje (oko 40-50%), dok vlakna kao što su konoplja, lan i ramija sadrže oko 70-80% celuloze⁴³. Alge i plašti (morske životinje) takođe sadrže celulozu u određenom procentu, a proizvode je i neki mikroorganizmi kao što je *Gluconacetobacter xylinus*⁴⁴ ili *Acetobacter xylinum*.

Celuloza i mnogi proizvodi od celuloze bezopasni su za životnu sredinu jer se jednostavnim postupkom raspadanja u prisustvu razlagača sigurno vraćaju u prirodni ciklus ugljenika. Celuloza pokazuje karakteristična svojstva kao što su hidrofilnost, potencijal kao adsorbent jer se jednostavno može hemijski modifikovati, netoksičnost, dobra mehanička svojstva, i na kraju ali ne najmanje važno, mogućnost bezbednog odlaganja nakon upotrebe⁴⁵.

Pored brojnih primena i upotrebe u sadašnjem scenariju velike količine celuloznog otpadnog materijala, poreklom iz poljoprivrednih ili industrijskih aktivnosti, često se smatraju bezvrednim⁴⁵. Jedna od mogućih upotreba ogromne količine ove biorazgradive i obnovljive sirovine, dostupne iz različitih izvora je, da može biti adsorbent u različitim oblicima (sirova ili modifikovana celuloza), za uklanjanje zagađujućih supstanci kao što su: metali, boje, fenoli i pesticidi iz vode. Prirodna celuloza može se koristiti kao adsorbent, ali je zbog njene niske adsorpcione sposobnosti preporučljivo sprovesti tretmane modifikacije. Smatra se da su kapaciteti modifikovane celuloze za uklanjanje različitih zagađujućih supstanci značajni i da su u mnogim slučajevima uporedivi sa drugim prirodnim materijalima, kao i komercijalno dostupnim jonoizmenjivačkim smolama⁴⁶. Ovaj polimer je nepresušan izvor sirovina za dobijanje biokompatibilnih i ekološki prihvatljivih proizvoda.

Adsorbenti koji sadrže celulozu u zavisnosti od porekla, mogu se svrstati u nekoliko različitih grupa. Upotreba jeftinih adsorbentata dobijenih iz poljoprivrednih materijala, kroz proces biosorpcije, posebno se ističe za uklanjanje toksičnih jona iz otpadnih voda. Obično se preferira upotreba poljoprivrednih otpadaka ili poljoprivrednih ostataka koji kao tri glavne strukturne komponente sadrže celulozu, lignin i hemicelulozu. Poznato je da makromolekuli celuloze sadrže veliki broj hidrosilnih grupa koje se mogu prevesti u specifične funkcionalne grupe raznim metodama modifikacije, tako da se danas biosorbenti na bazi derivata celuloze uveliko i uspešno koriste za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora⁴⁷.

Lignocelulozni otpadni materijali poseduju odgovarajuće karakteristike i strukturna jedinjenja za adsorpciju jona teških metala na njihovoj površini kroz interakcije sa hemijskim funkcionalnim grupama. Takvi materijali nude snažne sile privlačenja za vezivanje metala usled prisustva visokog sadržaja hidrosilnih grupa, uz druge funkcionalne grupe prisutne na njihovoj površini (amino, amido, karboksilne, estarske, alkoholne, karbonilne). Ove funkcionalne grupe vezuju jone metala, bilo zamenjujući ih jonima vodonika, adsorpcijom ili doniranjem elektronskih parova. Usled različitih laboratorijskih uslova (pH, temperature, doze adsorbenta, veličine čestica, itd.) nije lako zaključiti koji biosorbent bi bio najpogodniji za odgovarajući metalni jon. Jedan od glavnih faktora koji utiče na to da li je agroindustrijski otpad ili nusproizvod, praktičan ili ne, jeste njegova dostupnost. Na primer, bagaza od šećerne trske, poljoprivredni otpad iz industrije šećera, opsežno je proučavana zbog svoje niske cene i velike dostupnosti širom sveta. Ovaj biosorbent je pokazao visok potencijal vezivanja teških metala tokom prečišćavanja otpadnih voda^{48,49}. Kapacitet biosorpcije bagaze mogao bi se primetno poboljšati uvođenjem karboksilnih,aminskih i drugih funkcionalnih grupa na površinu materijala ili uklanjanjem rastvorljivih organskih jedinjenja i povećanjem efikasnosti sorpcije metala. Glavni faktori koji određuju adsorpciju As(V) na šećernoj bagazi modifikovanoj sa gvožđe (III) oksidom bili su elektrostatičke interakcije, razmena liganda i heliranje između pozitivno naelektrisanih površinskih funkcionalnih grupa $\equiv\text{FeOH}_2^+$ i negativno naelektrisanih As(V) jona⁵⁰. Grupa naučnika istraživala je mehaničku čvrstoću i svojstva biosorpcije korišćenjem koštica maslina, modifikovanih 1M sumpornom kiselinom za uklanjanje jona olova u protočnom sistemu⁵¹. Kolona je u ovom slučaju zadržana tokom 14 ciklusa upotrebe, a faktor koji određuje vek trajanja je otkrio da će se sloj biosorbenta iscrpiti u proseku nakon 71,3 ciklusa. Prema pomenutoj studiji, utvrđeno je da se biosorpciona ravnoteža postiže pri vrlo kratkom vremenu kontakta, a kinetička studija je pokazala primenljivost kinetičkog modela pseudo-drugog reda i prirodu procesa biosorpcije teških metala drugog reda, bilo da se radi o sirovim ili adsorbentima izloženim predtretmanu. Analizirajući adsorpcione kapacitete različitih netretiranih lignoceluloznih materijala za usvajanje teških metala uočavaju se velike razlike. Faktori uticaja su poreklo, priroda adsorbenta i njegova površinska morfologija, varijacija metala, mehanizam usvajanja i priroda sile vezivanja. Neki od biosorbentnih materijala pokazuju mogućnost postizanja izuzetno velikih kapaciteta za teške metale bez ikakvog predtretmana. Na primer, jedan gram pšeničnih

mekinja adsorbovao je 310,58 mg Cr(VI)⁵², što se može pripisati dostupnosti velikog broja aktivnih mesta za vezivanje metala. Nasuprot tome, jedna od studija pokazala je da kora banane pokazuje relativno nisku sposobnost biosorpcije olova od samo 2,18 mg·g⁻¹⁵³. U literaturi se takođe mogu pronaći podaci koji ukazuju da isti biosorbent može imati različitu sorpcionu sposobnost za isti metalni jon. Takav efekat je zabeležen po pitanju pšeničnih mekinja u uklanjanju Cr(VI): 310,58 i 40,8 mg·g⁻¹^{52,54}. Ova varijacija može biti posledica promene sadržaja celuloze, uslova rasta, uslova obrade ili rukovanja. Kada je uklanjanje nikla u pitanju primenom biosorbenata kao što su kora patlidžana, slatkog krompira i banane ostvaruju se niski kapaciteti (3,205; 0,509 i 5,133 mg·g⁻¹)⁵⁵, dok primenom pomorandžine kore kapacitet dostiže vrednost od 62,30 mg·g⁻¹⁵⁶. Pirinčana ljuska, otpad iz mlinova za prerađivanje pirinča, ima visok sadržaj celuloze. Može se koristiti u obliku praha (veličine čestica ≤ 355 μm) bez ikakvog hemijskog ili fizičkog tretmana za adsorpciju jona Pb²⁺ iz laboratorijske otpadne vode ili jona Ni²⁺^{57,58}. U komparativnoj studiji dva materijala na bazi celuloze, pirinčana ljuska i prah, korišćeni su za adsorpciju teških metala uključujući Pb²⁺ i Ni²⁺ iz sintetičkih rastvora i uzoraka otpadnih voda⁵⁹. Pirinčana ljuska pokazala je veći kapacitet u odnosu na pirinčani prah. Oba materijala su modifikovana pre adsorpcije upotrebom kiseline, alkalija i toplote. Sprovedene su 4 uporedne analize kako bi se utvrdila maksimalna efikasnost procesa. Rezultati su pokazali da se upotrebom materijala nakon alkalnog tretmana ostvaruje najveći kapacitet (alkalije > toplota > nemodifikovani materijal > kiselina). Ljuska pirinča korišćena je i za uklanjanje Cr(VI) nakon modifikacije sa etilendiaminom⁶⁰. Modifikacijom se materijal unapređuje, pa se adsorpcioni kapacitet povećao za 2,6 puta. Poljoprivredni nusproizvodi sadrže širok spektar celuloznih materijala. Klip i ljuska kukuruza ispitani su za adsorpciju Pb²⁺ u vodenim rastvorima. Adsorbent je modifikovan da bi se utvrdila poboljšanja u njegovoj adsorpcionoj sposobnosti⁶¹.

Kao rezultat prerade celuloze i sirovina koje sadrže celulozu, nastaje širok izbor konvencionalnih proizvoda kao što su karton, papir, tekstil i pomoćna tekstilna sredstva. Generisani papirni otpad veoma je štetan po životnu sredinu i ekologiju. Neiskorišćen otpad se spaljuje ili sporije razlaže u okruženju. Papir koji se obično dobija iz pamuka ili drvene pulpe, sastavljen je od 90-99% celuloznih vlakana. Obično se za proces pripreme papira iz drvene pulpe preporučuje upotreba 17,5% NaOH i pod tim uslovima α-celulozna vlakna ostaju nerastvorljiva, a definišu se kao holoceluloze (α-celulozna vlakna i hemiceluloze). Na ovaj način pronalazjenje novih metoda konverzije otpadnog papira predstavlja obećavajući pristup za održivo upravljanje papirnim otpadom⁶². U poslednje vreme vlada sve veće interesovanje za korišćenje prirodnih i ekološki prihvatljivih polimera kao što je α-celuloza. Ona se može upotrebiti za razvoj nanomaterijala koji se koriste kao adsorbenti teških metala. Stoga α-celulozna vlakna iz otpadnog papira predstavljaju jeftine i lako modifikujuće materijale koji se koriste za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora.

Ogromne količine otpadne pamučne tkanine (eng. WCF- waste cotton fibers) nastaju usled stalnog porasta potrošnje pamučnog tekstila u poslednjih nekoliko decenija. Pored toga, metode odlaganja WCF-a, posebno odlaganje na deponije i spaljivanje, neće samo stvoriti zagađenje životne sredine, već će dovesti i do velikog rasipanja vrednih resursa⁶³. Sa godišnjom potrošnjom od 26 miliona tona pamučnih vlakana Indija stvara oko 0,2 miliona tona pamučnog tekstilnog otpada svake godine. Stoga je poslednjih godina fokus na korišćenju tekstilnog otpada za dobijanje proizvoda dodate vrednosti, poput funkcionalnih adsorbenata⁶⁴. Generalno, WCF vlakna se mogu rastvoriti u vodenom rastvoru NaOH/urea formirajući viskozni celulozni rastvor i izlažući reaktivne funkcionalne grupe. Celuloza nastala ponovnim povezivanjem gradivnih jedinica D-glukoze poseduje karakteristike kao što su hidrofilnost, hiralnost, biorazgradivost, značajan potencijal za hemijske modifikacije i sposobnost formiranja raznolikih morfologija polukristalnih vlakana. Dokazano je da modifikovana WCF vlakna mogu da obezbede stepen uklanjanja olova i do 99,7%⁶³. Maksimalni adsorpcioni kapacitet

uklanjanja Pb^{2+} i $Cr(VI)$ za modificovani kućni tekstilni otpad bio 2,17, odnosno 1,85 $mg \cdot g^{-1}$, a za modificovani tekstilni otpad 2,05, odnosno 1,97 $mg \cdot g^{-1}$ ⁶⁵.

Upotrebom otpada iz fabrike papira ostvareni kapaciteti su bili: za nikl 13,7 $mg \cdot g^{-1}$, a za olovo 14,1 $mg \cdot g^{-1}$ ⁶⁶. Celulozni filter papir uspešno je modificovan u efikasan adsorbent za uklanjanje Pb^{2+} katjona sa postignutim kapacitetom od 131,6 $mg \cdot g^{-1}$ ⁶⁷. Biosorbent dobijen hemijskom funkcionalizacijom celuloznog papira sa ostacima kinina korišćen je za uklanjanje olova (86,6%) i nikla (77%) iz vodenog rastvora ⁶⁸. Materijal za remedijaciju olova koji se može koristiti kao adsorbent izvrsnih karakteristika (ostvareni kapacitet od 227,3 $mg \cdot g^{-1}$) ili za jednostavnu membransku filtraciju, dobijen je polazeći od celuloznog filter papira i EDTA ⁸. Uklanjanje Ni^{2+} jona iz vodenog rastvora upotrebom celuloznog adsorbenta dobijenog iz recikliranog papira takođe je ostvareno uspešno, a dobijeni kapacitet je iznosio 317,5 $mg \cdot g^{-1}$ ⁶⁹.

2.4.1 Struktura i morfologija celuloze

Da bi se razumele jedinstvene karakteristike celuloze, razvili održivi i efikasni postupci modifikacije ovog biopolimera, neophodno je upoznati strukturu celuloze i njena makroskopska svojstva.

Kompleksna struktura celuloznih vlakana može se podeliti u tri različita nivoa:

1) molekulski nivo (obuhvata hemijsku konstituciju, molekulsku masu i potencijalne intramolekulske interakcije)

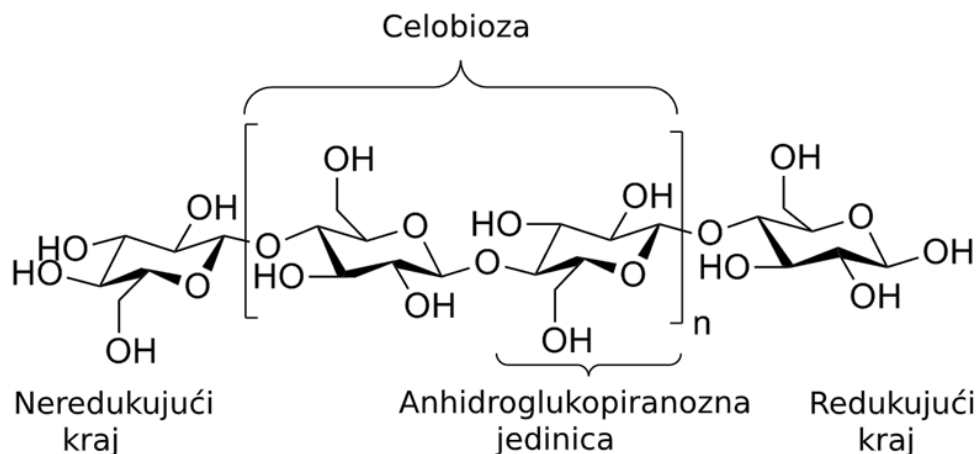
2) nadmolekulski nivo (obuhvata kristalnu strukturu i intermolekulski sistem vezivanja vodonika)

3) morfološki nivo (obuhvata organizaciju kristala u mikrofibrile i postojanje različitih slojeva ćelijskih zidova u vlaknima) ⁷⁰

Hemijska i mehanička svojstva celuloze definišu se kroz ova tri nivoa, zato je važno poznavati strukturne varijacije da bi se opisale određene osobine celuloze.

2.4.1.1 Molekulska struktura celuloze

Na molekulskom nivou, celuloza je linearni sindiotaktički homopolimer sa molekularnom formulom $(C_6H_{10}O_5)_n$ sačinjen od D-anhidroglukopiranoznih jedinica (AGJ), obično nazvanih glukoze jedinice ^{45,71,72}. Jedinice glukoze kombinuju se zajedno β -1,4-glikozidnim vezama dajući dimer poznat kao celobioza koji je osnovna jedinica celuloze, a celuloza se može smatrati izotaktičkim polimerom celobioze (slika 1).

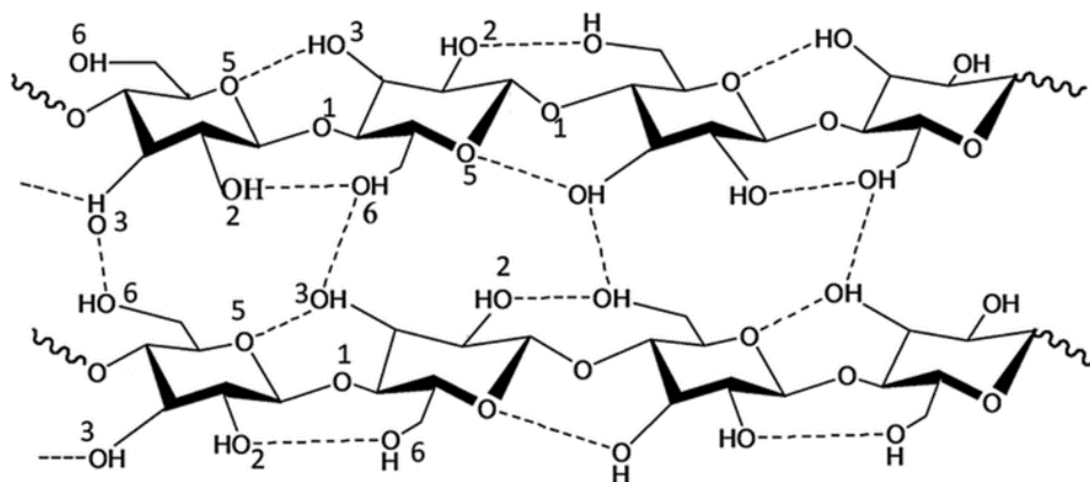


Slika 1. Struktura celuloze ⁷³

Značajno je napomenuti da se terminalna hidroksilna grupa (C1-OH) na desnom kraju ponaša različito i da ona predstavlja hemiacetalni centar sa reduktivnim svojstvima, dok glukozidni ostatak na levom kraju lanca nema redukujuću aktivnost (slika 1) i sadrži četiri hidroksilne grupe iste reaktivnosti koju poseduju i hidroksilne grupe na ostalim glukozidnim ostacima^{42,70}.

Smatra se da formiranje vodoničnih veza u molekulu celuloze ima značajan uticaj na njena svojstva. Tri hidroksilne grupe AGJ odgovorne su ne samo za hemijsku reaktivnost i svojstva ovog polimera, već i za obimnu mrežu vodoničnih veza, bilo unutar istog lanca celuloze (intramolekulske vodonične veze), bilo između različitih lanaca (intermolekulske vodonične veze), slika 2⁷⁴. Mreža vodoničnih veza igra veoma važnu ulogu u ograničenoj rastvorljivosti celuloze u većini rastvarača. Sa slike 2 može se videti da se intramolekulske vodonične veze formiraju između C2-OH i C6-OH (i) kao i između C3-OH i endocikličnog kiseonika (ii) susednih AGJ u istom lancu. Sa druge strane do intermolekulskih vodoničnih veza dolazi između C3-OH i C6-OH (iii) različitih AGJ u različitim lancima. Prisustvo ovih vodoničnih veza u celulozi potvrđeno je različitim tehnikama (¹³C NMR, IR i XRD merenja)⁴⁴. Glukozidne veze zajedno sa vodoničnim vezama odgovorne su za relativnu krutost celuloznog molekula. Takođe, intramolekulske vodonične veze obezbeđuju linearnu konformaciju lanca, poboljšavaju mehanička svojstva i toplotnu stabilnost celuloznih vlakana⁷⁰. Krutost molekula celuloze glavni je uzrok njene velike viskoznosti u rastvoru, visoke tendencije kristalizacije i sposobnosti da formira vlaknaste niti. Intermolekulske vodonične veze odgovorne su za koheziju između lanaca, pa mogu da uvedu red ili poremećaje u sistem⁷⁵.

Broj anhidroglukopiranoznih jedinica definiše stepen polimerizacije celuloze koji može dosta varirati u zavisnosti od porekla i tretmana sirovine. Stepenn polimerizacije drvene pulpe, varira između 300 i 1700. Pamuk i druga biljna vlakna imaju stepenn polimerizacije u opsegu od 800-10000 u zavisnosti od tretmana. Slične vrednosti su dobijene i u slučaju bakterijske celuloze. Regenerisana celulozna vlakna sadrže 250-500 ponavljajućih jedinica po lancu⁴². Dakle, od molekulske strukture celuloze potiču njena karakteristična svojstva kao što su hidrofilnost, hiralnost, degradabilnost i velika hemijska varijabilnost koja vodi poreklo od visoke donorske reaktivnosti OH grupa⁴².



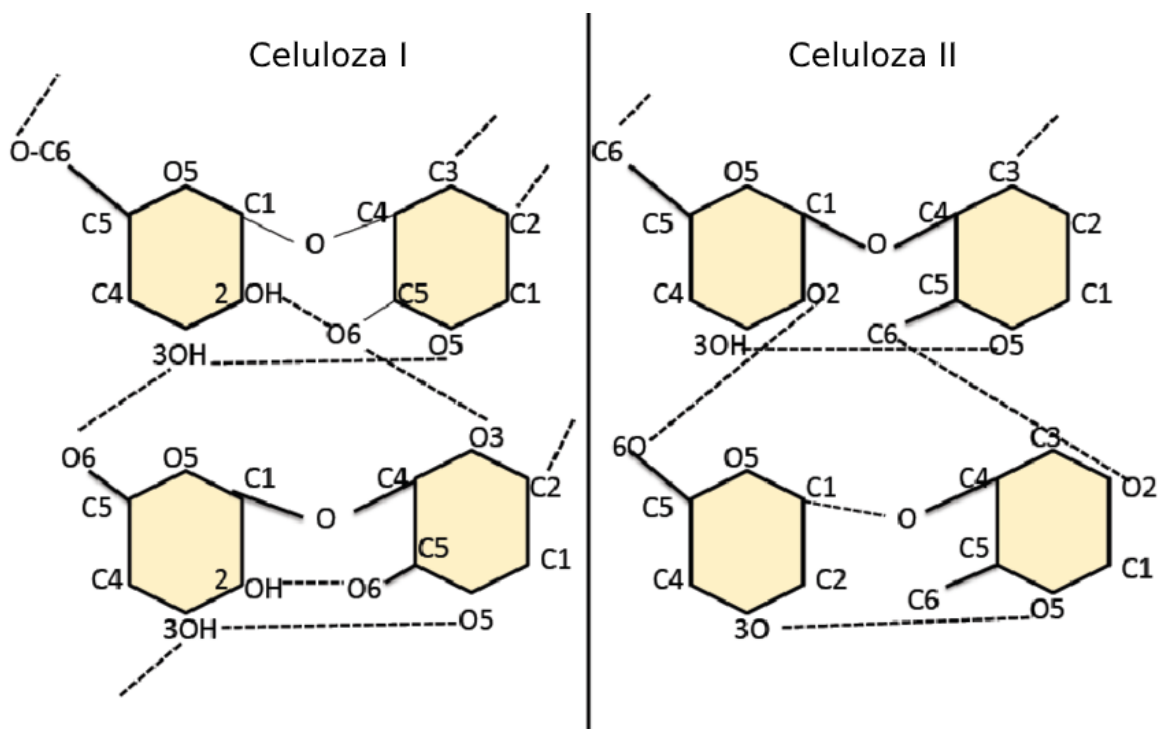
Slika 2. Inter- i intramolekulske vodonične veze u celulozi⁷⁶

2.4.1.2 Nadmolekulska struktura celuloze

Hidroksilne grupe celuloze odgovorne su za intermolekulsko povezivanje celuloznih vlakana vodoničnim vezama, odnosno za formiranje nadmolekulske strukture celuloze. Kao posledica postojanja nadmolekulske strukture građa celuloze sastoji se iz kristalnih i amornih oblasti. Kristalne oblasti predstavljaju pravilno uređene strukture sa linearno orijentisanim

celuloznim lancima, dok su amorfne oblasti manje uređene i sa nepravilnom orijentacijom celuloznih lanaca⁴². Poznata su četiri različita polimorfa celuloze: I, II, III i IV. Celuloza I je prirodni polimorf i najkristalniji je tip koji se javlja u 2 oblika: I α i I β . Ova dva oblika su međusobno slična, ali je obrazac pakovanja u rešetki različit zbog različitog stepena vodonične veze koji postoji između lanaca. Pojava ova dva alomorfa zavisi od izvora celuloze, celuloza I β je češći oblik koji dominira u pamučnim, drvenim i vlaknima ramije, dok je celuloza I α zastupljenija kod nekih algi i bakterija. Alomorf I α je metastabilan i može se pretvoriti u I β hidrotermalnim postupkom u alkalnom rastvoru.

Celuloza II je kristalni oblik koji nastaje nakon ponovne kristalizacije ili mercerizacije sa rastvorom natrijum hidroksida i ona predstavlja termodinamički najstabilniji oblik⁷⁷. Razlike između celuloze I i II date su na slici 3. Tretmanom celuloze I i II sa tečnim amonijakom dobijaju se celuloza III_I i III_{II}. Celuloza IV nastaje kao rezultat zagrevanja celuloze III i ova transformacija je parcijalna. Pored toga, celuloza se javlja u izobilju u amorfnom obliku obično inkorporirana sa celulozom I⁷⁷.

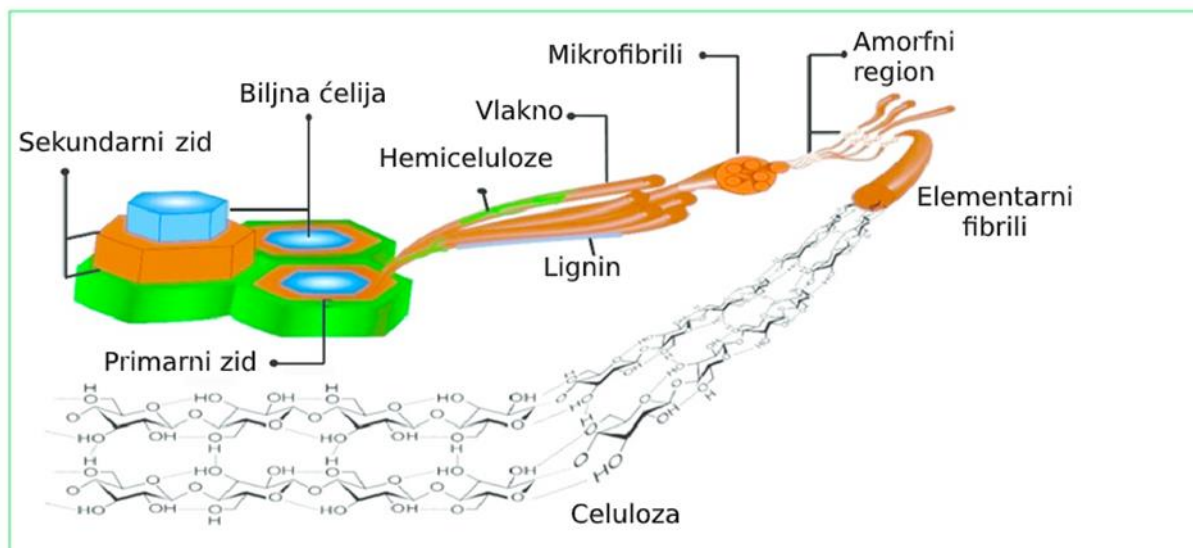


Slika 3. Razlike u vodoničnim vezama između celuloze I i II⁷⁸

2.4.1.3 Morfološka struktura celuloze

Što se morfološke strukture celuloze tiče, na osnovu sposobnosti hidroksilnih grupa da formiraju vodonične veze u celulozi ispunjava se osnovni zahtev za organizovanje u paralelne rasporede elementarnih kristalita, a samim tim i u vlakna. Naređani kristaliti predstavljaju pakovanja lanaca složenih u uzdužnom smeru, dok su područja koja sadrže zavoje između susednih paketa lanaca, manje uređena, amorfna područja. Celulozni lanci smešteni u amorfnim područjima nasumično su orijentisani, u rasporedu sličnom „špagetima“ i to dovodi do manje gustine u tim nekristalnim regionima⁷⁹. Svi zajedno formiraju osnovne fibrilarne jedinice nazvane elementarni fibrili, sa bočnim dimenzijama između 1,5 i 3,5 nm i dužinom 100 nm. Elementarna vlakna su dalje organizovana u fibrilarne snopove, mikrofibrile, njihove mikrofibrilarne trake od 10 do 30 nm (mikrofibril) i 100 nm (mikrofibrilarna traka) dužine od nekoliko stotina nanometara do nekoliko mikrometara. Mikrofibrili prirodnih vlakana su

prekriveni omotačem od amorfne celuloze i okruženi hemicelulozama⁴⁴. Udruženi snopovi mikrofibrila u ćelijama biljaka različito su organizovani u primarnom i sekundarnom ćelijskom zidu, slika 4.

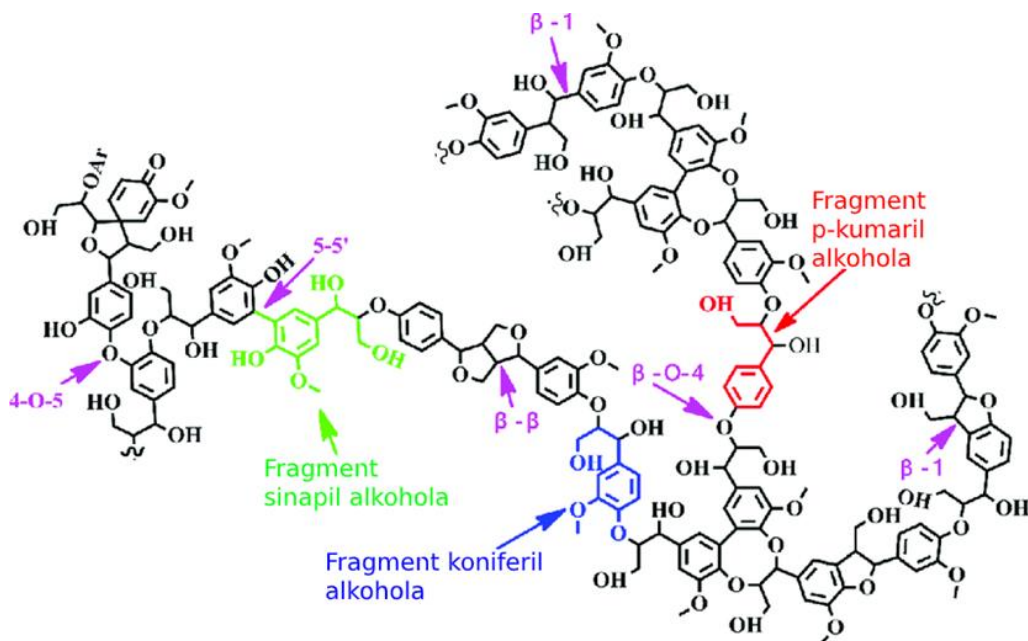


Slika 4. Grafička ilustracija hijerarhijske strukture celuloze ekstrahovane iz biljaka⁸⁰

2.5 Aditivi za modifikaciju svojstava adsorbenata na bazi celuloze

2.5.1 Lignin

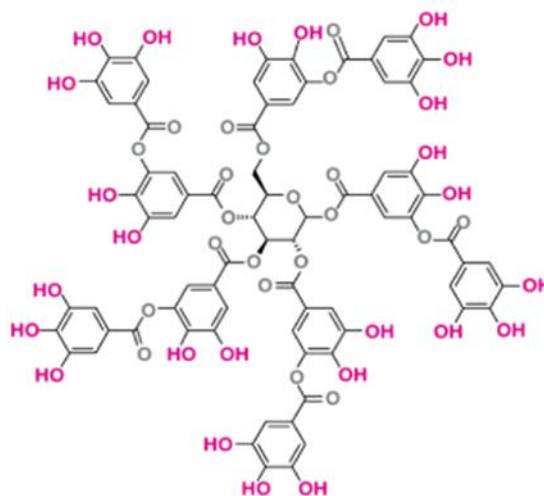
Lignin je obilan prirodni polimer prisutan u lignoceluloznoj biomasi (15-30%), zajedno sa celulozom i hemicelulozom (slika 5). Lignin je amorfni fenolni polimer sastavljen od fragmenata fenil propana tipa p-kumaril, sinapil i koniferil alkohola. Kompletna struktura lignina zavisi od vrste biljke, lokacije i trajanja rasta. Lignin poreklom iz tvrdog drveta obično se sastoji od jednakih količina jedinica koniferil i sinapil alkohola, dok onaj poreklom iz mekog drveta sadrži veliki udeo koniferil jedinica (92-95%). Sa slike 5 mogu se videti uobičajne veze između jedinica u makromolekulu lignina, uključujući 4-O-5, β -O-4, β - β i 5-5'. Najzastupljenija je β -O-4 veza (40-60%) i ona je formirana između drugog C atoma (β) bočnog lanca jedne jedinice i O-atoma povezanog sa četvrtim C-atomom benzenovog prstena u sledećoj jedinici^{81,82}. Hidroksilne grupe u makromolekulu lignina imaju veoma važnu ulogu u fizičkim i hemijskim svojstvima lignina kao što su: reaktivnost, hidrofилnost i funkcionalnost^{81,83,84}. Poslednjih decenija velika pažnja posvećuje se upotrebi lignina za adsorpciju različitih vrsta organskih i neorganskih zagađujućih supstanci iz vode, pre svega zbog jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava lignina, njegove biokompatibilnosti, niske cene i obilja aktivnih mesta u njegovim molekulima⁸¹. Važno je što efikasnije modifikovati lignin kako bi se unapredio njegov afinitet prema određenim zagađujućim supstancama, a ključni faktori koji utiču na efikasnost adsorbenta su specifična površina, raspodela veličine pora, zapremina pora i površinske funkcionalne grupe.



Slika 5. Grafička ilustracija strukture lignina⁸¹

2.5.2 Taninska kiselina

Tanini su posle celuloze i lignina najobilniji izvor prirodnih aromatičnih biomolekula. Taninska kiselina kao huminska supstanca jedna je od prirodnih organskih materija koja se nalazi u površinskim vodama usled propadanja vegetacije u tlu, a galna kiselina je osnovni gradivni element koji nastaje kao proizvod razgradnje taninske kiseline. Taninska kiselina sadrži nekoliko o-dihidroksi i trihidroksi aromatičnih prstenova (polihidroksi polifenoli), a privlači mnogo pažnje zbog svog specifičnog afiniteta prema različitim zagađujućim supstancama, slika 6. Zbog različitih hidroksibenzenskih grupa u svojoj strukturi može formirati helate sa metalima i ima veliki potencijal da doprinese inovativnim i efikasnim biomaterijalima u skladu sa konceptom održivog razvoja. Ipak, taninska kiselina je u vodi rastvorljivo jedinjenje i zato se ne može samostalno koristiti kao adsorbent⁸⁵. Zbog toga je pogodno imobilizovati taninsku kiselinu na matriksu nerastvorljivom u vodi, kao što je celuloza, kako bi se postigli optimalni rezultati u pogledu njene upotrebe⁸⁶.



Slika 6. Struktura taninske kiseline

2.5.3 Dijatomejska zemlja (dijatomit)

Dijatomit ili dijatomejska zemlja je silikatna sedimentna stena sastavljena od amornog oblika silicijuma ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) koji sadrži malu količinu mikrokristalnog materijala. Sastoji se od silika mikrofosila vodene jednoćelijske alge koji se razlikuju po obliku i veličini dijatoma⁸⁷. Dostupan je u velikim ležištima širom sveta. Dijatomit ima jedinstvenu kombinaciju fizičkih i hemijskih svojstava kao što su visoka poroznost (njegova struktura sadrži 80-90% praznina), velika propusnost, mala veličina čestica, velika površina i niska toplotna provodljivost⁸⁸. Površina čestica dijatomita ima jako negativno naelektrisanje, pa je stoga on pogodan za adsorpciju teških metala.

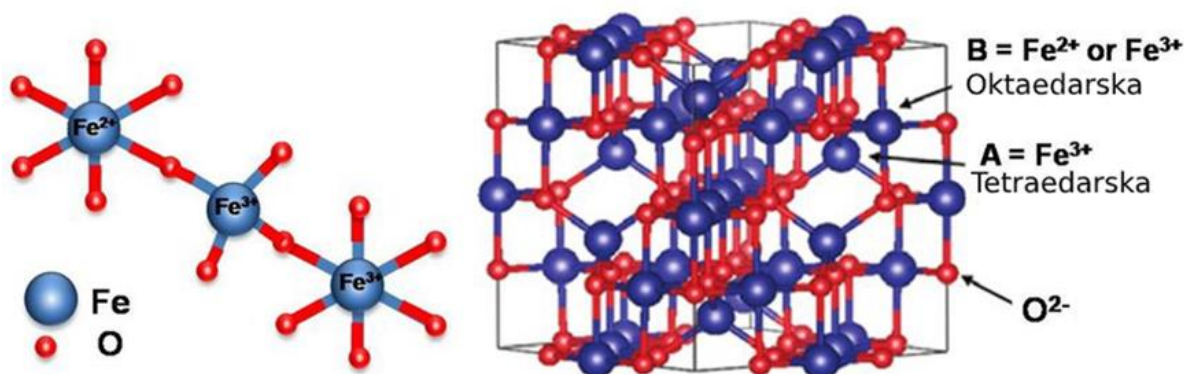
Zahvaljujući ovim osobinama prirodni ili modifikovani dijatomit predstavlja obećavajući materijal za adsorpciju toksičnih jona, uz visoku efikasnost, komercijalnu dostupnost i niske troškove.

2.5.4 Oksidi gvožđa

Nedavno su nanomaterijali predloženi kao efikasna, ekonomična i ekološka alternativa postojećim adsorpcionim materijalima sa stanovišta očuvanja resursa i sanacije životne sredine. Nanomaterijali gvožđe oksida uključuju različite faze gvožđe oksida kao što su hidroksidi ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeO , Fe_3O_4), oksihidroksidi (pet oblika FeOOH) i oksidi (četiri različita oblika Fe_2O_3)⁸⁹. Navedeni oblici se međusobno razlikuju po kristalnoj strukturi, sastavu i valentnom stanju gvožđa. Kao osnovnu strukturnu jedinicu sadrže oktaedar u kome je svaki atom gvožđa okružen sa 6 atoma kiseonika ili sa atomima kiseonika i OH jonima. U oksidima gvožđe može biti dvovalentno ili trovalentno sa 4, odnosno 5 nesparenih elektrona u 3d orbitalama. Ovakva uređenost im daje magnetna svojstva.

Među magnetnim nanočesticama, magnetit (Fe_3O_4) i maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) izazivaju ogromno interesovanje za dobijanje materijala koji se koriste u tretmanu zagađenih voda.

Magnetit (Fe_3O_4) je crni, feromagnetni mineral, koji sadrži gvožđe u dva valentna stanja, Fe^{2+} i Fe^{3+} . U magnetitu stehiometrijski odnos Fe^{2+} i $\text{Fe}^{3+} = 0,5$, međutim u magnetitu se često javlja nestehiometrija, tačnije deficit katjona u Fe^{3+} podrešetki. Strukturno je magnetit inverzni spinel sa jediničnom ćelijom koja sadrži 32 O^{2-} jona u površinski centriranoj kubnoj strukturi i sa dužinom ivice ćelije od 0,839 nm. U ovoj kristalnoj strukturi Fe^{2+} joni i polovina Fe^{3+} jona zauzimaju oktaedarska mesta, a druga polovina Fe^{3+} zauzima tetraedarska mesta (slika 7)⁹⁰.



Slika 7. Struktura magnetita⁹¹

Polimorf maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) predstavlja jednu od faza Fe_2O_3 oksida. On je izostrukturan magnetitu sa deficitom na katjonskim mestima u strukturi, a gvožđe je zastupljeno samo u trovalentnom stanju. Maghemit takođe ima kristalnu strukturu spinela. Kao i magnetit, maghemit je ferimagnetik. Nanočestice magnetita nisu stabilne u ambijentalnim uslovima i on oksidira u hemijski stabilniji maghemit. Formule magnetita i maghemita su $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ i $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}_{0.33}]\text{O}_4$, redom⁹².

Zbog svojih ultra finih dimenzija oksidi gvožđa pokazali su izuzetnu sposobnost u procesima adsorpcije visoko reaktivnih zagađujućih supstanci i veliku efikasnost uklanjanja uz brz rad^{89,93}. Pored sjajnih performansi uklanjanja, veoma je važno istaći i mogućnost ponovne upotrebe magnetnih nanočestica nakon desorpcije zagađujućih supstanci, uz povraćaj kapaciteta uklanjanja u uzastopnim ciklusima procesa adsorpcije. Na osnovu navedenog, oni se mogu koristiti za uklanjanje zagađujućih supstanci duže vreme zbog čega se smatraju isplativim materijalima. Međutim, postoje brojni uslovi od kojih zavisi primenljivost nanočestica oksida gvožđa u održivom procesu adsorpcije. Magnetne nanočestice nemaju samo veliki kapacitet uklanjanja, brzu kinetiku i visoku reaktivnost u uklanjanju zagađujućih supstanci zbog njihovih izuzetno malih dimenzija i velikog odnosa površine prema zapremini, već i jednu važnu osobinu, a to je magnetizam⁹³. Magnetizam je veoma važno svojstvo u tretmanu otpadnih voda jer se smatra da je magnetno odvajanje isplativija metoda za odvajanje tako sitnih čestica nego, recimo membranska filtracija. O odvajanju magnetnih čestica iz rastvora uz pomoć magnetnog polja malog gradijenta ili ručnim magnetom se često izveštava^{94,95}. Međutim, postoji sumnja da magnetizam nanočestica povećava njihovu agregaciju čime se smanjuje sposobnost uklanjanja i javlja se prepreka za regeneraciju i ponovnu upotrebu oksida gvožđa. Takođe, uzimajući u obzir direktnu primenu nanočestica u procesu adsorpcije od vitalnog je značaja baviti se i procenom njihove ekotoksičnosti u životnoj sredini.

Primena magnetnog polja kao jedne od mogućnosti za unapređenje procesa adsorpcije zavisi od osobina magnetnog polja i magnetnih svojstava adsorbenta i adsorbata koje su presudni faktori za dobijanje zadovoljavajućih rezultata adsorpcije. Veoma važan faktor je intezitet magnetnog polja, jer to znači da je veći broj prisutnih spinova koji će se uskladiti sa magnetnim poljem prema magnetnoj prirodi, omogućavajući pokretljivost adsorbata i generisanje heterogenosti na površini adsorbenta. Primena magnetnog polja kao jedne od mogućnosti za poboljšanje procesa adsorpcije zasniva se na pretpostavci da je magnetno polje ekološki prihvatljivo, bezbedno i ekonomično⁹⁶. Poboljšanje procesa adsorpcije kada se primenjuje magnetno polje pripisuje se mogućim modifikacijama koje menjaju svojstva rastvora i materijala pod uticajem magnetnog polja. Određujući faktori u procesu adsorpcije podvrgnute statičkom magnetnom polju su fizičko-hemijska i magnetna priroda adsorbata i adsorbenta, kao i konfiguracija i intezitet magnetnog polja. Mehanizam kojim magnetno polje utiče na sistem adsorbat/adsorbent je složen, a parametri kao što su zeta potencijal, magnetna osetljivost, jonski poluprečnik i hidratacija jona mogu pomoći razjašnjenju mogućeg mehanizma^{96,97}.

Termin "magnetni adsorbent" koristi se uglavnom za opis materijala dobijenih od oksida gvožđa (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ili kompozita dobijenih od različitih vrsta čvrstih matriksa koji su modifikovani jedinjenjima gvožđa, a upotrebljavaju se za adsorpciju zagađujućih supstanci iz vode⁹⁸. Za adsorpciju teških metala iz vode magnetni adsorbenti su kompoziti dobijeni različitim metodama, upotrebom jedinjenja gvožđa i određenog matriksa kao što je aktivni ugalj, ugljenične nanocevi, celuloza, hitozan, pamuk, silika, skrob, biomasa i mnogi drugi. Formiranjem kompozitnih materijala sa nanočesticama gvožđa mogu se dobiti materijali izvanrednih karakteristika koji višestruko povećavaju adsorpcioni kapacitet. Iz navedenih razloga, u brojnim istraživačkim studijama korišćeni su nanomaterijali na bazi oksida gvožđa za efikasno uklanjanje različitih zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora,

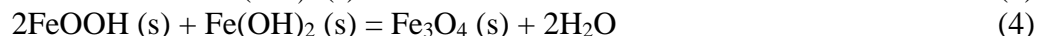
uključujući toksične jone metala i oksianjona, organskih i neorganskih jedinjenja i boja^{11,85,99,100}. Ovim studijama je dokazano da oksidi gvožđa imaju veliki potencijal u procesima sanacije životne sredine.

2.5.4.1 Postupci sinteze nanočestica oksida gvožđa

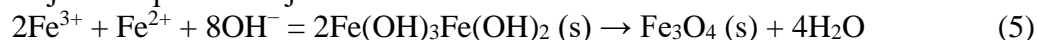
Sinteza čestica oksida gvožđa u nano opsegu bila je aktivno i izazovno područje istraživanja tokom poslednjih decenija. Procesi sinteze uključuju pažljiv izbor pH vrednosti, koncentracije reaktanata, temperature, postupka mešanja i brzine oksidacije. Morfologija ovih čestica zavisi od kompeticije između više procesa poput nukleacije, rasta čestica, agregacije i adsorpcije nečistoća⁹⁰. Generalno za sintezu oksida gvožđa primenjuje se nekoliko tehnika među kojima su: koprecipitacija-hemijsko taloženje, sol-gel procesi, hidrotermalna sinteza, elektrohemijske metode pripreme, metode emulzije/mikroemulzije i dr.

Tehnika taloženja (koprecipitacija ili hemijsko taloženje) je verovatno najjednostavniji i najefikasniji hemijski put za dobijanje čestica oksida gvožđa. Oksidi (FeOOH, Fe₃O₄ ili γ-Fe₂O₃) se obično pripremaju dodavanjem alkalija u rastvor soli i ostavljanjem suspenzije da odstoji. Glavna prednost postupka taloženja je u tome što se na ovaj način može sintetisati velika količina čestica. Međutim, kontrola raspodele veličine čestica je ograničena, jer se samo kinetičkim faktorima može kontrolisati rast kristala. Proces taloženja sastoji se iz dve faze: kratki rast nukleusa nastaje kada koncentracija vrste dostigne kritičnu superzasićenost, a zatim dolazi do sporog rasta jezgara difuzijom rastvora na površinu kristala. Da bi se dobile monodisperzne nanočestice oksida ove dve faze treba odvojiti, odnosno treba izbeći nukleaciju tokom perioda rasta⁹⁰. Veličina i oblik nanočestica mogu se relativno uspešno prilagoditi podešavanjem pH vrednosti, jonske jačine, prirodom soli ili odnosom koncentracije Fe(II)/Fe(III)⁹⁰. Koprecipitacija zasnovana na hidrolizi smeše Fe²⁺ i Fe³⁺ jona koristi se za fiksiranje molarnog odnosa A prema B u inverznoj spinel strukturi. Uopšteno, reakcija se izvodi u inertnoj atmosferi (Ar ili N₂) korišćenjem degaziranih rastvora kako bi se izbegla nekontrolisana oksidacija Fe²⁺ u Fe³⁺. Prema ovoj metodi Fe²⁺ i Fe³⁺ joni se obično talože u alkalnim rastvorima kao što su amonijum hidroksid, kalijum hidroksid ili natrijum hidroksid. U većini slučajeva sinteze se izvode na 70-80 °C ili na još višim temperaturama¹⁰¹. Metode koprecipitacije izvode se pod različitim uslovima. Na primer, kada se za taloženje koristio samo Fe²⁺ tada su se H₂O₂¹⁰² ili NaNO₂¹⁰³ koristili za parcijalnu oksidaciju Fe²⁺ u Fe³⁺ u istaloženom proizvodu. Kada se za taloženje koristio samo Fe³⁺, tada je Na₂SO₃ delimično redukovao -feri u -fero jon u proizvodu taloženja. Neki procesi koprecipitacije izvode se u prisustvu polimera uključujući polivinil alkohol i dekstran radi sprečavanja aglomeracije i/ili oksidacije nanočestica¹⁰⁴. Navedeni postupci su složeni i zahtevaju strogu kontrolu uslova pri kojima se izvodi taloženje¹⁰⁵.

Mehanizam formiranja magnetita tokom koprecipitacije korišćenjem Fe²⁺ i Fe³⁺ jona, u alkalnim uslovima može se predstaviti sledećim reakcijama¹⁰⁵ :



Dajući ukupnu reakciju:



U jednoj studiji ispitan je uticaj korišćenih anjona soli gvožđa na veličinu, oblik i magnetna svojstva nanočestica magnetita, sintetisanih metodom koprecipitacije¹⁰⁶. Nanočestice magnetita sintetisane su različitim solima gvožđa (hloridi, nitrati i sulfati). U

eksperimentima su $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ soli korišćene kao Fe^{2+} prekursor dok su $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ili $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ soli korišćene kao Fe^{3+} prekursor. Ispitano je sledećih 6 različitih grupa prekursora:

1. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (G1)
2. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (G2)
3. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (G3)
4. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (G4)
5. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (G5)
6. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (G6)

Sinteze su izvedene prema reakcionim uslovima opisanim u literaturi¹⁰⁶. Nanočestice magnetita označene kao proizvod G1 imale su najveći procenat čistoće od 96,1%. Još jedan od načina za sintezu magnetita je metodom oksidativne hidrolize¹⁰⁷.

2.6 Modifikacije adsorbenata na bazi celuloze

Iako celuloza koja se prirodno javlja već poseduje izvanredna svojstva (hidrofilnost, biokompatibilnost, stereoregularnost, multihiralnost, polifunkcionalnost i sposobnost nadgradnje), ovaj polimer ima i ograničenja kao što su niska adsorpciona sposobnost i mala brzina uklanjanja zagađujuće supstance. Složena morfologija i agregirana struktura za posledicu ima slabu reaktivnost i ujednačenost u hemijskim reakcijama. Iz navedenih razloga veoma je važno prethodno poboljšati pristupačnost i dostupnost celuloze raznim tretmanima, jer hemijska funkcionalizacija umnogome može poboljšati svojstva makromolekula u različite svrhe, a može se koristiti i za prilagođavanje naprednih materijala za raznovrsne primene. Pristupačnost hidroksilnih grupa u D-anhidroglukopiranoznim jedinicama (AGJ) ima snažan uticaj na brzinu i konačan stepen supstitucije, odnosno utiče na prosečan broj hidroksilnih grupa supstituisanih u svakoj AGJ (maksimum je tri). Na primer, primarna hidroksilna grupa (OH-6) je lakše dostupna glomaznim supstituentima od ostalih hidroksilnih grupa jer ima najmanje sternih smetnji. Pored toga, hidroksilne grupe smeštene u amorfnom regionu su lako dostupne, dok one u kristalnim regionima mogu biti nepristupačne zbog jakog međulančanog vezivanja i bliskog strukturnog pakovanja. Drugi važan faktor koji će uticati na reakcije celuloze je reaktivnost hidroksilnih grupa. Njihova reaktivnost se razlikuje u zavisnosti od reakcionog medijuma u kome se dešava modifikacija. Primer je odvijanje eterifikacije u alkalnoj sredini, pri čemu je red reaktivnosti sledeći: $\text{OH-2} > \text{OH-6} > \text{OH-3}$, dok u reakcijama esterifikacije OH-6 grupa poseduje najveću reaktivnost⁷⁰.

Celuloza se može hemijski modifikovati kako bi se formirali mnogi korisni derivati u pogledu prečišćavanja otpadnih voda. Derivati se mogu koristiti za poboljšanje efikasnosti procesa prečišćavanja otpadnih voda, posebno za uklanjanje teških metala. Najčešće korišćeni oblici celuloze koji se danas koriste obično su u obliku praha, finih čestica i neretko u obliku vlakana. Hemijski modifikovani oblici celuloze nude velike adsorpcione kapacitete u poređenju sa njenim izvornim oblikom. Celuloza se takođe može kombinovati sa drugim materijalima da bi se formirali kompozitni materijali. Može se hemijski modifikovati, okarakterisati i izolovati da bi se formirali nanokristali, nano vlakna, nanofibrili i kristaliti¹⁰⁸.

Materijali na bazi celuloze dobijaju se modifikacijama na dva načina. Jedan je monomerno kalemljenje koje omogućava vezivanje različitih funkcionalnih grupa za okosnicu celuloze. Drugi način vezivanja specifičnih grupa za celulozu je direktna modifikacija u kojoj se nove grupe vezuju za hidroksilne grupe korišćenjem hemikalija kao što su bazni rastvori, rastvori mineralnih i organskih kiselina, organska jedinjenja ili oksidanti¹⁰⁹.

2.6.1 Kopolimerizacija kalemljenjem

Kopolimerizacija kalemljenjem monomera na celulozu jedan je od načina povezivanja 2 entiteta sa različitim fizičko-hemijskim svojstvima unutar istog makromolekula. Rezultat je razgranati polimer u kojem se glavni lanac sastoji od celuloze, a bočni lanci su formirani od drugog oligomera ili polimera čija dužina zavisi od uslova reakcije. Polimerizacija kalemom izvodi se kako bi se stvorili novi materijali sa poboljšanim fizičkim i hemijskim karakteristikama koji bi odgovarali različitim specifikacijama. Površinska kopolimerizacija kalemljenjem celuloznih materijala upotrebom monomera, osmišljena je i za proizvodnju adsorbenata za uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora. Kalemljenje i njegova distribucija zavise od vrste celulozne sirovine koja se koristi, prirode monomera i korišćenog inicijatora. Različite vrste vinilnih monomera koriste se za procese radikalne polimerizacije za kalemljenje celuloze. Ovi monomeri uključuju na primer: akrilnu kiselinu, metil i etil akrilat, metil metakrilat, glicidil metakrilat, 4-vinilpiridin i druge¹¹⁰. Biorazgradivi bifunkcionalni celulozni derivati sintetisani su za uklanjanje katjona iz vodenih rastvora¹¹¹. Prvo je izvedena kopolimerizacija celuloze sa binarnim monomerima kao što su akrilna kiselina i 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina sa akrilamidom, a kalijum persulfat korišćen je kao inicijator. Dalje su pripremljeni celuloza/glina kompoziti kopolimerizacijom celuloze, korišćenjem različitih koncentracija montmorilonita¹¹¹.

2.6.2 Metode direktne hemijske modifikacije celuloze

Nemodifikovana celuloza ima nizak adsorpcioni kapacitet, kao i promenljivu fizičku stabilnost. Međutim, hemijska modifikacija celuloze može doprineti postizanju odgovarajuće strukturne stabilnosti i efikasnog adsorpcionog kapaciteta za jone teških metala. Osobine celuloze kao što su njen hidrofilni karakter, elastičnost, moć upijanja vode, sposobnost adsorpcije ili jonske izmene, otpornost na mikrobiološki napad i termička otpornost, obično se modifikuju hemijskim tretmanima. β -D-glukopiranoza u celuloznom lancu sadrži jednu primarnu hidroksilnu grupu i dve sekundarne. Funkcionalne grupe mogu se vezati za ove hidroksilne grupe različitim reakcijama. Za pripremu adsorbentnih materijala glavni načini direktne modifikacije su esterifikacija, eterifikacija, halogenizacija, oksidacija, alkalni tretman i silanizacija.

2.6.2.1 Esterifikacija

Estri celuloze su derivati koji nastaju kao rezultat esterifikacije slobodnih hidroksilnih grupa celuloze sa jednom ili više kiselina, a pri tome celuloza reaguje kao trovalentni polimerni alkohol. Celulozni estri se formiraju iz prirodne celuloze u reakciji sa organskim kiselinama, anhidridima ili kiselim hloridima.

Tretman celuloze sa cikličnim anhidridima kao što je anhidrid sukcininske kiseline, standardna je proučavana metoda za uvođenje karboksilnih grupa na površinu celuloze¹¹²⁻¹¹⁴. EDTA dianhidrid¹¹⁵, anhidrid limunske kiseline¹¹⁶ i maleinske¹¹⁷, takođe su korišćeni za esterifikaciju. Mercerizacija celuloze pre reakcije sukcinilacije obično se koristi zbog činjenice da reakcija mercerizacije povećava razdvajanje polisaharidnih lanaca i smanjuje efikasnost pakovanja čime se olakšava prodiranje anhidrida kiseline¹¹⁸. Uočeno je da modifikovana mercerizovana celuloza obezbeđuje veći adsorpcioni kapacitet jona (Pb^{2+}) od nemodifikovane. Modifikovana mercerizovana celuloza u odnosu na nemercerizovanu pokazuje povećanje masenog prirasta koncentracije karboksilnih funkcija od 68,9% uz $0,99 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ povećanja kapaciteta adsorpcije Pb^{2+} . Na ovaj način je pokazano da je efikasnost adsorpcije metalnih jona proporcionalna broju uvedenih karboksilnih grupa. Dalja obrada nakon esterifikacije dala bi

bolja svojstva za vezivanje metala iz vodenih rastvora. Esterifikovana celuloza se obično tretira zasićenim rastvorom natrijum bikarbonata, jer karboksilne funkcije imaju bolje helatne kapacitete od karboksilne grupe¹¹⁹. Druga metoda bi bila reakcija karboksilnih grupa sa trietilentetraaminom radi uvođenja amino funkcionalne grupe u materijal¹¹⁴. Većina kiselina koje se koriste za tretman celuloze poput sumporne, hlorovodonične i azotne, primenjuju se u razblaženom obliku¹²⁰.

2.6.2.2 Halogenizacija

Halogenizacija biopolimera je poželjna zbog činjenice da je hlor najefikasniji halogen, čija je preferencijalna sekvenca data na sledeći način: hlor > brom > jod > fluor. Različite metode su pogodne za pripremu halogenizovanih derivata celuloze. Efikasnost reakcionih puteva istražena je upotrebom različitih hemikalija kao prekursora sa ciljem prenošenja ovog elementa u celulozni polimerni lanac. Za takav postupak dostupan je niz reaktanata, ali je tionil hlorid najefikasniji, pa se shodno tome najčešće koristi. Takođe se koriste i ostali: fosforil oksihlorid, N-hlorosukcinimid i tozil hlorid¹²¹.

Halogenizacija je važan postupak za modifikaciju celuloze kojim halodeoksiceluloza može biti dobijena za dalju funkcionalizaciju sa tioureom, etilendiaminom, tiosemikarbazidom, hidrosilaminom, tioacetamidom ili hidrazinom, a funkcionalizovana celuloza se može koristiti kao adsorbent sa promenljivim fizičkim svojstvima¹²². Celulozni adsorbent (PDA-MCC) pripremljen je za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora halogenizacijom mikrokristalne celuloze (MCC) tionil hloridom i funkcionalizacijom sa piridon dikiselinom (PDA). Ostvareni kapacitet u uklanjanju katjona olova primenom ovog adsorbenta iznosio je 177,75 mg·g⁻¹¹²².

2.6.2.3 Oksidacija

U oksidacionim medijumima celuloza može pretrpeti mnogo modifikacija, pa se shodno tome osobine oksidovanih celuloza veoma razlikuju¹²³. Napad na celulozu oksidacionim agensima ograničen je na tri tačke:

- aldehidne krajnje grupe mogu biti oksidovane u karboksilne grupe
- primarne alkoholne grupe mogu biti oksidovane u aldehidne ili karboksilne grupe i,
- glikolna grupa (2,3-dihidroksi grupa) može biti oksidovana do ketona, aldehida ili karboksilne faze¹¹⁹.

Ponašanje jonske izmene karboksilatnih grupa u 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksi radikalom (TEMPO)- oksidovanoj vlaknastoj celulozi pripremljenoj od pamučnih lintera, upoređeno je sa vlaknastom karboksimetil celulozom (F-CMC) sa gotovo istim sadržajem karboksilata kao i u TEMPO-oksidovanoj celulozi¹²³. Nativna celuloza je tretirana katalitičkom oksidacijom sa 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksi radikalom (TEMPO)/NaBr/NaClO u vodenom rastvoru. Adsorpciona selektivnost jona metala na TEMPO-oksidovanoj celulozi je takođe proučavana pomoću vodenih rastvora koji sadrže višestruke soli metala i dobijen je sledeći redosled selektivnosti: Pb(II)>La(III)>Al(III)>Cu(II)>Ba(II)>Ni(II)> Co(II)>Cd(II), Sr(II), Mn(II), Ca(II)>Mg(II)¹¹⁹.

Oksidacija celuloze perjodatom sprovedena je kako bi se pripremio dialdehid celuloze¹²⁴. Ovaj dialdehid je dalje oksidovan korišćenjem blago zakišljenog natrijum hlorita. Adsorpcioni kapacitet za Ni²⁺ bio je 3,13 mmol·g⁻¹. Pulpa mekog drveta izbeljena vodonik peroksidom, a potom modifikovana magnezijum bisulfatom korišćena je za proces N₂O₄-posredovane oksidacije¹²⁵. Oksidovana celuloza je efikasno korišćena u formi filterskih listova kako bi se uklonili neki metalni joni iz vodenog rastvora¹²⁵⁻¹²⁷.

Dalje, oksiceluloza je primenjena u jonoizmenjivačkoj koloni i u šaržnom procesu za uklanjanje Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona¹²⁵. Adsorpcioni kapaciteti dobijeni u studijama koje su sproveli Foglarova i saradnici i Batmaz i saradnici^{125,126} bili su mnogo niži nego oni izvešteni u nekim drugim studijama vezanim za oksidaciju celuloze^{124,127}.

2.6.2.4 Eterifikacija

Pojava rastvarača koji su korisni za derivatizaciju reakcije, počev od N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl stvorila je mogućnost daleko selektivnijih reakcija celuloze. Istraživači su detaljno istražili mogućnost iskorišćavanja inherentnih razlika u reaktivnosti između hidroksila celuloze. Ključne razlike u reaktivnosti uključuju veću kiselost 2-OH grupe i činjenicu da je 6-OH primarni alkohol, te da stoga ima značajno manje steričnih smetnji od ostalih hidroksilnih grupa. Do danas su se istraživači najviše usresredili na eksploataciju veće reaktivnosti 6-OH grupe¹²⁸. Pokazalo se da je eterifikacija daleko efikasnija i opštija strategija za regioselektivnu supstituciju nego esterifikacija zbog blizine glomazne grupe atomu ugljenika koji će biti supstituisan u etru.

Celulozni etri (CE) dobijaju se iz celuloze postupkom eterifikacije tokom kojeg su OH grupe C-2, C-3, C-6 anhidroglukozne jedinice u molekulu celuloze bar delimično supstituisane drugim grupama¹²⁸. Reakcije celuloze sa etilen oksidom ili drugim epoksidima, daju na primer HPMC (hidroksipropil metil celulozu), HEMC (hidroksietil metil celulozu) i HEC (hidroksietil celulozu)¹²⁸. Tipična reakcija hidroksipropilacije izvedena je u dva koraka, alkalizacijom i eterifikacijom celuloze u reakciji sa epihlorohidrinom, pri čemu su dobijene reaktivne epoksidne grupe za dalju funkcionalizaciju sa polietileniminom kao helatnim agensom. Adsorpciona svojstva ovih celuloznih etara proučavana su za neke jone teških metala. Za sintezu adsorbenta od kokosovog jezgra, kokosovo jezgro je prvo umreženo sa epihlorohidrinom u epoksi etar koji je zatim korišćen za derivatizaciju¹²⁹. Osetljiva komponenta za umrežavanje mogu biti hidroksilne grupe celulozne jedinice prisutne u jezgru ($\text{CH}_2\text{-OH}$). Amino grupe naknadno su uvedene u sporedni proizvod epoksi propila nakon reakcije sa 50% rastvorom dimetilamina. Navedena studija je pokazala da dimetilamino-hidroksipropil derivat epihlorohidrinskog umreženog kokosovog jezgra u obliku anjonskog izmenjivača, predstavlja efikasan adsorbent za uklanjanje As(V) iz vodenih rastvora sa efikasnošću uklanjanja od 99,2%.

2.6.2.5 Alkalni tretman celuloze

Obrada celuloze alkalnim rastvorom ima značajan uticaj na morfološka, molekularna i supramolekularna svojstva celuloze, uzrokujući promene kristalnosti, strukture pora, pristupačnosti, krutosti i orijentacije fibrila u celuloznim vlaknima. Alkalni tretman indukuje promene kroz povećanje površine celuloze, prosečne zapremine pora i prečnika pora. Tretman sa alkalijama može poboljšati mehanička i hemijska svojstva celuloznih vlakana kao što su dimenzionalna stabilnost, tendencija fibrilacije, zatezna čvrstoća i reaktivnost¹³⁰.

Alkalna celuloza nastala nakon obrade natrijum hidroksidom veoma je važan međuprodukt, jer je reaktivnija od izvorne celuloze. To znači da reagensi mogu lakše prodreti u nabubrelu strukturu celuloze i reagovati sa hidroksilnim grupama. Supstitucija hidroksilnih grupa je lakša zbog deprotonacije hidroksilnih grupa što rezultuje sa više nukleofilnog kiseonika na hidroksilnim grupama nabubrele alkali-celuloze. Hidroksilne grupe na C6 i C2 atomima su pristupačnije nego u nativnoj strukturi celuloze I. Alkali-celuloza se nalazi u nekoliko različitih kristalnih oblika koji se razlikuju u dimenzijama jediničnih ćelija.

2.6.2.6 Silanizacija

Površinske modifikacije korišćenjem silana popularan su način modifikovanja celuloznih vlakana, stoga su interakcije silanskih kuplujućih agenasa sa prirodnim vlaknima dobro poznate. Kuplujući agensi obično unapređuju stepen umrežavanja u regionu interakcija i obezbeđuju perfektno vezivanje. Silani se podvrgavaju hidrolizi, kondezaciji i fazi formiranja veza. Silanoli mogu formirati polisiloksanske strukture reakcijom sa hidroksilnom grupom celuloznih vlakana. U prisustvu vlage, hidrolizabilna alkoksi grupa dovodi do stvaranja silanola. Silanoli tada reaguju sa hidroksilnom grupom vlakana formirajući stabilne kovalentne veze¹¹⁹. Adsorpciona svojstva silanima funkcionalizovane celuloze su široko istražena i utvrđeno je da su to efikasni adsorbenti za uklanjanje metala iz vodenih rastvora. Nanostrukturni adsorbent dobijen reakcijom aminopropil trietoksisilana sa mikrofibrilovanom celulozom za uklanjanje teških metala pripremljen je bez hemikalija štetnih po okolinu. Tako dobijeni adsorbent pokazao se veoma efikasnim u uklanjanju Ni^{2+} jona sa maksimalnim kapacitetom od $2,73 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Visok adsorpcioni kapacitet APS/MFC adsorbenta pripisan je prisustvu amino grupa ($-\text{NH}_2$) aminosilana i/ili hidroksilnih ($-\text{OH}$) grupa celuloznih vlakana¹³¹.

2.6.3 Metode dobijanja magnetnih adsorbenata

Metode koje se koriste za dobijanje magnetnih adsorbenata mogu se podeliti u sledeće kategorije prema podacima iz literature: 1) hemijska koprecipitacija, 2) termičko razlaganje, 3) hidrotermalna metoda, 4) sol-gel, 5) hemijska redukcija¹³².

Među navedenim metodama, najviše se koristi hemijska koprecipitacija, a dobijanje kompozita vrši se na sledeće načine:

- Smeša rastvora gvožđa ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) i matriksa uz dodavanje amonijum ili natrijum hidroksida ili $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kako bi se istaložile nanočestice gvožđa na površini matriksa^{98,99,133-138},

- priprema nanočestica magnetita (Fe_3O_4) taloženjem pomoću $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa dodacima kao što su $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, EDTA^{139,140},

- taloženje nanočestica gvožđa (Fe_3O_4), zatim smeša Fe_3O_4 sa materijalima kao što su *Cyclosorus interruptus*, silika i p-fenilendiamin-tiourea-formaldehid polimer; i na kraju, dodatak 3-aminopropiltrioksisilana/tetraetil ortosilikata/kalijum persulfata, zavisno od konačne primene kompozita^{98,141,142}.

2.6.4. Hibridni adsorbenti na bazi celuloze

Nova vrsta efikasnog reciklabilnog adsorbenta, magnetne hitozan-celulozne hibridne mikrosfere (MCCM) pripremljene su sol-gel metodom¹⁴³. Ugrađivanjem magnetnih nanočestica $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u matricu hitozan/celuloza, kombinovani su obnovljivost i biokompatibilnost hitozana i celuloze sa magnetnim svojstvima $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ da bi se stvorio hibridni sistem za uklanjanje jona teških metala. Korišćenjem ovog adsorbenta ostvareni kapacitet pri uklanjanju Pb^{2+} jona iznosio je $45,86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (šaržni testovi su izvedeni sa inicijalnom koncentracijom od $120 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Celulozno-dijatomske hibridne kuglice modifikovane anhidridom maleinske kiseline pokazale su se efikasnim u uklanjanju jona olova iz vodenih rastvora sa ostvarenim kapacitetom od $44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pri početnoj koncentraciji olova u rastvoru od $800 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 6 i na temperaturi $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁴⁴. Korišćenjem hibridnih hidrogelova od hitozana i celuloze pripremljenih iz jonske tečnosti sa nanetim magnetitom (Fe_3O_4), postignut je adsorpcioni kapacitet od $28,1 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ prilikom uklanjanja olova¹⁴⁵. Celuloza/ ZrO_2 nanohibrid upotrebljen je uspešno kao selektivni adsorbent za Ni^{2+} jone (79,9

mg·g⁻¹)¹⁴⁶. Bo i saradnici prikazali su postupak kombinovanja dva materijala, poroznog celuloznog aerogela (CA) i zeolitno-imidazolnog okvira (ZIF-8) u jedinstven hibridni adsorbent za uklanjanje Cr(VI) iz vode¹⁴⁷. Ovaj hibridni aerogel (nazvan ZIF-8@CA) dao je zadovoljavajući adsorpcioni kapacitet u uklanjanju Cr(VI) (41,8 mg·g⁻¹). Hibridni materijali izvedeni iz celuloze/silicijum dioksida (CSH) funkcionalizovani su jonima aluminijuma, kalcijuma i propilamonijuma, a zatim testirani za moguću upotrebu u uklanjanju arsena iz vodenih rastvora. CSH su sintetisani sol-gel metodom korišćenjem izbeljene pulpe kao izvora celuloznih vlakana i tetraetoksisilana (TEOS) kao glavnog prekursora silike. Mreža silike napravljena in situ sadržala je različite ugrađene katjone kao što su propilamonijum (CSH-PA), aluminijum (CSH-Al) i kalcijum (CSH-Ca). Hibridni materijali pokazali su slabe performanse u odnosu na uklanjanje arsena iz vodenih rastvora, pri čemu je maksimalno uklanjanje arsena od 20% ostvareno pomoću CSH-PA¹⁴⁸.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Materijali i reagensi

Za eksperimente u okviru ove doktorske disertacije korišćeni su sledeći materijali i hemikalije:

- Otpadni celulozni materijal dobijen iz belih pamučnih majica,
- otpadni celulozni papir dobijen od firme za preradu i proizvodnju papira (“Just paper doo” Barič, Srbija);
- dijatomejska zemlja (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- lignin, kraft (Merck, Nemačka),
- taninska kiselina (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za sintezu dianhidrida dietilentriamin-pentasilirćetne kiseline: dietilentriamin-pentasilirćetna kiselina (DTPA)- $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$; piridin- C_5H_5N ; anhidrid sirćetne kiseline- $C_4H_6O_3$; dietiletar- $C_4H_{10}O$ (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za predtretman celuloznih vlakana: sumporna kiselina- H_2SO_4 ; vodonik-peroksid- H_2O_2 ; natrijum-hidroksid- $NaOH$; dimetilacetamid (DMAc)- C_4H_9NO ; dimetilsulfoksid (DMSO) - C_2H_6OS ; litijum hlorid- $LiCl$; etanol 96%- C_2H_6O (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za pripremu amino-funkcionalizovanih celuloznih vlakana i amino-funkcionalizovane dijatomejske zemlje: (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES)- $C_9H_{23}NO_3Si$; 96% etanol- C_2H_6O ; toluol- C_7H_8 (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za modifikaciju amino-funkcionalizovanih celuloznih vlakana sa dianhidridom dietilentriamin-penta sirćetne kiseline: piridin- C_5H_5N ; dimetilsulfoksid (DMSO)- C_2H_6OS ; tetrahidrofuran (THF)- C_4H_8O (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za pripremu membrane sa amino-funkcionalizovanim celuloznim vlaknima, funkcionalizovanim celuloznim vlakanima sa dianhidridom dietilentriamin-pentasilirćetne kiseline i amino-funkcionalizovanom dijatomejskom zemljom: dimetilformamid (DMF)- C_3H_7NO (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za pripremu hibridne membrane modifikovane magnetitom: ksilen- C_8H_{10} ; gvožđe(II)-sulfat heptahidrat $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; kalijum-nitrat- KNO_3 ; kalijum-hidroksid- KOH (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za epoksidaciju lignina epihlorohidrinom: epihlorohidrin (ECH)- C_3H_5ClO ; tertrabutylamonijum hlorid (TBAC)- $C_{16}H_{36}ClN$; dietil etar- $(C_2H_5)_2O$ (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za funkcionalizaciju otpadnog celuloznog papira nakon predtretmana: 3-(karbometoksi) propionil-hlorid (CPC)- $C_5H_7ClO_3$; tetrahidrofuran (THF)- C_4H_8O ; piridin- C_5H_5N ; dietilentriamin (DETA)- $C_4H_{13}N_3$; etanol- C_2H_6O (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za silanizaciju funkcionalizovanog otpadnog celuloznog papira: 3-glicidoksi propiltrimetoksi silan (GLYMO)- $C_9H_{20}O_5Si$ (Evonik Resource Efficiency GmbH, Germany), toluol- C_7H_8 (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za pripremu Cell-EL i Cell-EL-TA membrana: dimetilformamid (DMF)- C_3H_7NO (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za određivanje poroznosti membrane i veličine pora: etanol- C_2H_6O (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za određivanje tačke nultog naelektrisanja, pH_{pzc}: natrijum-hidroksid- $NaOH$; hlorovodonična kiselina- HCl (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za određivanje sadržaja amino grupa i kiselinskog broja: kalijum-hidroksid- KOH ; metil oranž indikator- $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$; izopropil alkohol- C_3H_8O (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),

- za određivanje epoksidnog broja: metilen hlorid- CH_2Cl_2 ; tetraetilamonijum bromid- $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}$; perhlorna kiselina- HClO_4 ; kristal violet indikator- $\text{C}_{25}\text{N}_3\text{H}_{30}\text{Cl}$ (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za izvođenje adsorpcionih eksperimenata: rastvori olova, nikla, arsena (Accustandard, USA) i Cr(VI) (Merck, Nemačka), dobijeni razblaživanjem komercijalnih standardnih rastvora koncentracije $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$,
- za proces regeneracije adsorbenata i taloženje desorpcionog rastvora: natrijum hidroksid- NaOH ; hlorovodonična kiselina- HCl ; natrijum hidrogenkarbonat- NaHCO_3 ; natrijum hlorid- NaCl ; kalcijum oksid- CaO ; magnezijum oksid- MgO ; kalcijum hidroksid- Ca(OH)_2 ; gvožđe sulfid- FeS ; natrijum sulfid- Na_2S (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- za podešavanje pH vrednosti: natrijum-hidroksid- NaOH ; azotna kiselina- HNO_3 (Sigma-Aldrich (Merck), Nemačka),
- dejonizovana voda (MilliQ) električne otpornosti $< 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ korišćena je u svim eksperimentima,
- azot- N_2 (Messer, Srbija),
- za ispitivanje performansi membrana i proračun molekuskog elektrostatičkog potencijala (MEP) i polja molekulkih interakcija (MIF): boje, metil-oranž (MO); metilen plava (MB); reaktivna crna 5 (RB5) i direkt crvena 80 (DR80) (Merck, Nemačka).

3.2 Postupci pripreme, modifikacije celuloznih vlakana i dobijanja membrana

I tip membrane-Membrana na bazi celuloze modifikovana magnetitom

3.2.1 Sinteza dianhidrida dietilentriamin-pentasilirćetne kiseline (DTPA dianhidrid)

Dianhidrid dietilentriamin-pentasilirćetne kiseline dobijen je na sledeći način: u trogri balon opremljen termometrom, nastavkom za dovod azota (N_2) i levkom za ukapavanje, dodat je rastvor dietilentriamin-pentasilirćetne kiseline u piridinu ($0,033 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), a zatim je ukapavan anhidrid sirćetne kiseline u trajanju od 3 minuta, u struji azota. Smeša je mešana na magnetnoj mešalici i zagrevana na $65 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 časa. Dobijeni reakcioni proizvod je ohlađen i filtriran, zatim je ispran anhidridom sirćetne kiseline i dietiletom i osušen pod vakuumom da bi se dobio DTPA dianhidrid.

3.2.2 Predtretman celuloznih vlakana (Cell)

Predtretman celuloznih vlakana izvršen je kako bi se uklonile nečistoće, povećala poroznost vlakana i dobio kvantitativno veći broj dostupnih površinskih funkcionalnih grupa, uglavnom hidroksilnih.

Primenjeni su različiti predtretmani celuloznih vlakana i dijatomejske zemlje korišćenjem rastvora kiseline (1 i 5% H_2SO_4), rastvora kiseline i vodonik-peroksida (1-5% H_2SO_4 i 1-5% H_2O_2), NaOH (1-5%), sistema rastvarač/so (DMSO i DMAc sa 5% LiCl) ili njihove kombinacije na različitim temperaturama ($20\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$). Nakon mehaničkog i mikroskopskog ispitivanja utvrđena je optimalna procedura: 10 g celuloznih vlakana (Cell) potopljeno je u 0,5 % rastvor NaOH na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h, a zatim nekoliko puta isprano sa dejonizovanom vodom i etanolom. Dobijena vlakna su natopljena sa 100 cm^3 rastvora DMAc/LiCl (5% LiCl) na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 h, kako bi se uklonile nečistoće, prouzrokovalo bubrenje materijala, tj. da bi se povećala površinska reaktivnost. Finalno, materijal je ispran sa puno dejonizovane vode i osušen korišćenjem tehnike zamrzavanja/sušenja (zamrzavanje na $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h, zatim sušenje na $-50 \text{ }^\circ\text{C}/0,05 \text{ mbar}$ tokom 24 h i na $-70 \text{ }^\circ\text{C}/0,01 \text{ mbar}$ tokom 1 h).

3.2.3 Amino-funkcionalizacija celuloznih vlakana i dijatomejske zemlje

Upotreba (3-aminopropil)trietoksisilana (APTES) kao površinskog modifikatora/kuplujućeg agensa za amino-funkcionalizaciju efikasan je metod za modifikaciju fizičkih i hemijskih svojstava tretiranih vlakana. Nakon predtretmana i aktivacije, 10 g celuloznih vlakana modifikovano je korišćenjem različitih koncentracija rastvora APTES-a u toluolu (100 cm^3): 2,5%, 5,0%, 7,5% i 10,0%.

Na osnovu određenog broja uvedenih amino grupa kao naoptimalniji odabran je 5% (v/v) rastvor APTES-a. Postupak silanizacije trajao je 10 h, nakon čega je u reakcionu smešu dodato 5 cm^3 96% etanola, kap po kap. Nakon hlađenja dobijeni proizvod je filtriran, ispran toluolom i etanolom i osušen pod vakuumom na $50 \text{ }^\circ\text{C}/2000 \text{ Pa}$, u trajanju od 6 h.

Na sličan način dobijena je i amino-funkcionalizovana dijatomejska zemlja (D-APTES): $0,5 \text{ g}$ dijatomejske zemlje suspendovano je u 15 cm^3 suvog toluola u troglrom balonu sa termometrom, povratnim hladnjakom i nastavkom za dovod azota. Zatim je dodato $0,5 \text{ cm}^3$ APTES-a i reakciona smeša je zagrevana na $70 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 10 h. Dobijena smeša je ohlađena, filtrirana, isprana toluolom (20 cm^3) i etanolom (20 cm^3), osušena pod vakuumom ($50 \text{ }^\circ\text{C}/2000 \text{ Pa}$) i čuvana u eksikatoru do korišćenja.

3.2.4 Priprema Cell-DTPA vlakana

Pripremljena amino-funkcionalizovana vlakana Cell-NH₂ (10 g) isprana su sa 50 cm^3 piridina, potopljena u smešu koja je sadržala 50 cm^3 DMSO i 50 cm^3 piridina i tretirana su sa $2,5 \text{ g}$ DTPA dianhidrida u troglrom balonu sa okruglim dnom od 250 cm^3 , opremljenim termometrom, povratnim hladnjakom i nastavkom za dovod azota. Smeša je zagrevana na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h u struji azota. Nastali proizvod Cell-DTPA je filtriran, ispran suvim tetrahidrofuranom i čuvan u eksikatoru.

3.2.5 Optimizacija dobijanja Cell-MG hibridne membrane primenom metode odzivnih površina (RSM)

RSM metoda je veoma korisna statistička alatka za dizajn i analizu eksperimenata usmerenih ka optimizaciji složenih hemijskih i fizičkih procesa¹⁴⁹.

Metoda odzivnih površina primenjena je kako bi se ispitaio uticaj najbitnijih ulaznih promenljivih na sintezu Cell-COOH membrane u odnosu na odziv (kapacitet adsorpcije) jona Ni²⁺ u šaržnom sistemu¹⁵⁰⁻¹⁵³. Tokom optimizacije korišćen je D-optimalni dizajn, sa dve (tabela 1) i tri ulazne promenljive (tabela 2) koji smanjuje na minimum odstupanja povezana sa procenom koeficijenata za model. Kodirane i operativne vrednosti odabranih promenljivih prikazane su u tabelama sa eksperimentalnim planom koji je sadržao 18 i 16 ciklusa eksperimenata, sa po 5 ponavljanja u centralnoj tački. Svaki od eksperimenata, izuzev centralne tačke, urađen je u duplikatu. U tabeli 1 izlazna zavisna (odziv) je sadržaj COOH grupa u Cell-COOH membrani, dok je u tabeli 2 izlazna zavisna kapacitet adsorbenta Cell-MG u odnosu na nikel, $q_{e[\text{Ni}^{2+}]}$. Za kreiranje eksperimentalnog plana, statističku i grafičku obradu rezultata korišćen je komercijalni softver *Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA)*. Ovim softverom su eksperimentalni podaci obrađeni polinomnom jednačinom drugog reda, a koeficijenti funkcije odziva kao i njihov statistički značaj procenjeni su metodom najmanjih kvadrata. ANOVA test je korišćen kako bi se utvrdila adekvatnost korišćenog modela.

Tabela 1. Eksperimentalni plan dobijen primenom D-optimalnog dizajna RSM metode, sa dve ulazne promenljive i odzivom - sadržaj uvedenih karboksilnih grupa u adsorbent

Broj eksperimenta	m_{DAPTES} (g)	$m_{\text{Ceel-DTPA}}$ (g)	Odziv, Sadržaj COOH grupa ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
1.	0,5	10	0,721
2.	0	2,25	0,140
3.	1	10	0,705
4.	1	2	0,327
5.	0,28	2	0,313
6.	0	10	0,766
7.	1	10	0,705
8.	0	4,59	0,309
9.	1	2	0,327
10.	0,5	6	0,492
11.	1	6	0,578
12.	0,5	6	0,492
13.	0	2,25	0,140
14.	1	10	0,705
15.	0,125	7,23	0,606
16.	0	10	0,766
17.	0,640	2,37	0,390
18.	0,56	6,57	0,506

Tabela 2. Eksperimentalni plan dobijen primenom D-optimalnog dizajna RSM metode sa tri ulazne promenljive i odzivom - adsorpcioni kapacitet Cell-MG membrane

Broj eksperimenta	pH	$C_{[\text{FeSO}_4]}$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	t (min)	Odziv, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1.	12	0,25	60	75
2.	4	0,40	90	47
3.	4	0,25	60	64
4.	8	0,10	60	86
5.	12	0,10	30	60
6.	4	0,10	90	63
7.	12	0,40	30	67
8.	8	0,25	30	85
9.	8	0,25	90	87
10.	4	0,10	30	46
11.	8	0,40	60	62
12.	8	0,25	60	86
13.	12	0,10	90	67
14.	4	0,40	30	60
15.	12	0,40	90	56
16.	8	0,25	60	85

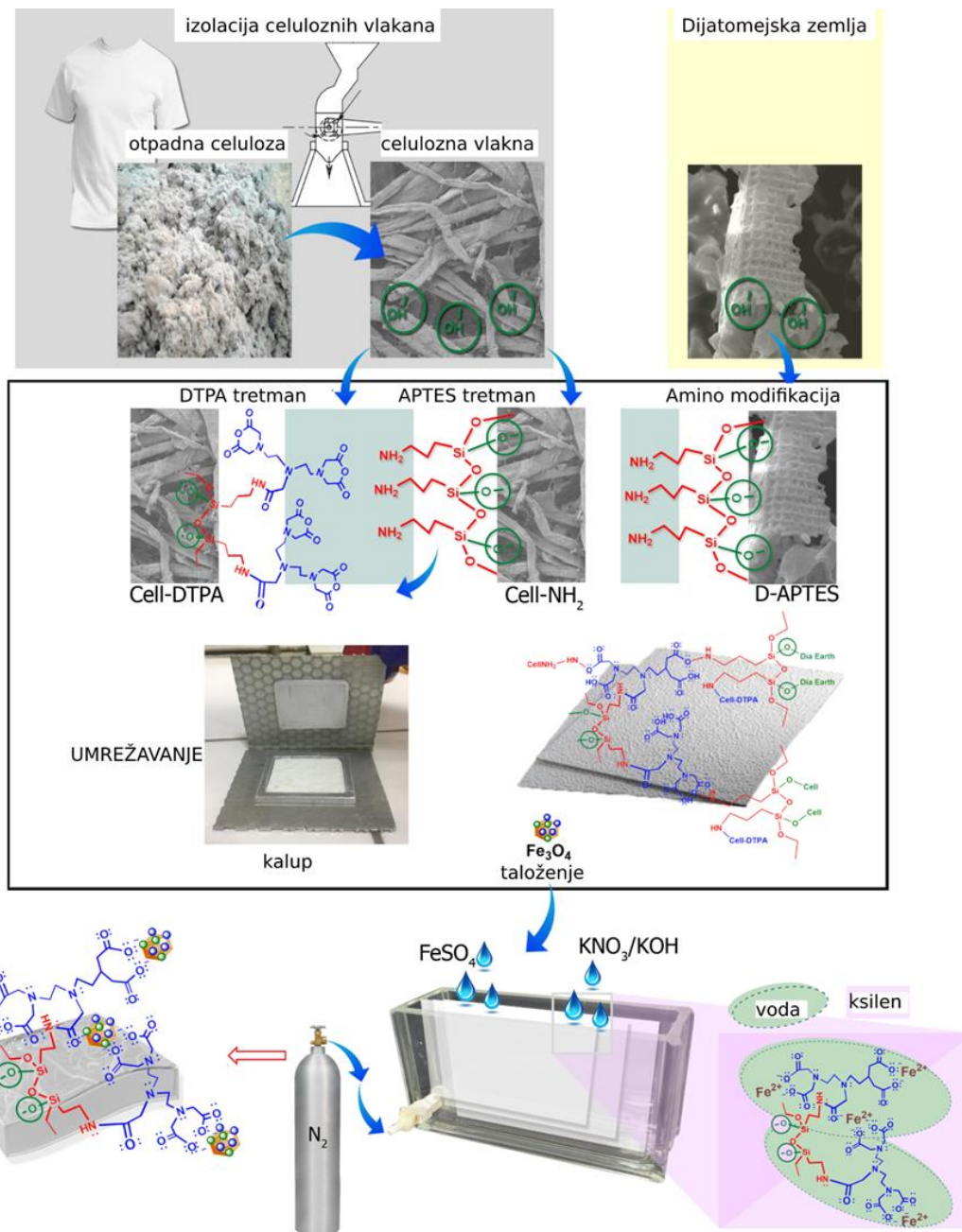
3.2.6 Priprema Cell-COOH membrane

Metoda optimizacije (uzimajući u obzir količine Cell-DTPA i D-APTES) primenjena je kako bi se dobila željena mehanička i hidrodinamička svojstva Cell-COOH membrane izvođenjem što manjeg broja eksperimenata.

Za pripremu membrane je korišćen jednostavan metod: 8,5 g Cell-DTPA i 1,0 g Cell-NH₂ fino je dispergovano u 50 cm³ suvog DMF-a uz mehaničko mešanje pri broju obrtaja od 500 rpm u trajanju od 15 minuta, u struji azota. Suvi D-APTES (0,5 g) dodat je u reaktor i proces je nastavljen narednih 30 minuta na temperaturi od 15-20 °C. Filtracija materijala je izvedena korišćenjem celulozne membrane (0,22 μm) bez primene vakuuma da bi se dobila slojevita struktura (debljine 5 mm) sve dok nije postignuto kapljanje rastvarača. Nakon sušenja na sobnoj temperaturi u trajanju od 2 h dobijena membrana je pritisnuta između poroznih aluminijumskih ploča debljine 0,2 mm u presi, pri opterećenju od 20-30 kN uz zagrevanje na 80 °C. Cilj je bio da se dobije kompaktni materijal kao rezultat reakcije umrežavanja (formiranja amidne veze).

3.2.7 Trostepeni postupak pripreme Cell-MG hibridne membrane

Cell-COOH membrana (10 g) natopljena je sa 100 cm³ ksilena u staklenoj posudi sa ventilima za dovod i odvod gasa. Pri neprekidnom protoku azota kroz dvofazni sistem ksilen/Cell-COOH u trajanju od 15 minuta izvršeno je sporo dodavanje 20 cm³ (0,26 mol dm⁻³) rastvora FeSO₄·7H₂O. Optimizacija sinteze Cell-MG hibridne membrane izvedena je u odnosu na finalnu pH vrednost i koncentraciju FeSO₄·7H₂O (tabela 2). Prema preliminarnim rezultatima ustanovljena je sledeća optimalna procedura: Precipitacija magnetita (MG) izvedena je u kontinualnom toku N₂ na 90 °C, dodavanjem kap po kap 10 cm³ rastvora koji je sadržao 0,1173 g KNO₃ i 0,870 g KOH, u trajanju od 20 minuta (2 minuta je vršeno dodavanje rastvora/1 minut ultrazvuk-20 kHz) u disperziju ksilena/Cell-COOH impregniranu sa FeSO₄·7H₂O. Reakciona smeša je zagrevana na 90 °C tokom 60 minuta, a zatim ostavljena preko noći do završetka procesa kristalizacije. Dobijeni adsorbent Cell-MG hibridna membrana isprana je potom dejonizovanom vodom i podvrgnuta postupku zamrzavanja/sušenja. Radi poređenja, primenjen je i trostepeni postupak korišćenjem 20 cm³ (87 mmol·dm⁻³) FeSO₄·7H₂O i 10 cm³ (39 mg KNO₃ i 290 mg KOH). Šema eksperimentalne opreme i postupaka modifikacije korišćenih u pripremi Cell-MG hibridne membrane data je na slici 8.



Slika 8. Šema eksperimentalne opreme i postupaka modifikacije za pripremu Cell-MG hibridne membrane

II tip membrana- Bio-membrane na bazi modifikovane celuloze, lignina i taninske kiseline

3.2.8 Predtretman otpadnog celuloznog papira (Cell)

Otpadni celulozni materijal je prvo samleven pomoću uređaja Hollender beat. Prečišćavanje je izvedeno kako bi se uklonile organske i neorganske nečistoće. Samlevena Cell vlakana (100 g) tretirana su rastvorom (1 dm³) koji je sadržao 2% H₂SO₄ i 2% H₂O₂, uz magnetno mešanje 30 minuta, na temperaturi od 20 °C i naknadni ultrazvučni tretman 15 minuta. Vlakna su zatim filtrirana pod vakuumom i dobro isprana dejonizovanom vodom (dok pH vrednost filtrata nije dostigla 6). Proizvod je sušen na 80 °C u trajanju od 6 h.

3.2.9 Tretman aktiviranih Cell vlakana sa LiCl/DMSO

Aktivirana Cell vlakna suspendovana su u 4% rastvoru LiCl/DMSO uz mešanje na 25 °C, 6 h. Ovako tretiran materijal regenerisan je u dejonizovanoj vodi, filtriran pod vakuumom i zatim dobro ispran sa 96% rastvorom etanola kako bi se dobila prečišćena Cell vlakna.

3.2.10 Epoksidacija lignina (EL)

Epoksidacija lignina izvedena je reakcijom alkalnog kraft lignina i epihlorohidrina (ECH) pri masenom odnosu lignina i NaOH od 1:1,5. Prvo je 75 g ECH dodato u balon sa okruglim dnom (500 cm³) koji je opremljen refluksnim kondezatorom, levkom za ukapavanje i ulaznom cevčicom za azot. Nakon toga, 15 g lignina (prethodno dispergovanog u 100 cm³ DMSO uz primenu ultrazvučnog tretmana), dodavano je polako u ECH i zagrevano na 80 °C uz magnetno mešanje. Kada je temperatura rastvora dostigla 80 °C, dodat je tertrabutylamonijum hlorid (TBAC, 2 mas.% lignina), a zatim je reakcija nastavljena 3 h. Nakon hlađenja reakcione smeše na 70 °C u kapima je dodato 112,5 cm³ rastvora natrijum hidroksida (NaOH 20%) i nastavljeno je sa mešanjem naredna 4 h. Posle hlađenja rastvora proizvod je ispran dva puta dietiletom (2 x 100 cm³) i dejonizovanom vodom do neutralnog pH. Proizvod je zatim prenet u aparat za vakuum destilaciju sa kratkom kolonom sposobnom da održi pritisak od ~ 1 kPa i osušen pod vakuumom na 50 °C. Dobijeno je 12,4 g visoko viskozne smeđe tečnosti (82,7%).

3.2.11 Funkcionalizacija predtretiranog otpadnog celuloznog papira (Cell-DETA)

Modifikacija je izvedena u balonu opremljenom levkom za ukapavanje, nastavkom za azot, termometrom i kondezatorom. Funkcionalizacija je izvršena na sledeći način: 10 g predtretiranih celuloznih vlakana suspendovano je u smeši 10 cm³ suvog THF-a i 3 cm³ piridina. Narednih 15 minuta postepeno je dodavan rastvor 3-(karbometoksi) propionil-hlorida (2 g u 10 cm³ THF-a) uz održavanje temperature na <10 °C, nakon čega je nastavljeno sa mešanjem 5 h na 20 °C, a potom sa mešanjem 2 h na 50 °C. Ovako nastali proizvod, Cell-CPC je filtriran pod vakuumom i ispran sa 50 cm³ suvog THF-a i 100 cm³ etanola, a zatim osušen kako bi se koristio u sledećem koraku modifikacije. U suvom balonu Cell-CPC je pomešan sa 100 cm³ suvog THF-a i 15 cm³ dietilentriamina (DETA) i zagrevan na 60 °C, 8 h. Dobijeni proizvod je prečišćen vakuum filtracijom, ispran sa 50 cm³ suvog THF-a i 50 cm³ etanola pri čemu je posle sušenja na 50 °C, 4 h, dobijen Cell-DETA proizvod.

3.2.12 Silanizacija otpadnog celuloznog papira (Cell-Glymo)

Prečišćena Cell vlakana (20 g) tretirana su agensom za kuplovanje, 3-glicidoksipropiltrimetoksi silanom (Glymo). Vlakna su suspendovana u 100 cm³ 5% rastvora silana u toluolu, na 70 °C u trajanju od 6 h. Zatim je dobijen proizvod filtriran pod vakuumom, ispran sa 50 cm³ suvog toluola i sušen na 80 °C, 6 h.

3.2.13 Optimizacija dobijanja Cell-EL i Cell-EL-TA membrana primenom metode odzivnih površina (RSM)

RSM metoda primenjena je kako bi se ispitaio uticaj ulaznih promenljivih parametara na sintezu membrana u odnosu na odziv, zavisni izlazni parametar - kapacitet adsorbenta za katjone Ni²⁺ i oksianjone Cr(VI). Za eksperimentalni plan korišćen je D-optimalni dizajn, sa tri promenljive, a vrednosti odabranih promenljivih prikazane su u tabelama sa eksperimentalnim planom koji je sadržao 23 eksperimentalna ciklusa, sa po 5 ponavljanja u centralnoj tački. Svaki od eksperimenata, izuzev centralne tačke, izveden je u duplikatu. Zavisna promenljiva je kapacitet adsorbenata (membrana)- Cell-EL i Cell-EL-TA u odnosu na nikel, $q_{e[Ni^{2+}]}$ i Cr(VI), $q_{e[Cr(VI)]}$.

Tabela 3. Eksperimentalni plan dobijen primenom D-optimalnog dizajna RSM metode sa tri ulazne promenljive i odzivom - adsorpcioni kapacitet Cell-EL membrane

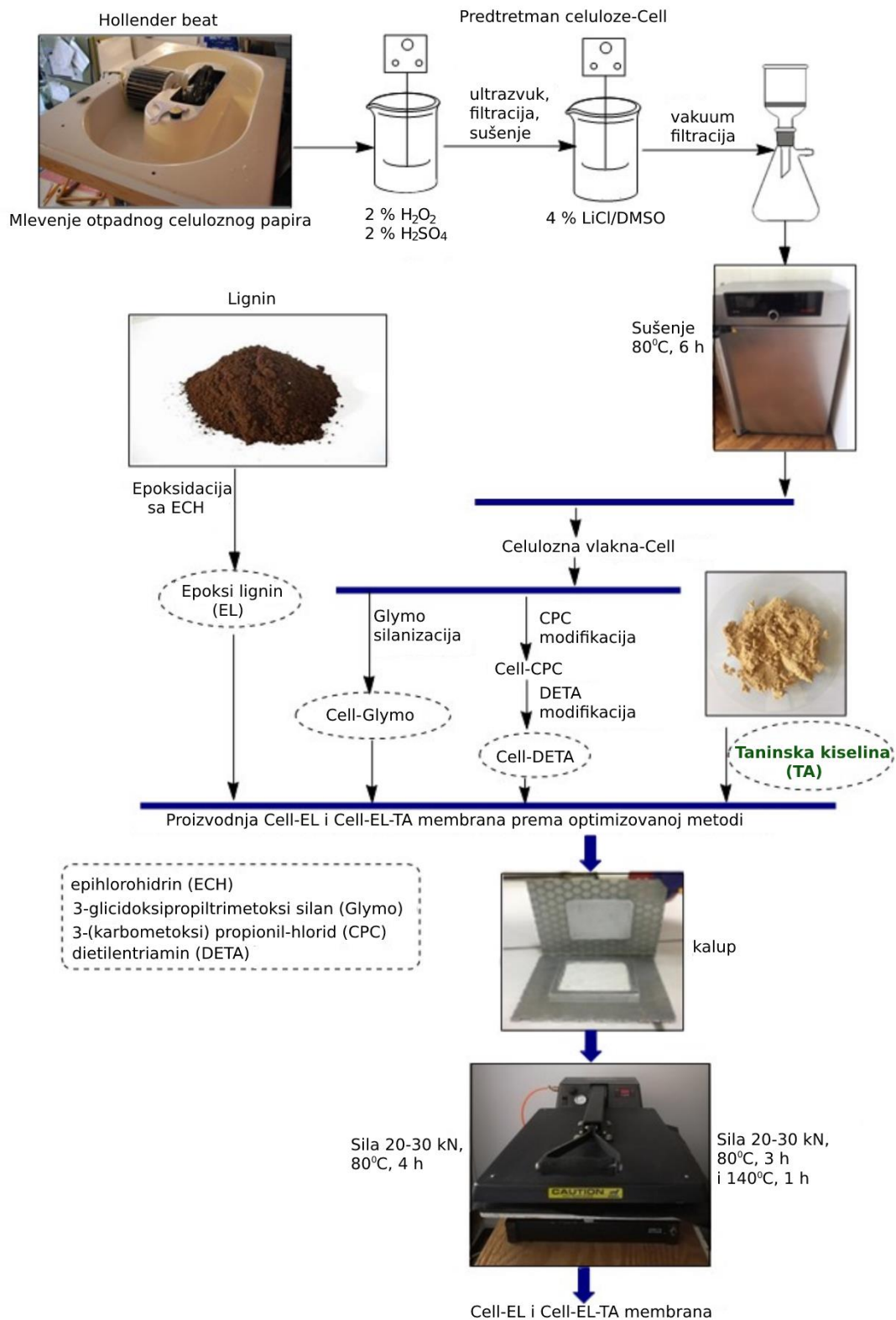
Broj eksp.	Uslovi			Odziv	
	Cell-Glymo/EL, mas.%)	Cell-DETA, (mas.%)	Temperatura, (°C)	Eksp. q_{max} za Ni ²⁺ (mg g ⁻¹)	Predviđene vrednosti
1.	1,5	20	70	22,59	22,58
2.	2,5	20	70	22,28	22,14
3.	1,5	30	70	21,49	21,72
4.	2,5	30	70	24,45	24,02
5.	1,5	20	90	24,45	24,35
6.	2,5	20	90	25,63	24,85
7.	1,5	30	90	23,66	23,24
8.	2,5	30	90	27,02	26,49
9.	1,5	20	70	22,59	22,58
10.	2,5	20	70	22,28	22,14
11.	1,5	30	70	21,49	21,72
12.	2,5	30	70	24,45	24,02
13.	1,5	20	90	24,45	24,35
14.	2,5	20	90	25,63	24,87
15.	1,5	30	90	23,66	23,24
16.	2,5	30	90	27,02	26,49
17.	1	25	80	19,52	19,59
18.	3	25	80	20,70	22,39
19.	2	15	80	20,05	20,86
20.	2	35	80	20,70	21,65
21.	2	25	60	23,66	23,79
22.	2	25	100	26,36	27,97
23.	2	25	80	24,85	26,49

Tabela 4. Eksperimentalni plan dobijen primenom D-optimalnog dizajna RSM metode sa tri ulazne promenljive i odzivom - adsorpcioni kapacitet Cell-EL-TA membrane

Broj eksp.	Uslovi			Odziv	
	Cell-Glymo/EL, (mas.%)	TA/Cell-DETA, (mas.%)	Temperatura, (°C)	Eksp. q_{max} Cr(VI)(mg g ⁻¹)	Predvidjene vrednosti
1.	1,5	0,75	50	48,84	49,04
2.	2,5	0,75	50	54,08	57,51
3.	1,5	1,25	50	67,70	66,35
4.	2,5	1,25	50	63,81	68,51
5.	1,5	0,75	70	72,86	72,80
6.	2,5	0,75	70	60,18	62,06
7.	1,5	1,25	70	71,29	70,91
8.	2,5	1,25	70	71,29	73,66
9.	1,5	0,75	50	65,38	66,35
10.	2,5	0,75	50	56,32	57,51
11.	1,5	1,25	50	67,70	66,35
12.	2,5	1,25	50	71,29	68,51
13.	1,5	0,75	70	72,86	72,80
14.	2,5	0,75	70	60,18	62,06
15.	1,5	1,25	70	71,29	70,90
16.	2,5	1,25	70	71,29	71,16
17.	1	1	60	52,65	56,04
18.	3	1	60	48,84	47,44
19.	2	0,5	60	52,65	50,98
20.	2	1,5	60	56,32	60,09
21.	2	1	40	74,43	75,26
22.	2	1	80	82,70	84,36
23.	2	1	60	78,77	80,73

3.2.14 Priprema Cell-EL i Cell-EL-TA membrane

Metoda pripreme membrana izvedena je tako da se uspostavi optimalni odnos konstituenata materijala kao nosioca odgovarajućih površinskih funkcionalnih grupa, u odnosu na adsorpcione performanse i mehaničku čvrstoću finalnog proizvoda. Procedura za pripremu Cell-EL je sledeća: 11,2 g Cell-Glymo, 6,3 g Cell-DETA i 5,25 g EL je homogenizovano u 50 cm³ suvog DMF-a, korišćenjem mehaničke mešalice u trajanju od 30 minuta na 20 °C, uz uvođenje azota. Dobijeni materijal je filtriran kroz celuloznu membranu prečnika pora 0,22 μm bez primene vakuuma kako bi se dobila jednoslojna struktura dok se ne postigne kapljanje rastvarača. Nakon sušenja (2 h) na sobnoj temperaturi, pripremljena membrana je pritisnuta između poroznih aluminijumskih ploča (veličine pora 0,2 mm), u presi sa opterećenjem od 20-30 kN uz zagrevanje na 80 °C u trajanju od 4 h da bi se dobio kompaktni materijal (debljine 4 mm) kao rezultat reakcije umrežavanja (formiranja amidne veze). Na sličan način napravljena je Cell-EL-TA membrana korišćenjem 6,4 Cell-Glymo, 4,7 g Cell-DETA, 4,7 g EL i 6,8 g taninske kiseline (TA), osim što je primenjena temperatura u toku reakcije umrežavanja bila 80 °C, 3h, a zatim 140 °C, 1h. Šema eksperimentalne opreme i postupaka modifikacije korišćenih u pripremi Cell-EL i Cell-EL-TA membrana data ja na slici 9.



Slika 9. Šema eksperimentalne opreme i postupaka modifikacije za pripremu Cell-EL i Cell-EL-TA membrana

3.3 Karakterizacija adsorbenata

3.3.1 Određivanje mehaničkih svojstava

Da bi se odredila mehanička svojstva celuloznih membrana u suvom stanju izvršeno je ispitivanje materijala zatezanjem, upotrebom kidalice Universal Testing Machine, Shimadzu Autograph AG-X plus (Japan), sa opterećenjem od 1 kN. Dužina epruvete za ispitivanje je bila 30 mm, debljina 3 mm i širina 4,5 mm. Ispitivanja zatezne čvrstoće izvedena su pri konstantnoj brzini od 2 mm/min.

3.3.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Da bi se utvrdila termička otpornost Cell, Cell-NH₂, Cell-DTPA vlakana i Cell-MG hibridne membrane korišćena je termogravimetrijska analiza (TGA). TGA test izveden je korišćenjem uređaja TA Instruments, SDT-Q600. Brzina protoka azota je bila 100 cm³/min, dok je brzina zagrevanja bila 10 °C/min. Uzorci su težili približno 5 mg i zagrevani su u opsegu temperatura od 24-800 °C.

3.3.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

FTIR analiza uzoraka izvršena je upotrebom Thermo Scientific Nicolet 6700 spektrometra u refleksionom modu tzv. ometene totalne refleksije (eng. Attenuated Total Reflectance-ATR), na sobnoj temperaturi, u opsegu od 400-4000 cm⁻¹.

3.3.4 Raman spektroskopija

Raman spektri uzoraka prikupljeni su pomoću XploRA Raman spektrometra, upotrebom lasera talasnih dužina 532 i 785 nm (maksimalne izlazne snage 20-25 mW).

3.3.5 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Fazna i strukturna analiza adsorbenata urađena je rendgenskom analizom (XRD) korišćenjem difraktometra Bruker D8 ADVANCE. Snimci su prikupljeni u opsegu $2\theta=10-90^\circ$ sa korakom 0,05°.

3.3.6 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom polja (FE-SEM)

Morfološka svojstva dobijenih adsorbenata ispitana su pomoću Tescan Mira3 XMU elektronskog mikroskopa sa emisijom polja (FE-SEM) pri naponu od 20 kV.

Mikrostrukturalna karakterizacija magnetita izvršena je na prenosnom elektronskom mikroskopu (TEM) JEM – 1400.

3.3.7 Softverska analiza slike

Softver Image-Pro Plus 6.0 korišćen je za dobijanje statističkih podataka prečnika vlakana i poroznosti dobijenih Cell, Cell-MG, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana. Automatski algoritam korišćen je za prepoznavanje tamnih (pore) i svetlih delova (vlakna) slike, označavanjem ivica vlakana crvenom bojom.

3.3.8 Određivanje poroznosti membrane i veličine pora

Za procenu poroznosti materijala (Membrana tipa I) korišćen je sledeći postupak: 100 mg uzorka je potpuno natopljeno etanolom u staklenoj epruveti kako bi se popunile sve unutrašnje pore ovim rastvaračem. Gustina materijala i gustina uzorka, Q_M i Q_P , izačunate su korišćenjem jednačina 6 i 7, koje su zasnovane na eksperimentalno određenoj vrednosti razlika težine i zapremine između suvog i mokrog uzorka.

$$Q_M = \frac{m_M}{V - \frac{m_W - m_M}{q_S}} \quad (6)$$

$$Q_P = \frac{m_M}{V} \quad (7)$$

m_M predstavlja težinu suvog uzorka; m_W predstavlja težinu mokrog uzorka; V je zapremina mokrog uzorka i q_S je gustina etanola.

Poroznost uzorka može se izračunati korišćenjem vrednosti gustine materijala i gustine uzorka pomoću formule:

$$\varepsilon_P = \frac{Q_M - Q_P}{Q_P} = 1 - \frac{Q_P}{Q_M} \quad (8)$$

Poroznost membrana tipa II određena je prema postupku opisanom u literaturi¹⁵⁴:

$$\text{Poroznost}(\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho_w \cdot A \cdot \delta} \times 100 \quad (9)$$

gde je W_w - težina mokrog uzorka (g), W_d - težina suvog uzorka (g), ρ_w - gustina čiste vode ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), A - površina membrane u vlažnom stanju (cm^2) i δ - debljina membrane u vlažnom stanju (cm).

Srednji prečnik pora membrane izračunat je prema sledećoj jednačini¹⁵⁵:

$$r_p = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75 \cdot \varepsilon) \cdot 8\eta \cdot l \cdot Q}{\varepsilon \cdot A \cdot \Delta p}} \quad (10)$$

gde je η - viskoznost vode ($8.4 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), l - debljina membrane (m), Q - zapremina permeata (vode) po jedinici vremena ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), A - efektivna površina (m^2), ε - poroznost membrane i Δp - transmembranski pritisak (Pa).

3.3.9 Ravnotežni stepen bubrenja

Ravnotežni stepen bubrenja membrane određen je na sledeći način: komad membrane potopljen je u destilovanu vodu u trajanju 5 dana, sve dok nije postignuto ravnotežno stanje pri bubrenju, a zatim je uklonjen iz rastvora. Višak vode sa površine membrane je uklonjen, vlažna membrana je izmerena, a zatim je osušena na 70 °C, 48 h i ponovo izmerena. Ravnotežni stepen bubrenja (Q) je izračunat korišćenjem jednačine 11¹⁵⁶:

$$Q = \frac{W_h - W_d}{W_d} \quad (11)$$

gde je W_h - masa nabubrelog uzorka u stanju ravnoteže i W_d - masa suvog uzorka.

3.3.10 Tačka nultog naelektrisanja pHPzc

Vrednost pHPzc određena je korišćenjem pH metra WTW, InoLab 730, Germany, sa preciznošću instrumenta od $\pm 0,01$. Napravljen je set rastvora sledećih pH vrednosti: 2, 4, 6, 8, i 10, upotrebom 0,1 M rastvora HCl ili 0,1 M rastvora NaOH. Posle degazacije rastvora u 10 cm³ dodato je 0,03 g adsorbenta. Rastvori su ostavljeni da se uravnoteže 24 h, nakon čega im je izmerena krajnja pH vrednost (pH_f). Vrednost pHPzc dobijena je iz dijagrama zavisnosti početne (pH_i) i krajnje pH vrednosti (pH_f), kao tačka preseka dijagonale kroz koordinatni početak i prave pH_f/pH_i.

3.3.11 Određivanje sadržaja amino grupa i kiselinskog broja (KB)

Kvantifikacija dostupnih amino grupa izvršena je metodom povratne titracije na sledeći način: 10 mg adsorbenta na bazi celuloze potopljeno je u 10 cm³ rastvora HCl (koncentracije 0,01 mol·dm⁻³) i tretirano ultrazvukom u trajanju od 15 minuta. Materijal je filtriran, a zatim je 10 cm³ supernatanta titrisano standardnim rastvorom KOH (0,01 mol·dm⁻³) u prisustvu metil oranž indikatora.

Kiselinski broj (KB) određen je titracijom uzorka u rastvoru izopropil alkohola i vode (1:1) sa standardnim rastvorom KOH (0,5 mol·dm⁻³) prema standardu ASTM D3644.

3.3.12 Određivanje epoksidnog broja

Epoksidni broj (eng. Epoxy Equivalent Weight-EEW) određen je prema standardu ASTM D1652 na sledeći način: 100 mg uzorka je suspendovano u rastvoru koji je sadržao 10 cm³ metilen hlorida i 10 cm³ tetraetilamonijum bromida. Nakon toga smeša je titrisana sa 0,1 N standardnom rastvorom perhlorne kiseline u prisustvu kristal violet indikatora do promene boje iz ljubičaste u zelenu.

3.4 Adsorpcioni eksperimenti u šaržnom sistemu

Koncentracije katjona (Pb²⁺ i Ni²⁺) i oksianjona (Cr(VI) i As(V)) određene su korišćenjem Perkin Elmer PinAAcle 900T atomsko-apsorpcionog spektrometra. Kako bi se ispitala performanse Cell-COOH i Cell-MG hibridne membrane, šaržni eksperimenti su izvedeni uravnotežavanjem rastvora adsorbata, mehaničkim mešanjem na sledeći način: odmereno je 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 i 10 mg adsorbenta u vijale zapremine 8 cm³ koje su sadržale standardne rastvore Pb²⁺, Ni²⁺, Cr(VI) i As(V) sledećih koncentracija, redom: 12,2, 12,5, 13,05 i 7,55 mg·dm⁻³. Optimalna pH vrednost je podešena na pH_i = 6. Ravnotežni adsorpcioni i termodinamički parametri su procenjeni na temperaturama 25, 35 i 45 °C. Adsorpciona kinetika proučavana je variranjem vremena kontakta: 1, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90 minuta i 24 h. Nakon adsorpcije rastvori sa uzorcima su filtrirani kroz najlon membranske špric filtere veličine pora 0,22 μm.

II serija adsorpcionih eksperimenata u šaržnom sistemu u kojima su ispitivane performanse Cell-EL i Cell-EL-TA membrana sprovedena je na isti način, pri uslovima koji su opisani za I tip membrana. Ispitano je uklanjanje katjona Pb²⁺ i Ni²⁺ i oksianjona Cr(VI) sledećih koncentracija, redom: 11,0, 10,5 i 12,0, mg·dm⁻³. Optimalna pH vrednost je definisana na pH_i 7 prilikom upotrebe Cell-EL-TA membrane i pH_i 6 korišćenjem Cell-EL membrane.

Adsorpcioni kapacitet adsorbenta, tj. masa jona (Pb²⁺, Ni²⁺, Cr(VI) i As(V)) koja je adsorbovana po jedinici mase adsorbenta, izračunat je prema jednačini opisanoj u literaturi¹⁵⁷:

$$q = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (12)$$

gde je q - adsorpcioni kapacitet ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_i i C_e – početna i krajnja masena koncentracija jona u rastvoru ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), V - zapremina rastvora (dm^{-3}) i m - masa adsorbenta (g).

Adsorpcione izoterme određene su kao zavisnost q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) od ravnotežne koncentracije C_e ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) na osnovu izračunatih vrednosti q . U ovoj disertaciji izračunate vrednosti su obrađene korišćenjem četiri modela adsorpcionih izotermi Lengmir (Langumir), Frojndlih (Freundlich), Temkin (Temkin) i Dubinin-Raduškevič (Dubinin–Radushkevich).

3.4.1 Modeli adsorpcionih izotermi

Lengmirov model pretpostavlja monoslojnu adsorpciju pri čemu se smatra da su sva mesta adsorpcije indentična i energetski ekvivalentna. Ovaj model opisan je sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (13)$$

ili u linearnom obliku,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (14)$$

gde je C_e – ravnotežna koncentracija jona metala u rastvoru ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m - maksimalni adsorpcioni kapacitet ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) i K_L - Lengmirova ravnotežna konstanta koja se odnosi na afinitet mesta vezivanja ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Adsorpcioni kapacitet q_m i afinitet K_L koji se izračunavaju korišćenjem Lengmirove jednačine najvažniji su parametri za analizu procesa adsorpcije. Konstanta K_L koristi se za izračunavanje bezdimenzionog ravnotežnog parametra R_L prema sledećoj jednačini:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (15)$$

gde je C_i – najveća početna koncentracija jona.

Vrednost parametra R_L ukazuje na prirodu procesa adsorpcije: nepovoljan ($R_L > 1$), linearan ($R_L = 1$), favorizovan ($0 < R_L < 1$) ili nepovratan ($R_L = 0$).

Frojndlihov model pretpostavlja višeslojnu adsorpciju na heterogenoj površini, sa neuniformnom raspodelom toplote adsorpcije i afiniteta površine^{158,159}. Ovaj model opisan je sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

ili u linearnom obliku,

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (17)$$

gde je K_F - Frojndlihoва konstanta ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ koja karakteriše jačinu adsorpcije (što je njena vrednost veća postiže se i veći kapacitet adsorpcije) i n - bezdimenzioni parameter inteziteta. Kada je vrednost $n = 1$ izoterma je linearna, ako je $1/n < 1$ to ukazuje na Lengmirov model, ako su vrednosti $1/n > 1$ radi se o kooperativnoj adsorpciji.

Dubinin–Raduškevičev (D-R) model koristi se za određivanje mehanizma i prirode adsorpcionog procesa. Na osnovu ovog modela može se utvrditi da li je adsorpcija nastala

fizičkim ili hemijskim procesom. Linearni oblik ovog modela izražava se sledećom jednačinom¹⁶⁰:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{ad}(RT)^2 \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (18)$$

gde su K_{ad} ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$) i q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) D-R konstante koje se dobijaju na osnovu vrednosti izračunatih za nagib i odsečak iz grafika zavisnosti $\ln q_e - [RT \ln(1 + 1/C_e)]^2$, R- univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$), T- apsolutna temperatura (K).

Na osnovu izračunate vrednosti konstante K_{ad} može se izračunati srednja vrednost slobodne energije adsorpcije E_a ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) prema jednačini 19:

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (19)$$

Temkinov model izoterme zasniva se na pretpostavci da se površina adsorbenta sastoji od mesta sa različitim afinitetom prema adsorbentu, tj. sa različitim energijama adsorpcije, suprotno od Lengmirovog modela i izražava se sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (20)$$

ili u linearnom obliku,

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (21)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (22)$$

gde je A_T - Temkinova ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), a b_T -Temkinova izotermna konstanta i B -Temkinova konstanta povezana sa toplotom adsorpcije ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.4.2 Kinetičko modelovanje u šaržnom adsorpcionom sistemu

Predviđanje brzine adsorbovanja zagađujuće supstance iz vodene faze pomoću adsorbenta veoma je važno kako bi se osigurao odgovarajući dizajn sistema za prečišćavanje vode zasnovan na procesu adsorpcije¹⁶¹. Matematički modeli jednačina (adsorpcioni kinetički modeli) koje su korišćene za kinetičko modelovanje procesa uklanjanja toksičnih jona iz vodenih rastvora u ovoj disertaciji, dati su u tabeli 5.

Tabela 5. Adsorpcioni kinetički modeli

Kinetički model	Linearan oblik	Jednačina
Pseudo-prvi red	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	(23)
Pseudo-drugi red	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	(24)
Drugi red	$\frac{t}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_o}$	(25)

Kinetički model pseudo-prvog reda (Lagergren) za utvrđivanje mehanizma adsorpcije koristi se za opisivanje brzine adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta za vezivanje adsorbata na površini adsorbenta.

U linearnom obliku jednačine je: q_t – adsorpcioni kapacitet posle vremena t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1}) i t - vreme kontakta (min).

Model pseudo-drugog reda (Ho-McKay) je baziran na pretpostavci da adsorpcija sledi hemisorpciju drugog reda. U ovom modelu su: k_2 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) q_t i q_e - adsorpcioni kapaciteti ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Inicijalna brzina adsorpcije, h_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) u vremenu $t \rightarrow 0$ definisana je na sledeći način:

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (26)$$

Iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti of $t/q_t - t$ mogu se izračunati vrednosti k_2 i q_e .

U toku procesa adsorpcije na poroznom adsorbentu difuzioni prenos se odvija kroz četiri stadijuma: 1) transport adsorbata iz tečne faze do lokalizovanog hidrodinamičkog graničnog sloja oko adsorbenta, 2) transport kroz lokalizovani granični sloj do spoljne površine adsorbenta („spoljašnja difuzija“ ili „difuzija kroz film“), 3) transport u unutrašnjost čestice adsorbenta („unutrašnja difuzija“) - difuzijom u tečnosti sadržanoj u porama („difuzija kroz pore“) i/ili duž zidova pora („površinska difuzija“), 4) energetska interakcija između molekula adsorbata i aktivnih mesta⁶¹. Prvi i četvrti korak su veoma brzi pa se smatra da je ukupna brzina procesa određena drugim i/ili trećim korakom (difuzijom kroz film i/ili difuzijom unutar čestica). Za određivanje mehanizma difuzije u ovoj disertaciji kinetički rezultati su analizirani korišćenjem sledećih modela: Veber-Morisovim (Weber-Morris), Dunvald-Vagnerovim (Dünwald–Wagner, D-W), modelom difuzije na homogenoj površini (eng. Homogenous Surface Diffusion Model, HSDM) i duplim eksponencijalnim modelom.

Tabela 6. Veber-Moris (Weber-Morris), Dunvald-Vagner (Dünwald–Wagner, D-W), model difuzije na homogenoj površini (eng. Homogenous Surface Diffusion Model, HSDM) i dupli eksponencijalni model

Kinetički model	Oblik jednačine	Jednačina
Veber-Moris	$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C_{BL}$	(27)
Dunvald-Vagnerov	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 Kt]$ $\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{K}{2.303} t$	(28)
Model difuzije na homogenoj površini	$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} = \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)$ $\frac{q_t}{q_e} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left[\frac{-D_s t \pi^2 n^2}{R^2} \right]$	(29)

Veber-Morisov model se može koristiti kada je difuzija unutar čestica jedini korak koji ograničava brzinu. U Veber-Morisovoj jednačini k_i predstavlja konstantu brzine difuzije unutar čestica ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$), a C_{BL} konstantu koja odražava efekat graničnog sloja.

Ako je difuzija unutar čestica jedini korak koji ograničava brzinu, tada je zavisnost $q_t - t^{1/2}$ prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak. Vrednosti C_{BL} i k_i mogu se izračunati iz odsečka i nagiba ove zavisnosti.

Dunvald-Vagnerov (D-W) je uobičajan model koji se koristi za opisivanje difuzije unutar čestica. Može se predstaviti jednačinom 28, gde je K - konstanta brzine adsorpcije (min^{-1}), koja se može izračunati iz linearne zavisnosti $\log(1 - (q/qt)^2) - t$.

Model difuzije na homogenoj površini (HSDM) je tipičan model difuzije unutar čestica koji opisuje prenos mase u amorfnoj i homogenoj sferi. U ovom modelu je: D_s - koeficijent unutarčestične difuzije, r – radijalna pozicija i q - vremenski zavisna adsorpcioni kapacitet.

3.4.3 Termodinamički parametri adsorpcije

Vrednosti promene Gibsove slobodne energije (ΔG^0), entalpije (ΔH^0) i entropije (ΔS^0) izračunate iz Van't Hofovih (Van't Hoff) jednačina korišćene su za analizu termodinamičkog aspekta procesa adsorpcije.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_L) \quad (30)$$

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (31)$$

gde su: T – apsolutna temperatura (K), R – univerzalna gasna konstanta ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Lengmirova adsorpciona konstanta K_L , dobijena je iz izotermalnih eksperimenata. Vrednosti ΔH^0 i ΔS^0 su izračunate iz nagiba i odsečka dijagrama zavisnosti $\ln(K_L) - T^{-1}$, uz pretpostavku da je sistem postigao stacionarne uslove.

3.5 Regeneracija adsorbenta

Procena mogućnosti regeneracije, odnosno sposobnosti desorpcije, izvršena je nakon adsorpcionih eksperimenata i ispiranja adsorbentata sa dejonizovanom vodom, pri čemu su vlažni adsorbenti ($m/V = 100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) re-dispergovani u 20 cm^3 sredstva za regeneraciju. Rastvori NaOH ($0,1-1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), NaHCO_3 ($0,2-0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), NaCl ($0,2-0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) i HCl ($0,1-1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) ili njihova kombinacija korišćeni su za ispiranje zagađujuće supstance kao najefikasniji. Koncentracija desorbovanih Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr(VI) i As(V) jona je merena nakon procesa u šaržnom sistemu ili u koloni, u trajanju od 3 h. Tri uzastopna adsorpciono-desorpciona ciklusa izvedena su sa po tri ponavljanja. Prikupljena otpadna voda analizirana je upotrebom atomsko-apsorpcionog spektrometra (Perkin Elmer PinAAcle 900T). Eluent je odvojen od adsorbenta vakuum filtracijom kroz PTFE filter sa prečnikom pora od $0,22 \mu\text{m}$. Efikasnost regeneracije izračunata je na sledeći način:

$$(\%RE) = \frac{q_r}{q_0} \times 100 \quad (32)$$

gde su: q_0 i q_r – adsorpcioni kapaciteti adsorbenta ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) pre i nakon koraka desorpcije, Efikasnost desorpcije predstavlja procenat količine desorbovane zagađujuće supstance (Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr(VI)) u odnosu na količinu adsorbovane zagađujuće supstance po jedinici mase adsorbenta.

3.5.1 Precipitacija nikla, olova i hroma(VI) iz desorpcionog rastvora

Taloženje olova i nikla u šaržnom sistemu (100 cm^3) na $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ vršeno je dodavanjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO ili MgO u rastvore. Nakon mešanja pri broju obrtaja od 250 rpm u trajanju od

30 minuta, rastvor je podvrgnut blagom mešanju izvođenjem Jar testa (150 rpm), 90 min da bi se postiglo taloženje. Suspenzije su ostavljene da se slegnu 60-90 minuta u zavisnosti od taloga, a supernatant iz svakog eksperimenta je sakupljen, zakiseljen do pH<2, filtriran i analiziran.

Još jedan od eksperimenata za taloženje olova, izveden je tretiranjem efluenta sledeći uslove opisane u literaturi¹⁶²: pH 12; koncentracija agensa za taloženje (Ca(OH)₂) = 0,75 g·dm⁻³ i vreme taloženja= 30 min. Na ovaj način dobijeni su optimalni uslovi za rad u ovoj disertaciji (pH >11, koncentracija agensa za taloženje 28,2 g·dm⁻³ i vreme taloženja 60 minuta).

Taloženje Cr(III) izvedeno je dodavanjem odmerenih agenasa za precipitaciju (CaO/MgO = 4:1) u uzorak i zatim mešanjem tokom 5 minuta mehaničkom mešalicom tako da se alkalije potpuno rastvore; pH rastvora je izmeren nakon rastvaranja baze (pH 8,13) i nakon završetka reakcije (pH 8,0). Sedimentacija je završena u periodu od 3 h¹⁶³.

Za uklanjanje rastvorenih dvovalentnih Pb²⁺ katjona iz efluentnih rastvora testirani su β-Ca₃(PO₄)₂, CaHPO₄×2H₂O i Ca(H₂PO₄)₂×H₂O. Uklanjanje Pb²⁺ iz vodenog rastvora završeno je za 0,5 h korišćenjem CaHPO₄×2H₂O i Ca(H₂PO₄)₂×H₂O i skoro 6 h upotrebom β-Ca₃(PO₄)₂.

3.6 Model monoslojne adsorpcije i mehanizam adsorpcije

$$\varepsilon = k_B T \ln \left(\frac{c_s}{c_{1/2}} \right) \quad (33)$$

gde je k_B -Bolcmanova konstanta, c_s - rastvorljivost teškog metala i $c_{1/2}$ –koncentracija na polovini zasićenja^{164,165}.

$$Z_{gc} = 1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)} \quad (34)$$

$$Z_{gc} = e^{\beta(\varepsilon+\mu)N_M} \quad (35)$$

$$Q = \frac{nN_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c}\right)^n} \quad (36)$$

U ovim izrazima ε – predstavlja energiju adsorpcije receptorskog mesta, μ – hemijski potencijal adsorbovanog stanja određen iz Gibsove slobodne energije, β – Bolcmanov faktor definisan kao $1/(k_B T)$, Q – adsorpcioni kapacitet, n – broj jona po mestu, N_M – gustina receptorskog mesta i c – ravnotežna koncentracija metal jona/oksianjona^{164,165}.

3.7 Ispitivanje performansi membrane

Šaržni adsorpcioni eksperimenti sa bojama izvedeni su u staklenim vijalama u vodenom kupatilu. Svaka vijala sadržala je 40 cm³ rastvora boje: MO, MB, RB5 i DR80 i 5 mg adsorbenta. Dodavanjem 0,1 M HCl ili NaOH vodenih rastvora podešena je pH vrednost. U unapred određenim vremenskim intervalima, približno 3 cm³ rastvora boje uzimano je za UV/Vis merenja i nakon toga vraćano u vijale do dostizanja ravnoteže. Efikasnost uklanjanja boja MO, MB, RB5 i DR80 istražena je do 90 minuta (C_i [MO] =27 mg·dm⁻³, pH 6; C_i [MB] = 30 mg·dm⁻³, pH 7,5; C_i [RB5] = 25 mg·dm⁻³ i C_i [DR80] = 36 mg·dm⁻³, pH 6). UV-spektrofotometar (SHIMADZU, UV-1700) korišćen je za merenje koncentracije boja u rastvoru. Za pH merenja korišćen je laboratorijski pH metar, InoLab Cond 730 (WTW GmbH), sa preciznošću od ± 0,01 pH jedinica.

3.8 Molekulsko modelovanje

Kvantitativna analiza molekulske površine urađena je korišćenjem programa Multiwfn 3.7^{166,167}, počevši od izlaznih B3LYP/6-31+G(d,p)//PM7 proračuna¹⁶⁸⁻¹⁷⁰. Sva jedinjenja su modelovana u jonskom obliku. ESP mape (mape elektrostatičkog potencijala) su prikazane u programu VMD 1.9.3¹⁷¹. Procenat polarne površine, virtualni logP i Griffinov HLB izračunati su u programu Vega 3.1.1¹⁷². Polja molekulske interakcije (MIF)¹⁷³ izračunata su u programu Pentacle 1.06¹⁷⁴ kako bi se okarakterisale interakcije između 4 boje (metil oranž - MO, metilen plava - MB, reaktivna crna 5 - RB5 i direkt crvena 80 - DR80) i površina čvrste faze. Mesta koja povoljno interaguju sa adsorbentom putem vodonične veze mapirana su pomoću dve MIF probe: O probe za mapiranje donora vodonične veze (HBD) molekula i N1 probe za mapiranje akceptora vodonične veze (HBA).

Minimalne vrednosti polja molekulske interakcije ručno su podešene na -4 za O i -6 kcal·mol⁻¹ za N1 probu jer su ove vrednosti obezbedile dobru vizuelizaciju razlika u karakteristikama H-vezivanja između 4 boje.

Gvajacil-β-gvajacil etar korišćen je kao model jedinjenje lignina jer čini 50-80% veza unutrašnjih jedinica prirodnog lignina¹⁷⁵. Metil-3,4,5-trihidroksibenzoat korišćen je kao model jedinjenje taninske kiseline¹⁷⁶.

Nekoliko inicijalnih geometrija kompleksa metal jon/adsorbent optimizovane su sa ciljem pronalaska energetski povoljnih adsorpcionih mesta. Entalpija vezivanja (ΔH_b) izračunata je kao:

$$\Delta H_b = H_{\text{metal jon}} + H_{\text{adsorbent}} - H_{\text{kompleks}}$$

gde je entalpija svake vrste izračunata korišćenjem PM7¹⁶⁹ semi-empirijske kvantno-hemijske metode implementirane u MOPAC 2016¹⁶⁸. Primenjen je COSMO implicitni model solvatacije vode, a kriterijumi konvergencije povećani su upotrebom ključne reči PRECISE. Dva nesparena elektrona Ni²⁺ jona ($3d^8$) su uračunata definišući ključnu reč TRIPLET i C.I. = 2. Cr(VI) oksianjon je modelovan kao HCrO₄⁻ jer je najrasprostranjenija vrsta na pH 6 koja se koristi za adsorpcione eksperimente. Adsorbent model jedinjenja modelovana su kao neutralna.

3.9 Analiza adsorpcionog procesa u protočnom sistemu

Metoda odzivnih površina primenjena je kako bi se racionalizovao broj eksperimenata i izabrali optimalni operativni parametri povezani sa adsorpcijom jona teških metala u koloni. Operativne vrednosti (brzina protoka i koncentracija Pb²⁺ u medijumu) odabranih promenljivih prikazane su u tabeli 7.

Tabela 7. Eksperimentalni plan dobijen primenom D-optimalnog dizajna RSM metode sa tri ulazne promenljive i odzivom -adsorpcioni kapacitet adsorbenta u koloni

Broj eksperimenta	C_i (mg·dm ⁻³)	Q (cm ³ ·min ⁻¹)	T (°C)		Odziv q_e , (mg g ⁻¹)
			Nivo 1 – 45 °C	Nivo 2 – 25 °C	
1.	3,00	5,00	Nivo 2		56,2
2.	2,45	2,75	Nivo 2		48,0
3.	0,77	5,00	Nivo 1		63,0
4.	3,00	0,50	Nivo 1		40,0
5.	1,23	2,86	Nivo 1		60,0
6.	0,50	2,75	Nivo 2		59,0
7.	0,50	5,00	Nivo 2		64,0
8.	0,50	5,00	Nivo 2		64,0
9.	0,50	0,50	Nivo 1		46,0
10.	1,75	0,50	Nivo 1		42,0
11.	1,38	1,28	Nivo 2		48,0
12.	3,00	5,00	Nivo 1		55,1
13.	3,00	2,90	Nivo 1		44,1
14.	1,89	4,86	Nivo 1		56,0
15.	3,00	0,50	Nivo 2		41,1
16.	3,00	0,50	Nivo 2		41,1
17.	3,00	5,00	Nivo 2		56,2
18.	0,50	0,50	Nivo 1		46,0
19.	3,00	5,00	Nivo 1		55,1

Brojni matematički modeli razvijeni su za procenu efikasnosti i primenjivosti kolone, a Jun-Nelsonov (Yoon-Nelson), Bohart-Adamsov (Bohart-Adams), Klarkov (Clark) i Modifikovani model doza-odziv korišćeni su u ovoj disertaciji za analizu ponašanja sistema adsorbent-adsorbat u koloni.

Tabela 8. Modeli za analizu adsorpcije u koloni

Dinamički model	Oblik jednačine	Jednačina
Jun-Nelsonov model	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN}\theta - K_{YN}t$	(37)
Bohart-Adamsov model	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{BA}C_0t - \frac{K_{AB}N_0Z}{U_0}$	(38)
Klarkov model	$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n}-1}$	(39)
Modifikovani model doza-odziv	$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{qt}{b}\right)^a}$; $q_0 = \frac{bc_0}{m}$	(40)

Jun-Nelsonov model izražava se jednačinom 37, gde je c_0 – početna koncentracija adsorbata ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), c_t ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)– koncentracija adsorbata u vremenu t , t – vreme protoka (min), Θ – vreme koje je potrebno da se postigne tačka proboja kada je 50% koncentracija adsorbata u efluentu (min), K_{YN} – Jun-Nelsonova konstanta brzine (min^{-1}).

Bohart-Adamsov model predstavljen je jednačinom 38, gde je C_0 – početna koncentracija ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), C_t – koncentracija efluenta u vremenu t ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), Z – dubina fiksnog sloja u koloni (cm), N_0 – maksimalni kapacitet unosa zagađujuće supstance po jedinici zapremine kolone ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), U_0 - linearna brzina rastvora influenta ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$), K_{BA} – kinetička konstanta ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Klarkov model je opisan jednačinom 39 u kojoj je: n – Frojndlihovala konstanta, r (min^{-1}) i A – parametri Klarkovog modela.

Modifikovani model doza-odziv se izražava jednačinom 40, gde je q_0 – ravnotežni unos po gramu adsorbenta ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), m – količina adsorbenta u koloni (g), a i b – parametri modela doza-odziv.

Za izvođenje eksperimenta Cell-MG hibridni adsorbent pažljivo je isečen i upakovan u staklenu kolonu da bi se postiglo optimalno sistemsko pakovanje. Staklena cev, dimenzija 0,5 x10 cm sa sinterovanim filterom, PTFE ventilom i upakovanim Cell-MG, korišćena je za izvođenje eksperimenta u protočnoj koloni sa dizajnom silaznog toka. Na vrh fiksnog sloja u koloni dodat je pesak kako bi se omogućila ravnomerna raspodela protoka, a na sam vrh kolone pričvršćen je adapter da bi se PTFE cev mogla ugraditi u kolonu. Pre pričvršćivanja kolone, rastvor za napajanje (dejonizovana voda), pumpan je kroz cev da bi se uklonile nečistoće u uređaju. Nakon dodavanja DV, primenjen je vakuum za uklanjanje vazdušnih mehuruća zarobljenih tokom dotoka rastvora za napajanje. Masa adsorbenta u koloni je bila 430 mg, a rastvori jona poznate koncentracije ($C_i = 6,2; 6,1; 6,2$ i $5,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ za Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr(VI) i As(V)), podešeni su na pH 6 i propušteni kroz kolonu pri 3 različite vrednosti protoka: 0,5; 1,0 i $1,5 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Svi eksperimenti izvedeni su na temperaturi od 25 °C. Napojni rastvor je propušten kroz hibridni adsorbentski sloj korišćenjem peristaltičke pumpe (Ismatec). Uzorci efluenta sakupljeni su u unapred određenim vremenskim intervalima, a koncentracija katjona i oksianjona u efluentu određena je tehnikom atomsko-apsorpcione spektrometrije korišćenjem AAS spektrometra (Perkin Elmer PinAAcle 900T). Brzina protoka- Q , zapremina prazne kolone- EBV i pH vrednost podešeni su tako da se dobije optimalno vreme kontakta između čvrste i tečne faze (eng. Empty Bed Contact Time, $EBCT$). Vreme kontakta ($EBCT$) izračunato je prema sledećoj jednačini:

$$EBCT = H/\gamma \quad (41)$$

gde je H – dubina fiksnog sloja (cm) i γ – linearna brzina protoka ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

Tačka proboja je označena pri onoj zapremini dovedenog napojnog rastvora pri kojoj koncentracija rastvora zagađujuće supstance na izlazu iz kolone dostiže maksimalnu dozvoljenu vrednost za ispitivanu zagađujuću supstancu.

Za drugu seriju eksperimenata u kojoj su korišćene Cell-EL i Cell-EL-TA membrane, postavljeni su prethodno opisani eksperimentalni uslovi. Razlika je što je u ovim eksperimentima korišćena staklena cev dimenzija 1,5x6 cm, a masa adsorbenta u kolonama je bila sledeća: $m_{\text{ads}}(\text{Cell-EL}) = 487,5 \text{ mg}$ i $m_{\text{ads}}(\text{Cell-EL-TA}) = 502,5 \text{ mg}$. Rastvori zagađujućih supstanci, koncentracija: $C_i = 11,0, 10,5$ i $12,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ za Pb^{2+} , Ni^{2+} i Cr(VI) , redom, podešeni su na pH 6 i pH 7 pri korišćenju Cell-EL i Cell-EL-TA, redom.

3.10 Uklanjanje toksičnih jona iz otpadnih voda adsorbentima na bazi celuloze

U ovom eksperimentu korišćena je model otpadna voda sa dodatkom izabranih zagađujućih supstanci kao konkurentnih jona, koncentracija koje se mogu naći u rudničkoj otpadnoj vodi.

Šaržna adsorpciona studija sprovedena je da bi se procenile performanse Cell-MG, Cell-EL i Cell-EL-TA adsorbenata. Eksperimenti su izvedeni uravnotežavanjem rastvora adsorbata, mehaničkim mešanjem na sledeći način: odmereno je 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 i 10 mg adsorbenta (Cell-MG hibrid membrana) u vijale zapremine 8 cm³, koje su sadržale standardne rastvore Pb²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cr(VI), As(V), SO₄²⁻ i Cl⁻ sledećih koncentracija, redom: 3,2; 120,4; 320,3; 15,1; 5,2; 20,4; 25,3; 0,04; 16,3; 4687,0 i 116,7 mg·dm⁻³. U eksperimentima u kojima su korišćene Cell-EL i Cell-EL-TA membrane standardni rastvori su sadržali: Pb²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cr(VI), As(V), SO₄²⁻ i Cl⁻ sledećih koncentracija, redom: 2,9; 149,5; 443,3; 127,4; 8,4; 3,2; 31,8; 17,7; 0,05; 9,6; 2398,7 i 67,4 mg·dm⁻³.

Optimalna pH vrednost je podešena na pH_i 6,5. Adsorpciona kinetika proučavana je variranjem vremena kontakta: 1, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90 minuta i 24 h. Nakon adsorpcije rastvori sa uzorcima su filtrirani kroz najlon membranske špric filtere veličine pora 0,22 μm. Koncentracije katjona i oksianjona određene su korišćenjem Perkin Elmer PinAAcle 900T atomsko-apsorpcionog spektrometra, a koncentracije hlorida i sulfata korišćenjem Dionex 2020i jonskog hromatografa.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Razvoj tehnologije za proizvodnju membrana podstaknut je činjenicom da nemodifikovani sastavni materijali, pre svega celuloza, pokazuju nizak adsorpcioni kapacitet, pa stoga nemaju praktičnu upotrebu kao vlaknasti/prašasti materijali. Glavni cilj ove disertacije bila je proizvodnja visoko funkcionalizovanih poroznih vlakana. Trebalo je rešiti pitanja kao što su uvođenje odgovarajućih funkcionalnih grupa na površinu celulozних vlakana da bi se postigla reaktivnost tokom proizvodnje membrane i obezbedila mesta za uklanjanje zagađujuće supstance, a da se pri tome ne naruše mehanička svojstva, tj. da membrana bude primenjiva u protočnom sistemu. U tabelama 9 i 10 dat je prikaz adsorpcionih performansi izabranih konstituenata membrana.

Tabela 9. Rezultati adsorpcionih kapaciteta za nemodifikovanu dijatomejsku zemlju i nemodifikovanu celulozu pri uklanjanju Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr(VI) i As(V)

Adsorbent/jon	Adsorpcioni kapacitet ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)			
	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cr(VI)	As(V)
Dijatomejska zemlja ^{177,178}	- ^a	9,91	- ^a	17,8
Dijatomejska zemlja ^b	12,1	11,9	12,5	- ^a
Celuloza CNF ¹⁷⁹	11,0	10,0	-	- ^a
Celulozni filter papir ^b	9,2	8,9	9,0	7,6

^a rezultati nisu pronađeni u literaturi; ^b rezultati dobijeni u ovoj studiji

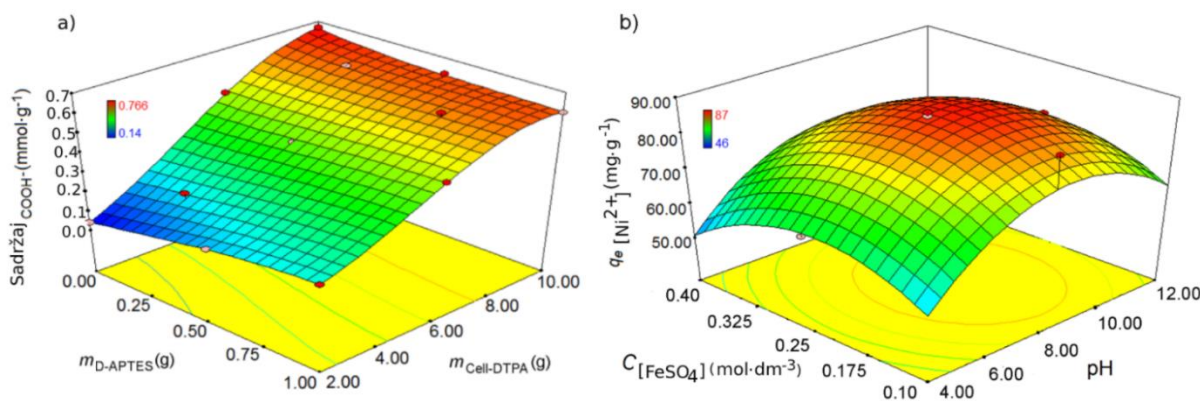
Tabela 10. Rezultati adsorpcionih kapaciteta za lignin, taninsku kiselinu i nemodifikovanu celulozu pri uklanjanju Ni^{2+} , Pb^{2+} i Cr(VI)

Adsorbent/jon	Adsorpcioni kapacitet ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cr(VI)
Lignin ¹⁸⁰⁻¹⁸²	0,11	9,0	9,3
Taninska kiselina ^{**}	5,9	8,7	7,9
Nemodifikovana celuloza ¹⁸³⁻¹⁸⁵	3,37	0,0179*	3,03 ^{***}

*mmol·g⁻¹; **rezultati iz ove studije dobijeni pri pH 6; nizak adsorpcioni kapacitet proizilazi iz niske disperzibilnosti/rastvorljivosti lignina i taninske kiseline na pH 6, a povećanje pH do 8 ne doprinosi značajno povećanju kapaciteta; ***Lignocelulozni materijal iz eukaliptusa

4.1 Dizajn adsorpcionih performansi primenom metode odzivnih površina

Grafički prikaz optimizacije za dobijanje Cell-COOH membrane, gde je prikazana zavisnost izlazne promenljive - sadržaj karboksilnih grupa u odnosu na ulazne promenljive, količine D-APTES-a i Cell-DTPA dat je na slici 10a. Izlazna promenljiva na slici 10b je adsorpcioni kapacitet Cell-MG za jone Ni^{2+} ($q_{\text{e}[\text{Ni}^{2+}]}$) u odnosu na najbitnije ulazne promenljive prilikom postupka modifikacije membrane, koncentraciju $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i pH vrednost. Grafičko područje intenzivno crvene boje označava region koji zadovoljava optimalna svojstva. Precizniji uslovi za optimizaciju dobijeni su predviđanjem tačaka korišćenjem softvera Design-Expert, Software Version 9, koji je zasnovan na faktorima ili komponentama uključenim u model. Operativne vrednosti izabranih promenljivih zajedno sa potpunim detaljima o statističkoj analizi dati su u eksperimentalnom delu (tabele 1 i 2).



Slika 10. Konturni dijagrami koji predstavljaju zavisnost (a) sadržaja karboksilnih grupa u Cell-COOH membrani u odnosu na masu D-APTES-a i Cell-DTPA i (b) kapaciteta Ni^{2+} ostvarenog upotrebom Cell-MG, $q_{e[\text{Ni}^{2+}]}$, u odnosu na pH i $C_{[\text{FeSO}_4]}$

Na ovaj način postupkom optimizacije kroz relativno mali broj eksperimenata postignuto je dobijanje najboljih performansi adsorbenta, sadržaj karboksilnih grupa (slika 10a) i adsorpcioni kapacitet prema jonima nikla (slika 10b), ali je postignuta i zadovoljavajuća poroznost membrane, mehanička i dimenziona stabilnost kako bi membrana bila primenljiva u protočnom sistemu (visoki fluks). Poboljšanje metode za taloženje magnetita (slika 10b), u odnosu na jednostepeni proces postignuto je dodavanjem rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u tri koraka, što je obezbedilo uniformni depozit magnetita, a dobijen je hibridni adsorbent kojim je moguće ostvariti visok adsorpcioni kapacitet pri uklanjanju jona nikla. Optimalni operacioni parametri za sintezu Cell-COOH (slika 10a) dati su u eksperimentalnom odeljku 3.2.6, a optimalna procedura za taloženje čestica magnetita (MG) (slika 10b) data je u odeljku 3.2.7. Takođe, primenjena metoda liofilizacije obezbedila je za 12% viši adsorpcioni kapacitet u odnosu na klasičnu metodu vakuum sušenja. Dobijene vrednosti za poroznost, sadržaj amino i karboksilnih grupa, kao i tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) za sintetisane materijale predstavljene su u tabeli 11.

Tabela 11. Poroznost, sadržaj amino i karboksilnih grupa i pH_{PZC} sintetisanih materijala

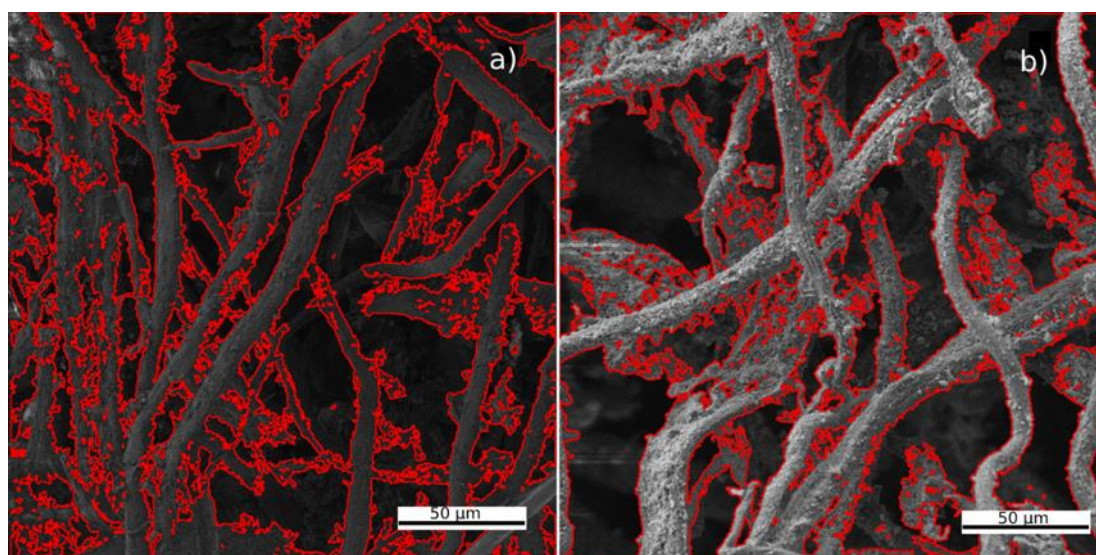
materijal/svojstva	Poroznost ¹	sadržaj NH_2 grupa ² $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	sadržaj COOH grupa $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	pH_{PZC}
Cell	55	-	-	4,0
Cell- NH_2	-	780	-	5,8
Cell-DTPA	-	340	874	3,9
Cell-COOH membrana	65	560	680	4,4
Cell-MG hibrid membrana	58	12	23	6,6 ³ 6,2 ³

¹eksperimentalno izračunata poroznost; ²D-APTES – $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;

³ pH_{PZC} pre (6,6) i posle adsorpcije As(V) (6,2)

Tabela 12. Statistički rezultati za prečnik vlakana i poroznost predstavljeni kroz srednju vrednost i standardnu devijaciju

Karakteristike pora	Cell	Cell-MG hibrid membrana
Srednji prečnik vlakana, μm	$10,8 \pm 3,16$	$12,5 \pm 2,15$
Poroznost	53,75	56,50



Slika 11. Softverska analiza slike: (a) nemodifikovana celulozna vlakna (Cell) i (b) Cell-MG hibrid membrana

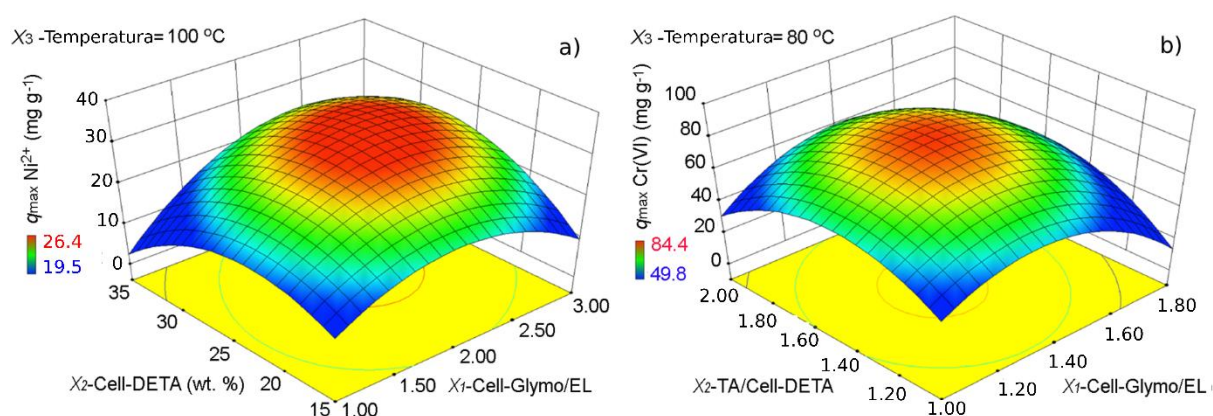
Iz tabele 11 se mogu videti promene sadržaja amino i karboksilnih grupa tokom transformacija koje jasno odražavaju uspešnost modifikacije celuloznih vlakana. Rezultati sinteze Cell-MG ukazuju na dobar afinitet površine Cell-COOH prema depozitu magnetita (MG). Atomska-apsorpciona analiza Cell-MG hibridne membrane ekstrahovane azotnom kiselinom pokazala je da je došlo do uvođenja 7,8 mas.% gvožđa, tj. $\sim 10,8$ mas.% MG. Analogno sintezi Cell-MG pripremljena je Cell-NH₂-MG (korišćenjem Cell-NH₂) sa 6,2 mas.% MG, čijom upotrebom su postignuti za 42% i 51% niži kapaciteti tokom uklanjanja Cr(VI) i As(V), redom. To navodi na zaključak da se grananjem bočne grupe primenom DTPA uvodi karboksilna grupa visokog afiniteta, što zajedno sa rezidualnom amino grupom (tabela 11), obezbeđuje efikasna inicijalna koordinaciona mesta jona gvožđa i naknadnu kristalizaciju magnetita. Eksperimentalno određene vrednosti za poroznost (tabela 11) i vrednosti za poroznost dobijene analizom slike (tabela 12 i slika 11) upotrebom softvera (Image ProPlus 6.0 software) pokazuju dobru podudarnost rezultata.

Takođe, kapacitet Cell-MG membrane dobijene jednostepenom sintezom (sa 7,4 mas.% MG) niži je za 32%. Generalno, predstavljeni rezultati ističu značaj postupka optimizacije, primenjenog za postizanje željenih performansi materijala pri najmanjem broju izvedenih eksperimenata.

Da bi se racionalizovao broj eksperimenata koji se odnose na dizajn i obradu membrana Cell-EL i Cell-EL-TA takođe je primenjena RSM metodologija. Optimizacija dobijanja membrana izvršena je pri sledećim uslovima:

1) adsorpcijski kapacitet Ni^{2+} , q_e , je izlazna promenljiva, dobijena upotrebom Cell-EL adsorbenta, u odnosu na ulazne promenljive prilikom njegove sinteze, količine Cell-DETA (mas.%) i Cell-Glymo/EL, slika 12a.

2) adsorpcijski kapacitet Cr(VI) , q_e , je izlazna promenljiva, dobijena upotrebom Cell-EL-TA adsorbenta, u odnosu na ulazne promenljive prilikom njegove sinteze, količine TA/Cell-DETA i Cell-Glymo/EL, slika 12b. Potpuni detalji o RSM dizajnu uključujući uklapanje eksperimentalnih podataka sa polinomskom jednačinom drugog reda i statističkom analizom, korišćenjem komercijalnog softvera Design-Expert, Software Version 9, dati su u eksperimentalnom delu (tabele 3 i 4). Površina intenzivne crvene boje pripada području sa optimalnim svojstvima materijala.



Slika 12. Konturni dijagrami predstavljaju zavisnost (a) kapaciteta Ni^{2+} , q_e , dobijenog upotrebom Cell-EL adsorbenta u odnosu na ulazne promenljive prilikom njegove sinteze, količine Cell-DETA (mas.%) i Cell-Glymo/EL; (b) kapaciteta Cr(VI) , q_e , dobijenog upotrebom Cell-EL-TA adsorbenta u odnosu na ulazne promenljive prilikom njegove sinteze, količine TA/Cell-DETA i Cell-Glymo/EL

Priprema membrane izvedena prema optimizovanim metodama sprovedena je uz odgovarajući molarni odnos funkcionalnih grupa dizajniranih da obezbede brojne zaostale funkcionalnosti efikasne za uklanjanje zagađujućih supstanci. Osim optimalnog q_e , mehanička i dimenziona stabilnost definišu pogodnost materijala za dinamički protočni sistem (visoki fluks). Nedavno je u literaturi objavljeno da bi se taninska kiselina mogla koristiti kao umreživač u proizvodnji smola¹⁸⁶, a u ovoj disertaciji njena upotreba doprinela je integritetu materijala i performansama adsorpcije membrane Cell-EL-TA. Poroznost, vrednosti sadržaja amino grupa, epoksidna ekvivalentna masa (EEW) i pH_{PZC} sintetisanih materijala dati su tabeli 13.

Tabela 13. Poroznost, sadržaj amino grupa, epoksidna ekvivalentna masa i pH_{PZC} sintetisanih materijala

materijal/svojstva	Poroznost ¹	Sadržaj amino grupa $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Epoksidna ekvivalentna masa, EEW	pH_{PZC}
Cell-DETA	-	7,84	-	5,92
Cell-Glymo	-	-	284	4,37
EL	-	-	360	4,76
Cell-EL ²	52	1,78	-	5,96
Cell-EL-TA ²	48	1,12	-	6,88

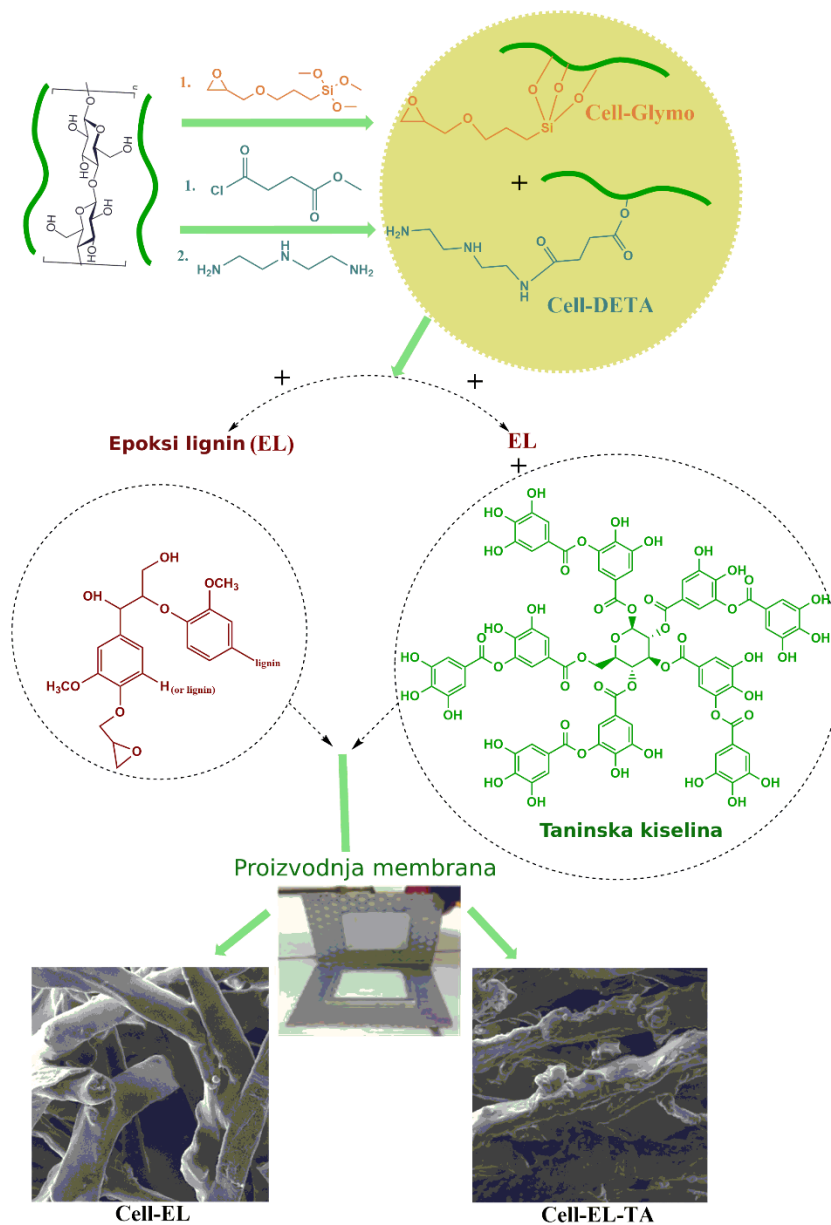
¹ eksperimentalno određena poroznost; ² specifična težina membrane: $0,51$ i $0,57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ za Cell-EL i Cell-EL-TA

Tabela 14. Srednje vrednosti statističkih rezultata

Karakteristike pora	Cell-EL	Cell-EL-TA
Srednji prečnik vlakana, μm	10,1	9,4
Poroznost	48	44

Promene vrednosti sadržaja amino grupa i EEW broja (tabela 13), omogućavaju kvantitativnu procenu uspešnosti funkcionalizacije vlakana i ukazuju na značaj reaktivnosti sistema u formiranju strukture materijala, površinskih funkcionalnih grupa i poroznosti. Poroznost dobijena eksperimentalnim putem i upotrebom softvera za analizu slike pokazala je veoma bliske vrednosti koje su iznosile 52 i 48% (tabela 13) i 48 i 44% (tabela 14), za Cell-EL i Cell-EL-TA, redom. Slični rezultati dobijeni određivanjem poroznosti (tabele 13 i 14), ukazuju na veće pore membrana (do desetinu μm) koje su sposobne da izdrže visoke vrednosti vodenog fluksa. Srednji prečnik vlakana izračunat je korišćenjem jednačine 10 i dobijen je analizom slike. Rezultati su pokazali bliske vrednosti: 10,7 i 9,9 μm (jednačina 10) i 10,1 i 9,4 (analiza slike) za Cell-EL i Cell-EL-TA. Prikazani rezultati ukazali su na značaj primene postupka optimizacije za postizanje željenih performansi materijala pri minimalnom broju izvedenih eksperimenata.

Primenjena tehnologija za proizvodnju Cell-EL i Cell-EL-TA membrana korišćenjem otpadne celuloze predstavljena je na slici 13.

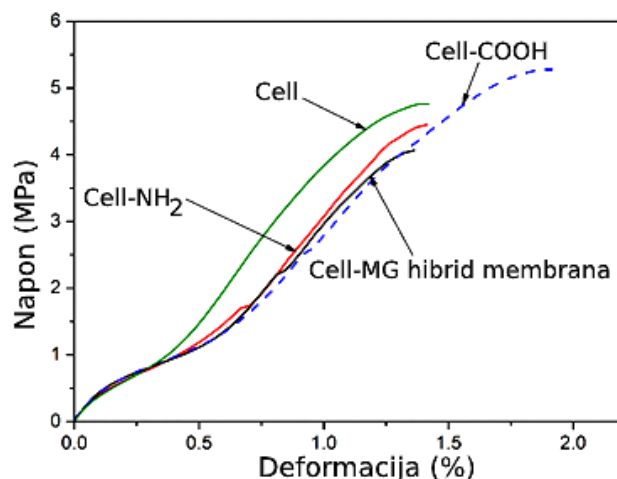


Slika 13. Šematski prikaz metode za proizvodnju biomembrana

4.2 Fizičko- hemijska karakterizacija adsorbenta

4.2.1 Mehanička svojstva

Jedan od važnih preduslova za upotrebu membrane u prečišćavanju vode je mehanička čvrstoća. Iz ovog razloga membrane napravljene od Cell, Cell-NH₂ i Cell-DTPA pripremljene su analogno proceduri datoj u eksperimentalnom delu za Cell-MG, a zatim su korišćene za proučavanje promena mehaničkih svojstava u odnosu na uticaj jačine kovalentnog vezivanja/intramolekulskih interakcija. Dijagrami zavisnosti napon-deformacija za Cell, Cell-NH₂, Cell-COOH i Cell-MG membrane prikazani su na slici 14, a odgovarajući podaci dati su u tabeli 15.



Slika 14. Krive zavisnosti napon - deformacija za Cell, Cell-NH₂, Cell-COOH i Cell-MG hibridnu membranu

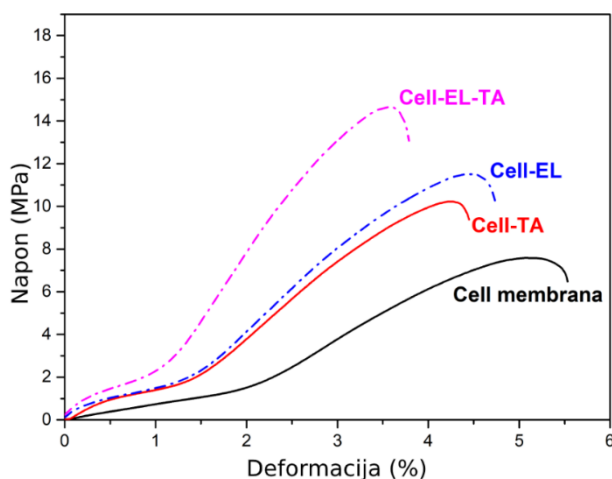
Tabela 15. Mehaničke karakteristike membrana na bazi celuloze

Tip membrane	Napon (MPa)	Deformacija (%)	Jungov modul (MPa)
Cell vlakna	4,75	1,42	334,5
Cell-NH ₂	4,45	1,41	315,6
Cell-DTPA	3,80	1,14	333,3
Cell-COOH membrana	5,30	1,92	276,0
Cell-MG hibrid membrana	4,05	1,36	297,8

Iz dobijenih podataka (tabela 15) zaključuje se da dolazi do blagog pada napona i maksimalne deformacije kada se celulozna vlakna funkcionalizuju sa APTES-om što govori o značaju uticaja vodonične veze na kompaktnost/čvrstoću membrane. Manja jačina vodonične veze u Cell-NH₂, uključujući glavne veze NH₂ i OH grupa, u poređenju sa OH-OH vodoničnom vezom u Cell vlaknima uzrokuje smanjenje napona za 6,3% i deformacije za 0,7%. Porast vrednosti napona i deformacije primećen je kod Cell-COOH membrane (11,6%), dok opterećenje magnetitom doprinosi smanjenju čvrstoće membrane za 14,7% u odnosu na Cell vlakna. Nešto veća vrednost napona koja je zabeležena kod Cell-COOH mogla bi biti rezultat pojačanog umrežavanja, tj. i kovalentna veza i duži fleksibilniji fragment kalemljenja mogu uspostaviti efikasnije vodonično vezivanje između karboksilnih grupa. Smanjenje napona kod Cell-MG hibridne membrane složene je prirode, usled suprotnih uticaja istaloženog magnetita i efekta jačanja i delimičnog prekida vodonične veze. Mehanička čvrstoća vlažne membrane pokazala je sličan trend: 6 puta niža vrednost napona za Cell-MG i 15 puta niža za Cell-COOH membranu. Slabija mehanička svojstva vlažne Cell-COOH proizilaze iz prekida vodonične veze između hidrofilnih funkcionalnosti, tj. karboksilnih grupa, što onemogućava intermolekulske lančane interakcije. Slabije izduženje svih uzoraka je rezultat prekida intermolekulskih vodoničnih veza gde može doći do defibrilacije/kidanja vlakana koje posledično narušava strukturalno uređenje i ojačanje. Radi poređenja razmatrani su literaturni podaci za mehaničku čvrstoću membrana na bazi celuloze. Prema podacima iz literature utvrđene su značajno više vrednosti zatezne čvrstoće za Fe₃O₄/regenerisanu celuloznu membranu sa trendom smanjenja od 33,1 MPa pri dodatku 10% magnetita, odnosno 28,9 MPa i 4,66 MPa pri dodatku od 20% i 30% magnetita, kao rezultat primenjene modifikacije¹⁸⁷. Drugi primer su magnetni hibridni filmovi izvedeni iz nanočestica sizal celuloznih vlakana i

magnetita koji su imali zateznu čvrstoću 14,3 MPa (uzorak FCFe1.4, sa 4,1 mas.% magnetita) i 12,1 MPa (uzorak FCFe3.0, sa 6,8 mas.% magnetita)¹⁸⁸. U literaturi se takođe može naći primer celuloznih vlakana sa ugrađenim magnetitom pripremljenih u jonskoj tečnosti. U ovom slučaju zatezna čvrstoća pulpe 1 sa stepenom polimerizacije DP=487 i sa 10% ugrađenog magnetita iznosila je 159 MPa, dok je za pulpu 2 (DP= 1056 i 10% ugrađenog magnetita) iznosila 115 MPa¹⁸⁹.

Kada su u pitanju membrane Cell-EL i Cell-EL-TA cilj je bio ispitati efekte sastava membrana i broja/vrsta međusobnih veza na mehanička svojstva uzimajući u obzir osnovni mehanizam umrežavanja. Na osnovu tih podataka je optimizovan dizajn membrane sa ciljem dobijanja dužeg radnog veka. Membrane od Cell-Glymo (Cell-membrana) i Cell-TA pripremljene su analogno metodi opisanoj u eksperimentalnom delu (poglavlje 3.2.14), a zatim su korišćene u uporednoj studiji za analizu i razlikovanje doprinosa intermolekulskih interakcija, tj. vodonične veze i kovalentnih interakcija (eng. covalent interconnection). Dijagrami napon-deformacija za Cell, Cell-TA, Cell-EL i Cell-EL-TA membrane dati su na slici 15, a odgovarajući rezultati su predstavljeni u tabeli 16.



Slika 15. Krive zavisnosti napon - deformacija za Cell, Cell-TA, Cell-EL i Cell-EL-TA membrane

Tabela 16. Mehaničke karakteristike Cell, Cell-TA, Cell-EL i Cell-EL-TA membrane

Tip membrane	Napon (MPa)	Deformacija (%)	Jungov modul (MPa)
Cell membrana	6,48	5,53	117,2
Cell-TA	9,38	4,45	210,8
Cell-EL	10,27	4,73	217,1
Cell-EL -TA	13,07	3,79	380,2

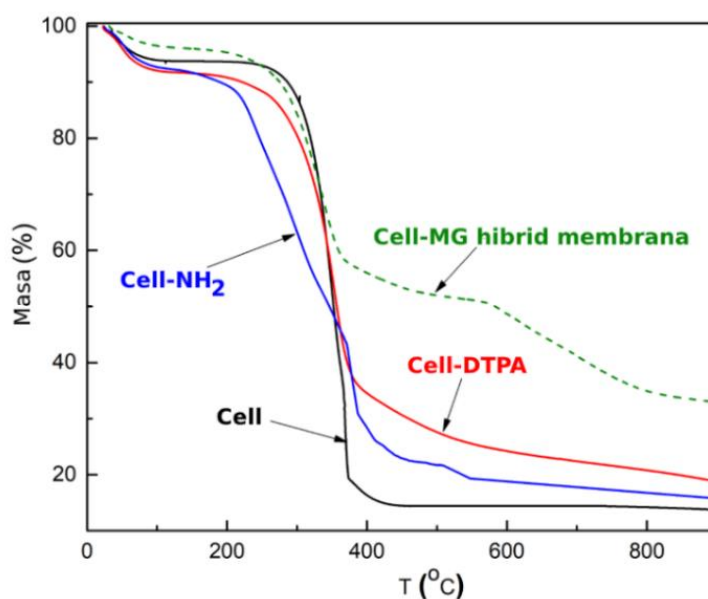
Predstavljeni rezultati dokazuju pozitivan efekat taninske kiseline kao umreživača na mehanička svojstva membrana. U poređenju sa Cell- membranom sa vrednošću napona od 6,48 MPa, kod Cell-TA membrane je postignuta veća vrednost napona (9,38 MPa). Pобољшanje zatezne čvrstoće i Jungovog modula kod Cell-TA rezultat je umrežavanja i interakcija vodoničnih veza¹⁸⁶. Kovalentno umrežavanje epoksi-hidroksi reakcija u Cell-TA i Cell-EL-TA, sa dodatnim epoksi-amino efektom u Cell-EL-TA, doprinelo je većim vrednostima napona i Jungovog modula kod Cell-EL-TA (tabela 16). Rezultati potvrđuju da su napon i Jungov modul kod Cell-EL povećani za 36,9% i 46,0% u poređenju sa Cell membranom. Ovaj tretman takođe omogućava povećanje međufazne adhezije. Adsorbent Cell-EL-TA sa dodatnom

taninskom kiselinom pokazao je još bolje karakteristike što je dokazano povećanim vrednostima napona i Jungovog modula za 50,4% i 69,2% u poređenju sa Cell membranom.

Kako mehanička svojstva membrana određena u suvom stanju ne odražavaju realno ponašanje u uslovima primene određen je ravnotežni stepen bubrenja. Rezultati su pokazali da materijal sa taninskom kiselinom manje bubri što pokazuju vrednosti stepena bubrenja koji je za Cell-EL jednak 1,11 (111%), a za Cell-EL-TA 0,97 (97%) u odnosu na Cell-membranu. Cell-EL-TA u vlažnom stanju ima za 22% bolja mehanička svojstva u odnosu na Cell-EL membranu (vrednost napona σ_t od 8,2 MPa). Takođe, dimenziona stabilnost pod pritiskom, a time i hidrauličko opterećenje važni su parametri na koje utiču mehanička čvrstoća i poroznost sistema. Pod povećanim pritiskom (sistem izdržava do 3 bar-a, što je vrednost pritiska pri kojoj dolazi do probijanja membrane) zbog niske stišljivosti materijala (male dimenzijske promene) materijal održava poroznost, a samim tim dobija se dobra sposobnost filtracije, tj. dobija se dobra operativnost u širokom opsegu protoka.

4.2.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

TGA analiza primenjena je za proučavanje termičkog ponašanja sintetisanih uzoraka, a dobijeni rezultati predstavljeni su na slici 16.

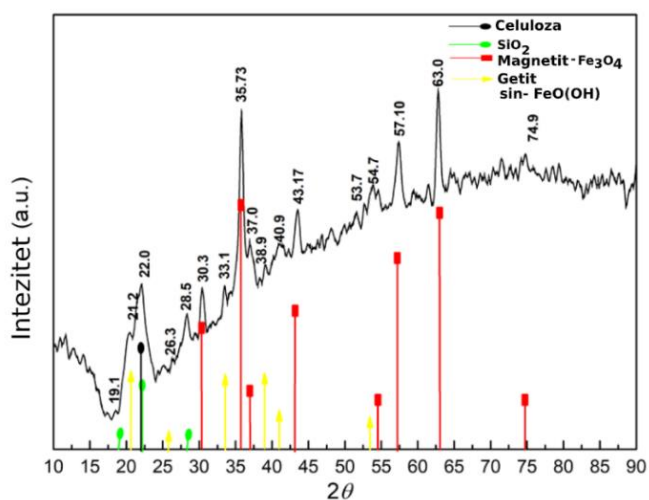


Slika 16. Termogravimetrijska analiza (TGA) Cell, Cell-NH₂, Cell-DTPA i Cell-MG hibridne membrane

Procentualni ostaci mase iznosili su 13,81%, 15,84%, 19,01% i 33,02% za Cell vlakna, Cell-NH₂, Cell-DTPA i Cell-MG, redom (slika 16). Procenat ostatka od 33,02% indikativan je za količinu dijatomejske zemlje i magnetita ugrađenih u hibridni adsorbent Cell-MG. Degradacija vlakana Cell, Cell-NH₂ i Cell-DTPA odvijala se u tri koraka: Prvi gubitak mase na TGA krivoj počev od ~ 50 °C pripisuje se značajnoj količini vode koja se oslobađa iz Cell, Cell-NH₂ i Cell-DTPA vlakana. Drugi deo degradacije odvijao se u tri koraka na različitim temperaturama u opsegu od 200-400 °C. Veća termička stabilnost Cell-MG pripisuje se zaštitnom pokrивnom sloju magnetita na modifikovanim Cell vlaknima.

4.2.3 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

XRD difraktogram za Cell-MG hibridnu membranu dat je na slici 17.

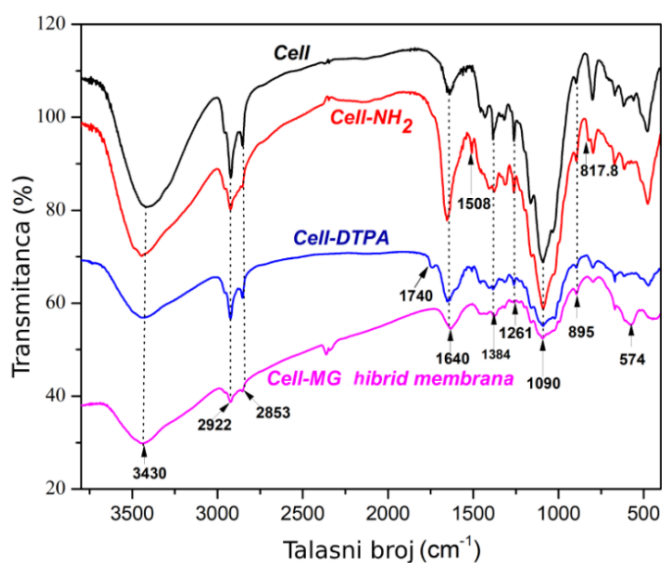


Slika 17. XRD difraktogram Cell-MG hibridne membrane

Difrakcioni pik na $2\theta=22,0^\circ$ pripisan je ravni celuloznih vlakana. Analiza je pokazala prisustvo dijatomejske zemlje sa tipičnim difrakcionim pikom na $\sim 2\theta=22,0^\circ$, što je odgovaralo vrednostima za (101) ravan SiO_2 (kartica JCPDS br. 39-1425)¹⁹⁰. Prisustvo magnetita potvrđeno je karakterističnim pikovima na $2\theta=30,3^\circ, 35,73^\circ, 37,0^\circ, 43,17^\circ, 54,7^\circ, 57,10^\circ, 63,0^\circ$ i $74,9^\circ$ (kartica JCPDS 19-629). Signali na $2\theta=21,2^\circ, 26,3^\circ, 33,1^\circ, 38,9^\circ, 40,9^\circ, 53,7^\circ$ odgovarali su amorfnom getitu (kartica ICDD PDF2 No. 81-0464).

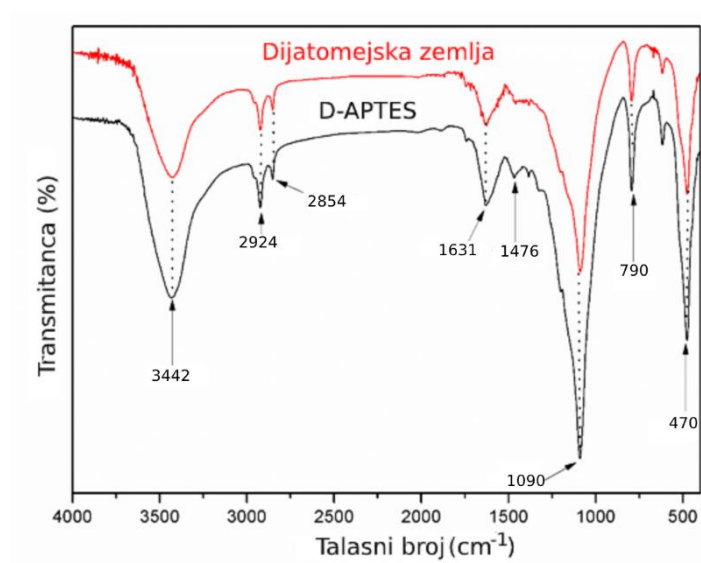
4.2.4 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

FTIR analiza je primenjena za praćenje uvođenja funkcionalnih grupa na površinu materijala, odnosno uspešnosti modifikacije.



Slika 18. FTIR spektri Cell, Cell-NH₂, Cell-DTPA vlakana i Cell-MG hibridne membrane

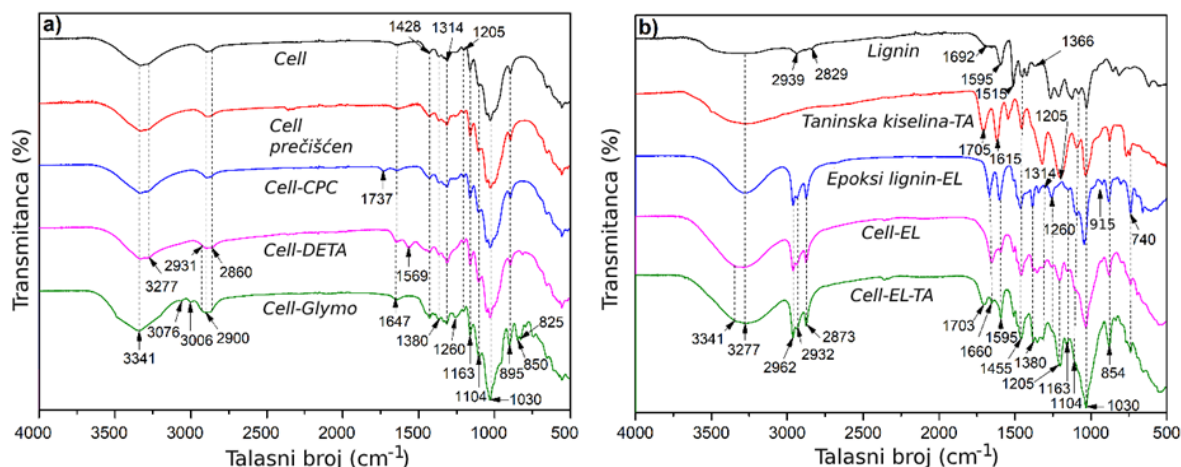
Spektri uzoraka Cell, Cell-NH₂, Cell-DTPA vlakana i Cell-MG hibridne membrane prikazani su na slici 18. U spektru adsorbenta vidi se jaka adsorpciona traka na 3430 cm⁻¹ koja nastaje kao rezultat istežanja O-H i Si-OH grupa, a preklapa se sa simetričnim vibracijama N-H grupe u Cell-NH₂. Pikovi na 2922 i 2853 cm⁻¹ posledica su vibracija istežanja C-H veza¹⁹¹, a opseg od 1640-1384 cm⁻¹ pripisuje se C-H vibracijama savijanja koje potiču od celuloze. Adsorpciona traka na 1090 cm⁻¹ ukazuje na prisustvo Si-O-Si poreklom iz siloksana sa glavnim doprinosom C-O grupa u celuloznom polisaharidnom skeletu¹⁵⁷. Kao posledica uvođenja novih funkcionalnih grupa nakon modifikacije menja se izgled spektara. Najizraženije promene mogu se primetiti prilikom modifikacije celulozних vlakana sa APTES-om i naknadne modifikacije sa magnetitom. Ova modifikacija ima za posledicu pojavu pikova na 1508 i 574 cm⁻¹, a koji potiču od N-H i Fe-O grupa^{192,193}.



Slika 19. FTIR spektri dijatomejske zemlje i D-APTES-a

Proces silanizacije dijatomejske zemlje praćen je FTIR spektroskopijom, a spektri su prikazani na slici 19. Trake na 470 i 1090 cm⁻¹ odgovaraju asimetričnom istežanju Si-O-Si veza, dok pik na 790 cm⁻¹ odgovara vibraciji istežanja Al-O-S veza kod dijatomejske zemlje i APTES-om modifikovane dijatomejske zemlje. Deformacione vibracije -NH₃⁺ grupe na 1476 cm⁻¹ primećene su u spektru D-APTES-a. Pikovi na 3442 i 1631 cm⁻¹ predstavljaju vibracije istežanja i savijanja O-H veze fizički adsorbovane vode čime se manifestuje hidrofilni karakter amornog SiO₂. Pikovi na 2924 i 2854 cm⁻¹ su povezani sa asimetričnim i simetričnim istežanjima C-H veze.

FTIR spektri konstituenata i dobijenih membrana - Cell-EL i Cell-EL-TA dati su na slikama 20a i 20b.



Slika 20. FTIR spektri (a) Cell, Cell prečišćen, Cell-CPC, Cell-DETA i Cell-Glymo; (b) Lignin, Taninska kiselina (TA), Epoksi lignin (EL), Cell-EL i Cell-EL-TA

Nativna Cell vlakna i vlakna koja su bila izložena predtretmanu pokazala su slične spektre što govori o tome da primenjeni postupak prečišćavanja ne menja hemijska svojstva Cell vlakana, već samo morfološke karakteristike i poroznost. Pik koji se javio na 3341 cm^{-1} (slike 20a i 20b) povezan je sa intramolekulskim $\text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)$, $\text{O}(2)\text{H}\cdots\text{O}(6)$ ili $\text{O}(2)\text{H}\cdots\text{O}(6)$ vibracijama hidroksilne grupe u celulozi I i alifatičnim hidroksilnim grupama u ligninu¹⁹⁴. Adsorpciona traka na 3277 cm^{-1} karakteristična je za vibracije istezanja hidroksilnih i fenolnih O-H grupa poreklom iz celuloze, lignina i taninske kiseline^{195,196}. Ova traka se preklapa sa trakom koja je dodeljena N-H vibraciji istezanja primarnih i sekundarnih amina što je rezultat modifikacije celuloze sa DETA-om. Nakon modifikacije celuloze sa Glymo silanom, uočene su trake koje pripadaju vibracijama istezanja $=\text{C}-\text{H}$ grupe u opsegu $3076\text{--}3006\text{ cm}^{-1}$ (slika 20a). Daljom modifikacijom ovi pikovi su najverovatnije pomereni i preklapljeni sa pikovima za metil i metilen grupe. Pikovi u opsegu od $2931\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ (slika 20a) i $2939\text{--}2829\text{ cm}^{-1}$ (slika 20b) ukazuju na pojavu asimetričnih i simetričnih istezanja metil ($-\text{CH}_3$) i metilen ($-\text{CH}_2$) C-H grupa u celulozi, modifikovanoj celulozi i ligninu¹⁹⁶. Nakon modifikacije sa epoksi ligninom i taninskom kiselinom ovi pikovi su pomereni ka višim talasnim brojevima u opsegu od $2962\text{--}2873\text{ cm}^{-1}$ (slika 20b). Pikovi na talasnim brojevima 2860 cm^{-1} i 2873 cm^{-1} pripadaju vibracijama istezanja metoksi ($-\text{OCH}_3$) grupe iz CPC i Glymo. U spektru lignina traka na 1692 cm^{-1} (slika 20b) pripisana je $\text{C}=\text{O}$ vibracijama istezanja karbonilne grupe¹⁹⁵. Pik na 1615 cm^{-1} pripada aromatičnim $\text{C}=\text{C}$ vezama u taninskoj kiselini. Traka uočena na 1595 cm^{-1} odgovara vibracijama u aromatičnom prstenu lignina uz istezanje $\text{C}=\text{O}$ grupe. Pojas na 1595 cm^{-1} širi se do $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$, sugerišući da je došlo do pojave strukturne raznolikosti oko aromatičnih prstenova uz apsorpciju u širem opsegu frekvencija¹⁹⁷. Traka na 1428 cm^{-1} (slika 20a) i pikovi na 1314 , 1205 , 1163 , 1104 i 1030 cm^{-1} (slike 20a i 20b) odgovaraju C-H vibracijama u ravni, savijanju metil grupa i gvajacil prstena lignina, simetričnim i asimetričnim istezanjima C-O-C glikozida, C-C savijanju i C-O deformacionim istezanjima u celulozi, modifikovanoj celulozi, ligninu i taninskoj kiselini^{195,196}. Posle modifikacije celuloze sa Glymo silanom detektovani su pikovi na 1104 i 1030 cm^{-1} karakteristični za vibracije istezanja Si-O-C i Si-O-Si veza, nastali formiranjem kovalentne/vodonične veze između silana i hidroksilnih ostataka u celulozi¹⁹⁸. Pikovi na 895 cm^{-1} (slika 20a) i 854 cm^{-1} (slika 20b) povezani su sa vibracijama

ljuljanja C-H i β -glikozidnih veza u celulozi¹⁹⁹. Traka na 850 cm^{-1} (slika 20a) dodeljena je vibraciji istezanja $-\text{S}-\text{CH}_3$ grupe iz Glymo silana¹⁹⁸.

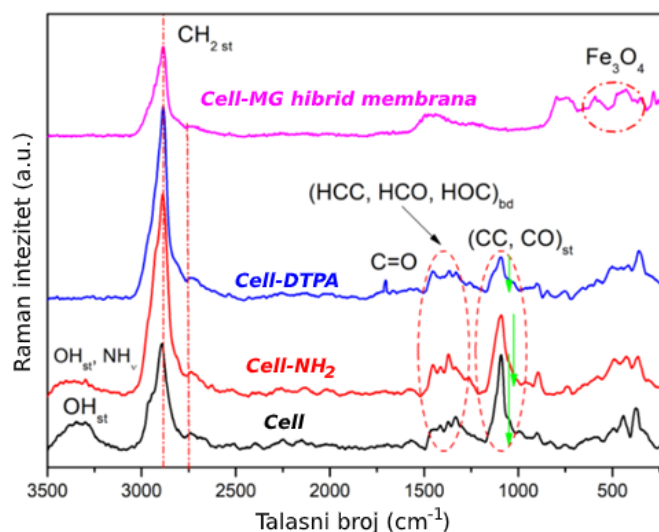
Pik koji se uočen na oko 1647 cm^{-1} (slika 20a) potiče od vibracije savijanja O-H grupa iz adsorbovane vode¹⁹⁶. Ovaj pik u spektrima Cell-EL i Cell-EL-TA (slika 20b) preklapa se sa trakom na $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ koja pripada vibraciji istezanja C=O grupa u ligninu²⁰⁰ i fenolnih grupa u taninskoj kiselini.

Nakon modifikacija prečišćenog Cell papira sa 3-(karbometoksi) propionil-hloridom, glavna promena u spektru manifestovala se pojavom pika na 1737 cm^{-1} (slika 20a) koji potiče od C=O vibracije istezanja estarske karbonilne grupe. Posle naknadne modifikacije sa dietilentriaminom pojavili su se novi pikovi na 1569 cm^{-1} i široki pik na $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ (slika 20a) karakteristični za N-H i Amid I vezu. U spektrima Cell-Glymo i EL, pik na 1260 cm^{-1} pripisan je simetričnom istezanju epoksi prstena, a pikovi na 895 i 825 cm^{-1} (slika 20a) (asimetrično istezanje), kao i na 915 i 740 cm^{-1} (slika 20b) povezani su sa vibracijama epoksidne grupe. Izostanak ovih pikova u spektrima Cell-EL i Cell-EL-TA ukazuje na učešće epoksidne grupe u reakcijama umrežavanja. Takođe, povećanje inteziteta traka na 3277 cm^{-1} i 1660 cm^{-1} , odnosno vibracije istezanja i savijanja OH grupe, ukazuje na to da se odgovarajuća količina OH grupa ne transformiše u epoksidnu grupu. Pored toga, doprinos hidrolitičkog proizvoda iz transformacije epoksi grupe, kao što je 2,3-dihidroksipropoksi struktura, dovodi do povećanja apsorbancije OH.

Najznačajniji pik u taninskoj kiselini koji se pojavljuje na 1705 cm^{-1} pripisan je C=O vibraciji istezanja, a u spektru adsorbenta Cell-EL-TA on je pomeren na 1703 cm^{-1} (slika 20b). Sa slike 20b može se primetiti da su u procesu formiranja membrane u poređenju sa spektrima Cell-Glymo, EL i TA, pikovi koji daju najviše informacija o promenama pomereni ili izmenjeni kao rezultat proizvodnje membrane. Iz spektara prikazanih na slici 20b može se zaključiti da pikovi na 1595 , 1455 , 1366 i 1380 cm^{-1} nisu promenjeni, sugerišući da aromatični prsten prisutan kod lignina, kao i osnovna struktura lignina, taninske kiseline i Cell vlakana nisu značajno izmenjeni tokom formiranja membrane.

4.2.5 Raman spektroskopija

Raman spektri Cell, Cell-NH₂, Cell-DTPA i Cell-MG hibridne membrane prikazani su na slici 21.

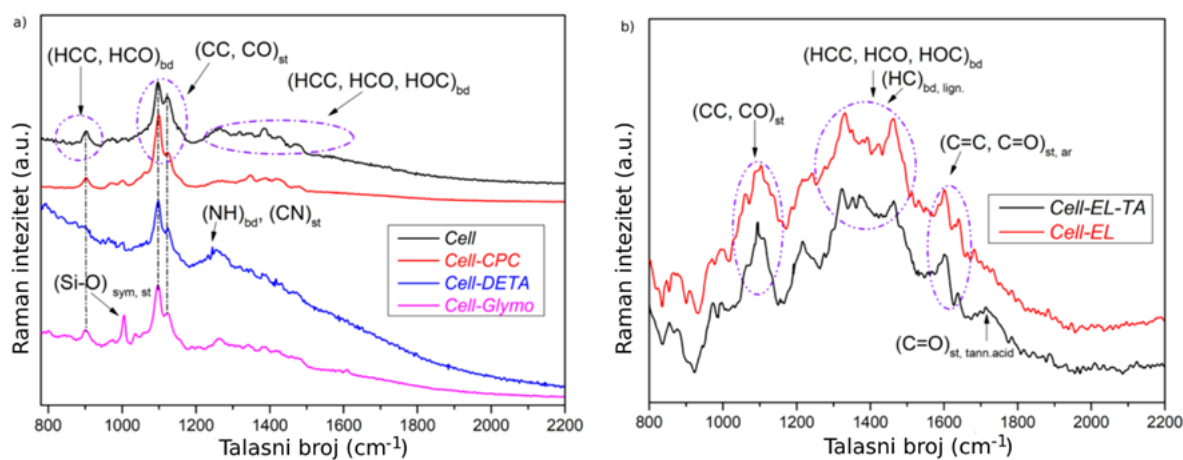


Slika 21. Raman spektri Cell, Cell-NH₂, Cell-DTPA vlakana i Cell-MG hibridne membrane

Traka koja se zapaža u regionu iznad 3000 cm^{-1} u Ramanovom spektru Cell potiče od $\delta(\text{O-H})$ vibracija istezanja²⁰¹. Intezitet $\delta(\text{O-H})$ vibracije istezanja smanjuje se u Raman spektru Cell-NH₂ i zatim nestaje u narednim koracima modifikacija (Raman spektri Cell-DTPA i Cell-MG). U Cell-NH₂ spektru traka poreklom od $\delta(\text{O-H})$ vibracija istezanja preklapljen je sa trakom koja potiče od NH vibracije istezanja, $\nu(\text{NH})$ ²⁰². Karakterističan pik koji je primećen na 2889 cm^{-1} u svim spektrima potiče od C-H istezanja iz CH₂ grupe kod celuloze²⁰³.

U regionu od $1317\text{--}1477\text{ cm}^{-1}$ dominiraju vibracije savijanja- $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{HCC})$, $\delta(\text{HCO})$ i $\delta(\text{COH})$ koje su zastupljene u Raman spektrima svih membrana^{201,203}. Celulozna traka srednjeg inteziteta na $\sim 1096\text{ cm}^{-1}$ dodeljena je CC i CO istezanju, uz određeni udeo HCC i HCO savijanja glikozidnih veza^{201,204}. Intezitet ovih pikova se smanjuje nakon tri koraka modifikacije, ukazujući na strukturne promene u modifikovanim Cell-NH₂ i Cell-DTPA vlaknima. Adsorpcione trake u regionu oko 1000 cm^{-1} posledica su istezanja CN, $\nu(\text{CN})$ ²⁰². Pik srednjeg inteziteta u regionu $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ odgovara vibraciji C=O grupe koja potiče iz DTPA ostataka. Poređenjem Cell, Cell-NH₂ i Cell-DTPA spektara sa spektrom Cell-MG hibridne membrane uočava se širenje i gubitak rezolucije spektra. Ova pojava sugerise da je mikrokristalna struktura celuloze narušena hemijskim modifikacijama i da nanočestice magnetita pokrivaju celulozna vlakna. Iz nepolarizovanog spektra Cell-MG hibridne membrane predviđene fononske trake magnetita pojavljuju se kao karakterističan pik na 670 cm^{-1} ²⁰⁵. Pikovi ispod 500 cm^{-1} potiču od dijamantskih (SiO₂) vibracija istezanja²⁰⁶.

Analizom Raman spektara takođe su praćene promene funkcionalnih grupa tokom modifikacije prethodno obrađenih Cell vlakana korišćenih za proizvodnju Cell-EL i Cell-EL-TA membrana. Spektri intermedijara na bazi celuloze i dobijenih membrana prikazani su na slikama 22 a i b.



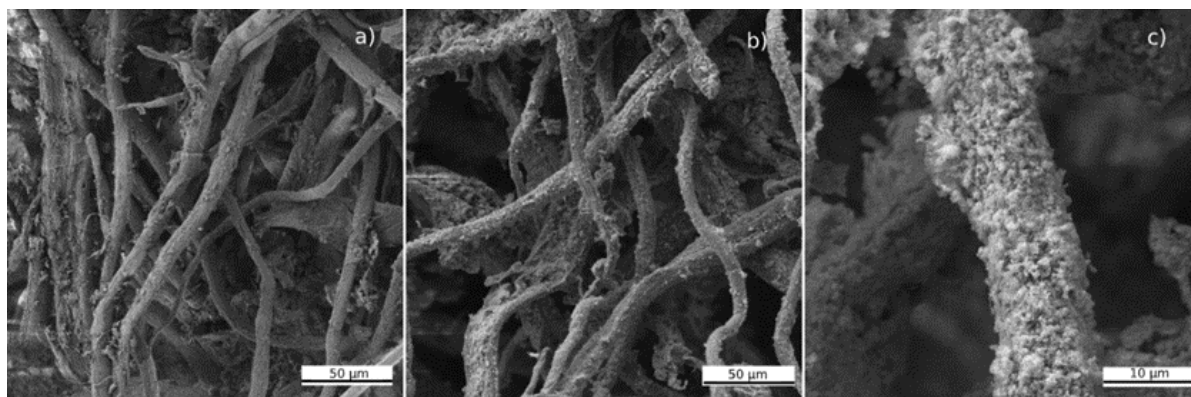
Slika 22. Raman spektri (a) Cell, Cell-CPC, Cell-DETA i Cell-Glymo; (b) Cell-EL i Cell-EL-TA

Prisustvo trake na 898 cm^{-1} odgovara HCC i HCO savijanju. Pik primećen na 1245 cm^{-1} u spektru modifikovanih Cell vlakana sa dietilentriaminom (DETA) dodeljen je amid III vezi, a predstavlja kombinaciju N-H savijanja u ravni i C-N vibracija istezanja. Nakon modifikacije materijala na bazi celuloze sa Glymo silanom primećen je novi pik na 1005 cm^{-1} kao rezultat Si-O istezanja. Posmatranjem spektara materijala na bazi celuloze uočavaju se trake koje su gotovo bez fluorescentnih smetnji, u poređenju sa Raman spektrima materijala koji sadrže lignin (slika 22b), a koji su praćeni fluorescencijom. U spektrima materijala sa ligninom primećeno je CH savijanje metoksi i metilen grupa koje se manifestuje kroz nekoliko traka u regionu od $1465\text{--}1355\text{ cm}^{-1}$, preklapajući se sa prisutnim celuloznim trakama u bliskom regionu. U regionu od $1600\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ primećene su vibracije istezanja aromatičnog prstena i

istezanje C=C i C=O grupa lignina²⁰⁷. Kod materijala sa taninskom kiselinom pojavio se karakterističan pik, a dodeljen je karboksilnom C=O istezanju²⁰⁸.

4.2.6 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom polja (FE-SEM)

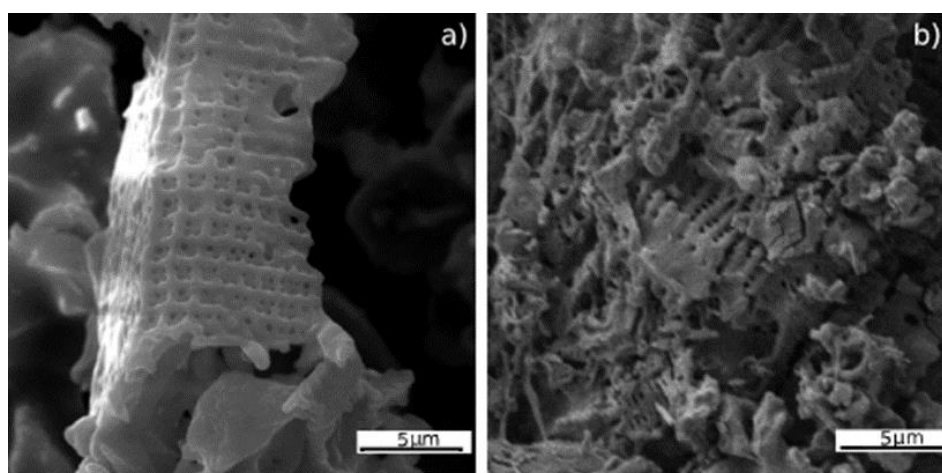
Rezultati SEM analize površinske morfologije nemodifikovane Cell membrane i Cell-MG adsorbenta dati su na slici 23 a-c.



Slika 23. SEM slike Cell membrane (a) i Cell-MG hibrid membrane (b i c)

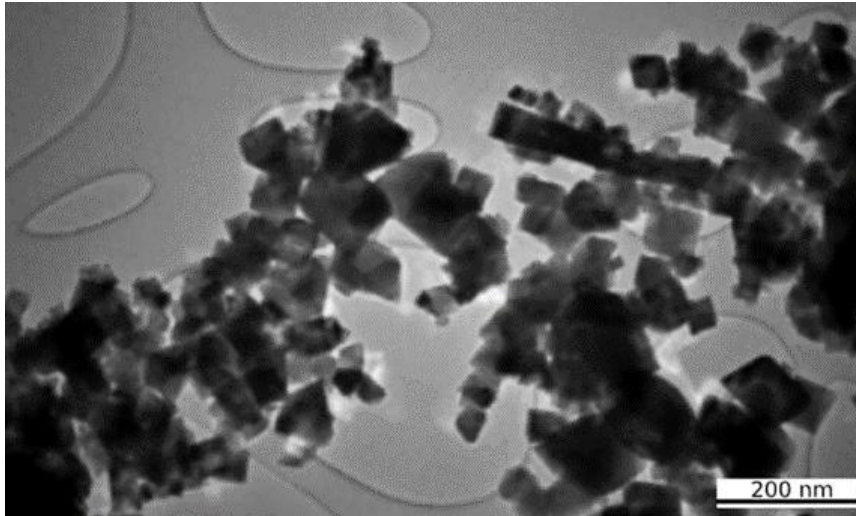
Na slici 23a se može uočiti neuređena struktura nemodifikovanog celuloznog vlakna, koje je potom prečišćeno i aktivirano kako bi se dobilo aktivnije područje za dalje procese modifikacije sa APTES-om i DTPA-om. Kontrolisano taloženje magnetita na Cell-COOH membrani obezbeđuje ravnomernu raspodelu depozita sa povećanom površinom, tj. veći broj aktivnih mesta za vezivanje zagađujućih supstanci. Morfologija površine hibridnog adsorbenta ostala je slična Cell vlaknima, što sugeriše da je taloženje magnetita na celuloznom matriksu bilo ravnomerno i da nije uticalo na površinsku morfologiju celuloze.

Na slici 24 date su SEM slike dijatomejske zemlje pre i nakon modifikacije.



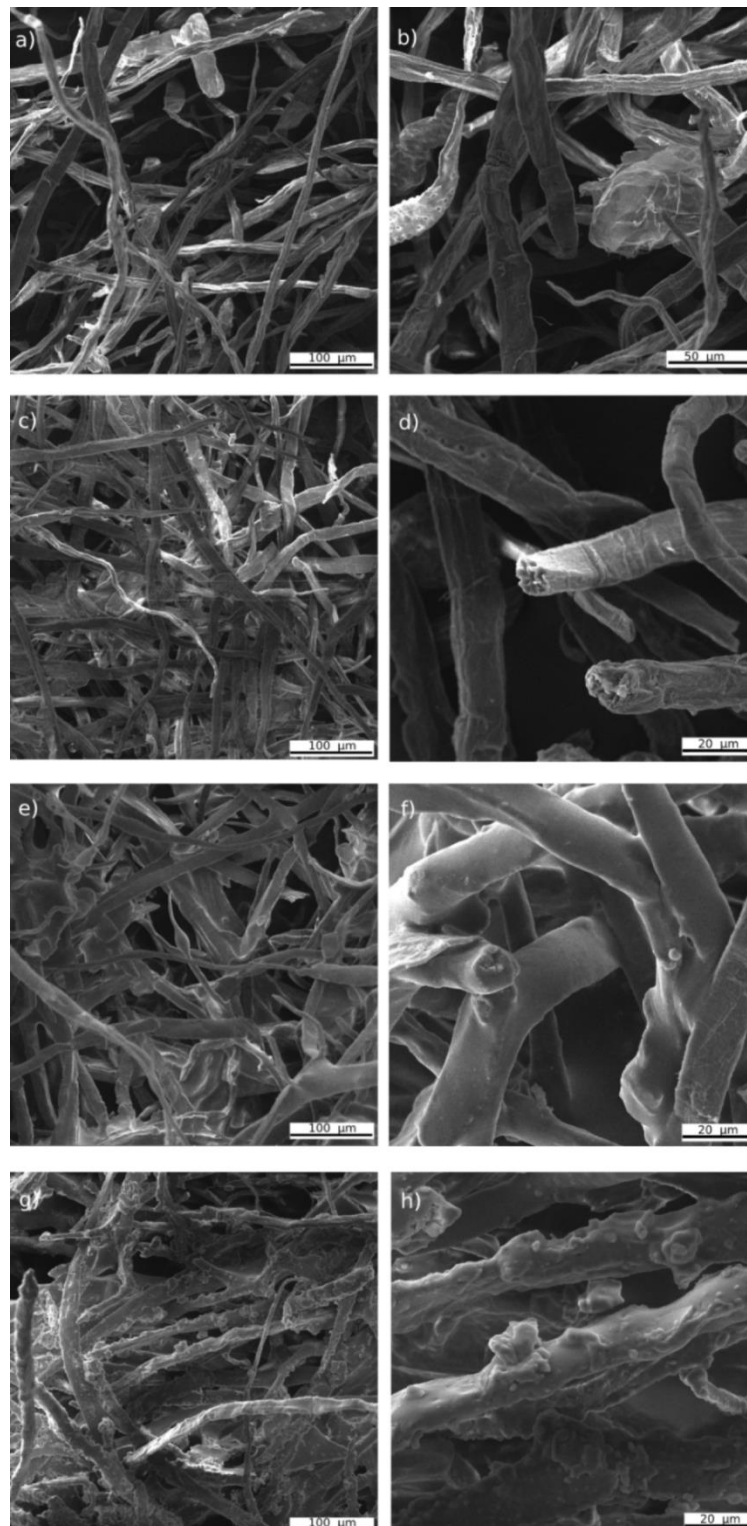
Slika 24. SEM slike (a) dijatomejska zemlja i (b) D-APTES ugrađen u Cell-MG matriks

Na slici 25 date su TEM slike magnetita.



Slika 25. TEM slike magnetita (Fe_3O_4)

Rezultati SEM analize površinske morfologije nemodifikovane Cell membrane, Cell-Glymo, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana dati su na slici 26.



Slika 26. SEM slike: nemodifikovana Cell membrana (a, b), Cell-Glymo (c, d), Cell-EL (e, f) i Cell-EL-TA (g, h)

Sa slike 26 a, b, vidi se površina Cell membrane koja je prečišćena kako bi se dobila aktivnija površina za dalji proces funkcionalizacije. SEM slike 26 g, h, pokazuju da je taninska kiselina uspešno imobilisana. Kontrolisana modifikacija Cell vlakana upotrebom Glymo silana i

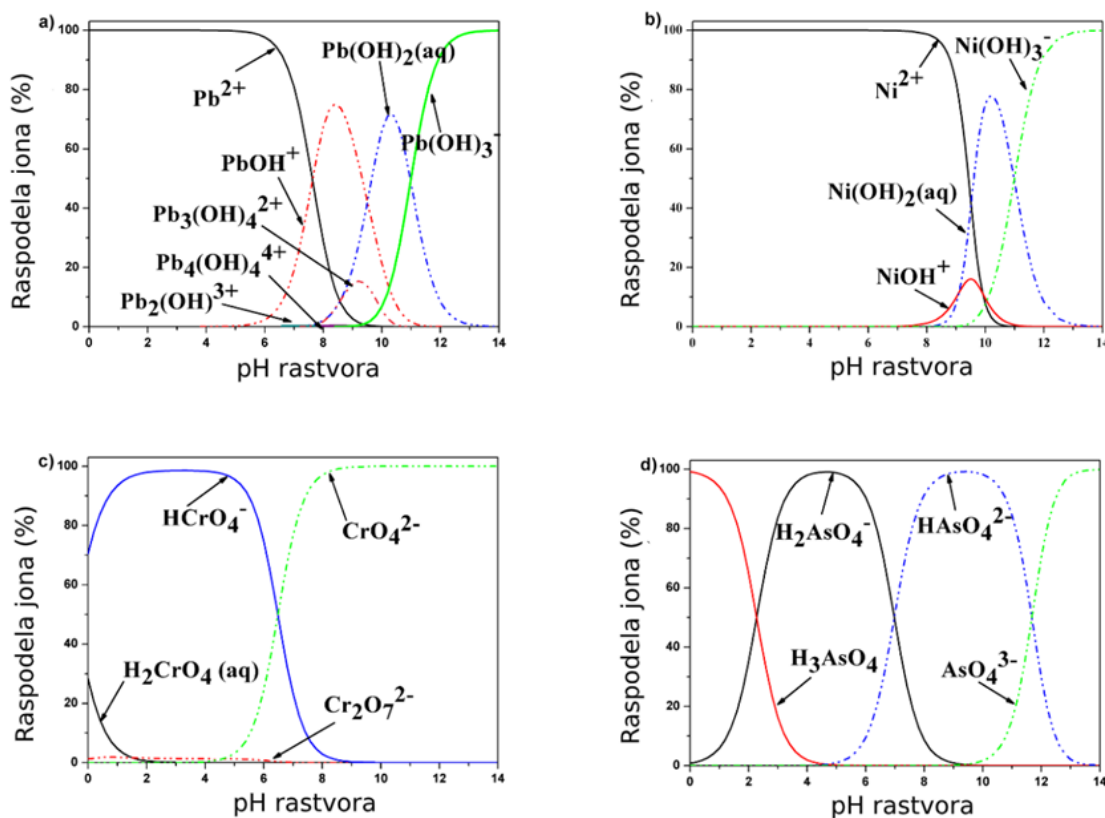
naknadna sinteza Cell-EL i Cell-EL-TA membrane ima za posledicu promenu površine vlakana i morfologije materijala. SEM analiza dokaz je uspešne modifikacije i proizvodnje membrane, uz formiranje velikog broja veza između vlakana.

4.3 Analiza adsorpcionog procesa u šaržnom sistemu

4.3.1 Uticaj pH vrednosti rastvora na efikasnost adsorpcije

Na efikasnost procesa adsorpcije snažno utiču pH zavisna raspodela jona i stepen jonizacije adsorbentnih funkcionalnih grupa. Analiza pH zavisnih oblika metalnih jona veoma je važna jer utiče na svojstva, pokretljivost/difuzibilnost, reaktivnost i obim/vrstu interakcije sa površinskom funkcionalnošću adsorbenta.

Rezultati određivanja pH_{pzc} (tabela 11), ukazuju na visok potencijal uklanjanja katjona pri pH > pH_{pzc}, dok je kod oksianjona suprotan slučaj. Raspodela pH-zavisnih jona (Pb²⁺, Ni²⁺, Cr(VI) i As(V)) određena je upotrebom softvera MINTEQ 3.0 [https://vminteq.lwr.kth.se], a rezultat je predstavljen na slici 27 a-d. Ova slika takođe pokazuje i uticaj precipitacije hidroksida metala pri pH > 7.

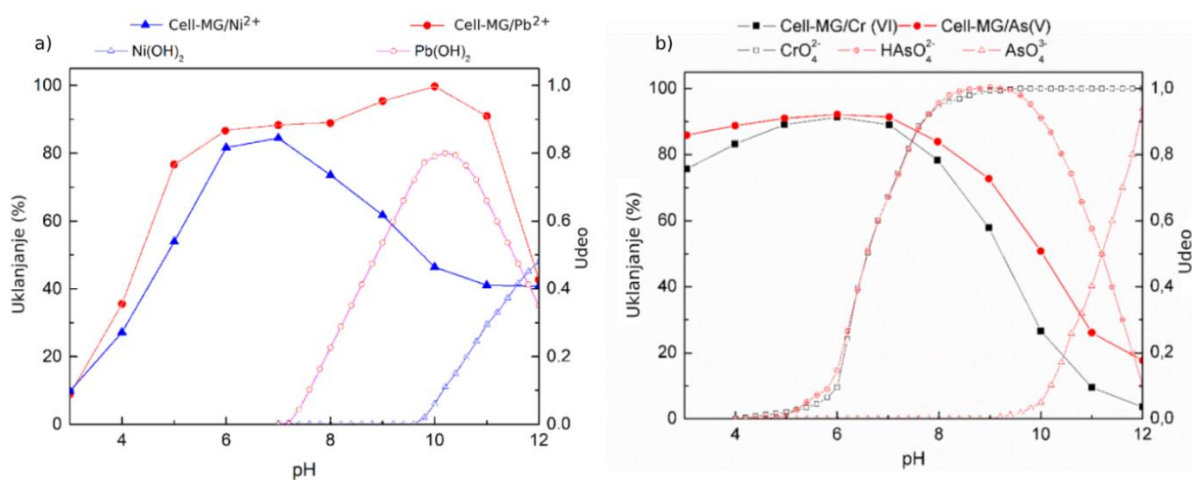


Slika 27. Raspodela (a) Pb²⁺, (b) Ni²⁺, (c) Cr(VI) i (d) As(V) dobijena upotrebom MINTEQ 3.0 softvera (C_i = 1 mg·dm⁻³ za Pb²⁺, Ni²⁺, Cr(VI) i As(V), t = 25 °C)

Raspodela Pb²⁺ jona se može predstaviti ravnotežom više jonskih vrsta: Pb²⁺, Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂ i Pb(OH)₃⁻, koje su prisutne na različitim pH vrednostima. Ravnotežne koncentracije Pb²⁺ jonskih vrsta i istaloženog Pb(OH)₂ date su na slici 27a. Da bi se dobio pouzdan rezultat, ukupne vrednosti za adsorpciju pri pH > 8 su oduzete od vrednosti za istaloženi Pb(OH)₂(s) (uzimajući u obzir proizvod rastvorljivosti za Pb(OH)₂(s); 1,42 x 10⁻²⁰), dajući tako realne rezultate adsorpcije. Analogna analiza izvedena je i za Ni²⁺ jon (slika 27b). pH-zavisna

raspodela jonskih vrsta za Cr(VI) javlja se u četiri jonska oblika u vodenom rastvoru (slika 27c). Odgovarajuće ravnotežne konstante (K) iznose redom: $K_1=1,21$, $K_2=3,0 \times 10^{-7}$, $K_3=35,5$, $K_4=0,85^{209}$. Može se primetiti dominacija vrste HCrO_4^- pri $\text{pH} < 6,5$ i brzo smanjenje do nule pri povećanju pH vrednosti na 8. Na $\text{pH} > 6,5$ dominira CrO_4^{2-} jon.

Prema podacima raspodele As(V) se na $\text{pH} < 2$ javlja u molekulskom obliku (H_3AsO_4). Pri višem pH dolazi do ravnoteže arsenatnih anjonskih oblika. Sa slike 27d se može primetiti da se u širokom opsegu pH As(V) pojavljuje kao anjonska vrsta sa konstantama disocijacije (pK_a) 2,3; 7,0 i 11,5. U opsegu pH vrednosti 2–11, As(V) se javlja kao H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} . Ovo stanje u velikoj meri meri utiče na proces adsorpcije u zavisnosti od svojstava površine adsorbenta, tj. pH_{PZC} vrednosti. Rezultati pH zavisne adsorpcije Pb^{2+} , Ni^{2+} (uzimajući u obzir taloženje teško rastvorljivih $\text{Pb}(\text{OH})_2$ i $\text{Ni}(\text{OH})_2$ soli), Cr(VI) i As(V) jona dati su na slici 28 a,b.



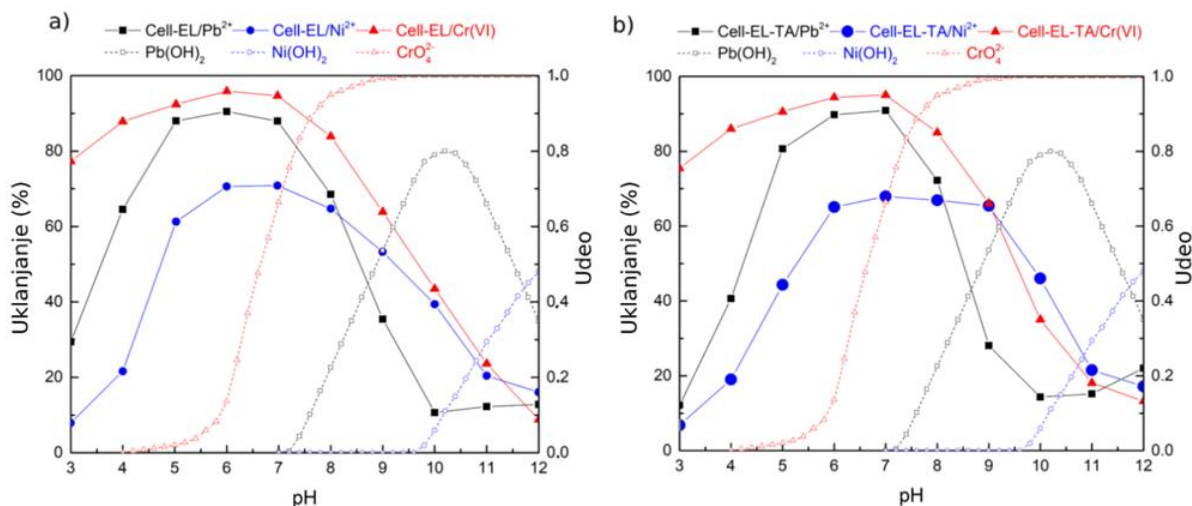
Slika 28. Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} i Ni^{2+} , Cr(VI) i As(V) jona na Cell-MG ($C_i=12,50$ $12,10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $13,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $7,55 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $m/V = 125 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Teorijski proračun i eksperimentalna studija (slike 27 i 28) dali su opštu sliku o ponašanju adsorpcionog sistema. Smanjenje adsorpcionog kapaciteta pri $\text{pH} > 7$ (slika 28a) nastalo je usled hidrolize katjona metala i formiranja jonskih vrsta sa manjim afinitetom prema površini adsorbenta, tj. precipitacija doprinosi uklanjanju jona. Na osnovu rezultata sa slike 4.27 a i b i slike 4.28, može se uočiti da se precipitacija $\text{Pb}(\text{OH})_2$ javlja na $\text{pH} > 7$, precipitacija $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pri $\text{pH} > 9,5$, a da zahvaljujući izabranoj pH ne utiče na rezultat adsorpcije pri optimalnoj pH vrednosti. Izbor optimalnog pH 7 za katjone u skladu je sa visokim afinitetom negativno naelektrisane površine ($\text{pH}_{\text{PZC}}=6,6$) prema pozitivnim katjonima. Pri pH većem od 8, oba fenomena- precipitacija i adsorpcija, doprinose ukupnoj adsorpciji (slika 28a, linije $-\blacktriangle-$ i $-\bullet-$). Stepenn uklanjanja Cr(VI) i As(V) u odnosu na početni pH u prisustvu Cell-MG predstavljen je na slici 28b. Adsorpcija Cr(VI) i As(V) na ispitivanom adsorbentu najbolja je u opsegu pH od 5-7, a postepeno smanjenje se primećuje pri $\text{pH} > 7$. Pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ negativno naelektrisane vrste $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ i $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$ (slika 27 c,d) učestvuju u elektrostatičkom privlačenju sa pozitivno naelektrisanom površinom adsorbenta i obratno, pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ elektrostatičko odbijanje glavni je faktor koji dovodi do niske efikasnosti adsorpcije.

Prema dobijenim podacima i rezultatima sveobuhvatne studije o pH zavisnoj adsorpciji katjona i anjona (slika 28 a,b) odabrana je optimalna pH vrednost koja je za katjone iznosila 7, a za oksianjone 6. Ovakav izbor optimalne pH vrednosti obezbeđuje postizanje visokog

kapaciteta, uz stabilnost adsorbenta i korišćenje širokog spektra realnih voda bez prethodnog podešavanja ulazne pH vrednosti.

Određene vrednosti pH_{PZC} (tabela 13) za Cell-EL i Cell-EL-TA membrane korišćene su pri odabiru operativne pH vrednosti polaznog vodenog rastvora, tj. pH_i , u odnosu na specifični korišćeni jon. Procenat uklanjanja Cr(VI) i katjona u odnosu na pH_i u prisustvu Cell-EL i Cell-EL-TA dat je na slici 29.



Slika 29. Uticaj pH na adsorpciju Ni^{2+} , Pb^{2+} i Cr(VI) jona na Cell-EL i Cell-EL-TA ($C_i = 10,5; 11,00$ i $12,00 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ za Ni^{2+} , Pb^{2+} i Cr(VI)); $m/V = 1250 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Utvrđeno je da je najveće uklanjanje jona u rasponu pH vrednosti od 5-7 i da postepeno opada sa porastom pH. U odnosu na dobijene rezultate (slika 29), pH_{PZC} i raspodelu jona, zaključeno je da je optimalni pH 6, odnosno 7 za Cell-EL i Cell-EL-TA, redom.

4.3.2 Adsorpcione izoterme

Adsorpcioni kapaciteti određeni su iz ravnotežnih podataka pri optimalnom radnom pH. Da bi se razumeo značaj i prednosti modifikacije Cell-COOH sa magnetitom oba adsorbenta (Cell-COOH i Cell-MG hibrid membrana) su korišćena u uporednim adsorpcionim eksperimentima. Ravnotežni adsorpcioni podaci obrađeni su sa četiri najčešće korišćena izotermna modela: Lengmir, Frojndlih, Dubinin-Raduškevič i Temkin.

Tabela 17. Rezultati Lengmirovog izoternog modela za adsorpciju Pb^{2+} i Ni^{2+} na Cell-COOH adsorbentu

Lengmirov model		$q_m \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K \text{ (dm}^3\cdot\text{mg}^{-1})$	$K_L \text{ (dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
Ni^{2+}	25°C	35,9	3,03	177641,5	0,999
	35°C	38,3	3,15	184663,1	0,999
	45°C	40,6	3,38	198341,8	0,999
Pb^{2+}	25°C	79,5	1,02	212420,8	0,997
	35°C	82,5	1,19	246646,8	0,995
	45°C	83,3	1,39	289873,9	0,992

Podaci dobijeni u eksperimentima sa Cell-COOH membranom obrađeni Lengmirovim modelom ukazali su na prihvatljive vrednosti adsorpcionih kapaciteta koji su iznosili 35,9 i 79,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ za Ni^{2+} i Pb^{2+} (tabela 17), što znači da deprotonovanje karboksilnih grupa

obezbeđuje aktivna koordinaciona mesta za katjone (pri pH>3,9). Dobijen je značajno niži kapacitet pri uklanjanju oksijaniona, $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ i $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$ (61%, odnosno 69% niži). Podaci o adsorpciji Cell-MG hibridne membrane predstavljeni su u tabelama 18-22.

Tabela 18. Rezultati nelinearnog fitovanja upotrebom Lengmirovog izoternog modela za adsorpciju Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr(VI) i As(V) na Cell-MG

Lengmirov model		q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$)	K_L ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
Ni^{2+}	25°C	88,2	0,33	19337,3	0,997
	35°C	89,6	0,44	25813,3	0,998
	45°C	91,8	0,66	38550,7	0,998
Pb^{2+}	25°C	100,7	0,98	203714,0	0,996
	35°C	103,9	1,15	238081,0	0,995
	45°C	104,3	1,36	281588,0	0,992
Cr(VI)	25°C	95,8	0,42	22045,5	0,992
	35°C	99,7	0,56	29344,0	0,997
	45°C	111,2	0,82	42516,8	0,992
As(V)	25°C	78,2	5,06	379288,6	0,996
	35°C	79,7	6,04	452536,7	0,993
	45°C	81,3	6,84	512125,7	0,990

Tabela 19. Rezultati izotermnih modela za adsorpciju Ni^{2+} na Cell-MG

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojdnljih izoterma	K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$) ^{1/n}	44,0	65,6	114,4
	1/n	1,29	1,30	1,31
	R^2	0,997	0,996	0,996
Temkin izoterma	A_T ($\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	3,25	4,32	6,48
	b_T	57,25	57,42	57,71
	B ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	43,30	44,62	45,83
	R^2	0,869	0,862	0,854
Dubinin-Raduškevič izoterma	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	76,8	84,9	98,9
	K_{ad} ($\text{mol}^2\cdot\text{KJ}^{-2}$)	6,64	6,54	6,39
	E_a ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	8,68	8,74	8,85
	R^2	0,918	0,913	0,937

Tabela 20. Rezultati izotermnih modela za adsorpciju Pb^{2+} na Cell-MG

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojdnljih izoterma	K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$) ^{1/n}	52,5	60,3	69,3
	1/n	0,74	0,73	0,74
	R^2	0,999	0,998	0,995
Temkin izoterma	A_T ($\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	10,06	12,08	14,15
	b_T	101,95	104,13	105,41
	B ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	24,32	24,60	25,09
	R^2	0,920	0,912	0,884
Dubinin-Raduškevič izoterma	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	58,9	62,1	64,6
	K_{ad} ($\text{mol}^2\cdot\text{KJ}^{-2}$)	8,16	8,11	8,07
	E_a ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	7,83	7,85	7,87
	R^2	0,907	0,917	0,918

Tabela 21. Rezultati izotermnih modela za adsorpciju Cr(VI) na Cell-MG

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojdnljih izoterma	K_F (mg·g ⁻¹)(dm ³ ·mg ⁻¹) ^{1/n}	68,6	104,3	185,3
	1/n	1,33	1,32	1,31
	R^2	0,988	0,990	0,994
Temkin izoterma	A_T (dm ³ ·g ⁻¹)	4,25	5,77	9,06
	b_T	52,84	53,58	54,75
	B (J·mol ⁻¹)	46,91	47,81	48,31
	R^2	0,822	0,828	0,843
Dubinin- Raduškevič izoterma	q_m (mg·g ⁻¹)	85,2	96,5	116,5
	K_{ad} (mol ² ·KJ ⁻²)	6,41	6,29	6,10
	E_a (KJ·mol ⁻¹)	8,83	8,92	9,05
	R^2	0,896	0,915	0,942

Tabela 22. Rezultati izotermnih modela za adsorpciju As(V) na Cell-MG

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojdnljih izoterma	K_F (mg·g ⁻¹)(dm ³ ·mg ⁻¹) ^{1/n}	100,1	114,7	132,3
	1/n	0,65	0,65	0,66
	R^2	0,984	0,987	0,972
Temkin izoterma	A_T (dm ³ ·g ⁻¹)	72,17	88,11	97,25
	b_T	171,28	175,86	174,41
	B (J·mol ⁻¹)	14,47	14,57	15,17
	R^2	0,957	0,950	0,961
Dubinin- Raduškevič izoterma	q_m (mg·g ⁻¹)	57,7	60,2	66,7
	K_{ad} (mol ² ·KJ ⁻²)	7,17	7,13	7,02
	E_a (KJ·mol ⁻¹)	8,35	8,6	8,44
	R^2	0,987	0,987	0,989

Visoki kapacitet (q_m) za sve ispitivane jone dobijen je primenom Lengmirovog izoternog modela (tabela 18), a na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti trend povećanja vrednosti kapaciteta sa porastom temperature. Naime, veće vrednosti Lengmirove konstante K_L koje odražavaju afinitet adsorpcije dobijene su za Pb^{2+} katjon i $HAsO_4^{2-}/H_2AsO_4^-$ oksianjone na svim temperaturama.

Iz tabele 20 se može videti da je Frojdnljihova izoterma najpogodnija za opisivanje adsorpcije jona Pb^{2+} . Parametar n koji je u rasponu od 1-10 ukazuje na povoljan proces adsorpcije. Vrednosti Frojdnljihove konstante K_F kao približni pokazatelj adsorpcionog kapaciteta, ukazuju na dobar adsorpcioni kapacitet Cell-MG prema jonima Pb^{2+} . Što se adsorpcije As(V) tiče, Frojdnljihov parametar inteziteta adsorpcije (1/n) nalazi se u opsegu 0,65-0,66, iz čega sledi vrednost n koja je između 2 i 10, čime se potvrđuje uspešna adsorpcija. Bez obzira na niže vrednosti koeficijenata korelacije koje su izračunate korišćenjem Temkinovog i Dubinin-Raduškevičevog modela, iz ovih modela mogle bi se dobiti neke informacije o proučavanim sistemima. Prema Temkinovom modelu A_T je konstanta veze koja predstavlja maksimalnu energiju vezivanja (dm³·g⁻¹). Srednja vrednost indeksa B , koji se odnosi na toplotu adsorpcije ukazuje na fizičku adsorpciju za sve jone. Prema Dubinin-Raduškevičevom modelu kojim je određena srednja vrednost slobodne energije, hemijska izmena jona dominira kod adsorpcije Ni^{2+} , Cr(VI) i As(V) ($8 < E_a < 16$ kJ·mol⁻¹), dok fizički proces ima glavni doprinos pri adsorpciji Pb^{2+} ($E_a < 8$ kJ·mol⁻¹).

Lengmirov, Frojndihov, Temkinov i Dubinin-Raduškevičev izotermni model korišćeni su za procenu efikasnosti adsorpcije i za predviđanje adsorpcionog kapaciteta adsorbenata, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana. Podaci za sve navedene modele (25, 35 i 45°C) i proučavane jone dati su u tabelama 23-29.

Tabela 23. Rezultati nelinearnog fitovanja upotrebom Lengmirovog izoternog modela za adsorpciju Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI) na Cell-EL i Cell-EL-TA

Adsorbent	jon	T (°C)	q_m (dm ³ ·g ⁻¹)	K (dm ³ ·mg ⁻¹)	K_L (dm ³ ·mol ⁻¹)	R ²
Cell-EL	Ni ²⁺	25	53,9	0,22	12758,6	0,998
		35	55,8	0,22	13200,2	0,995
		45	57,6	0,23	13742,4	0,984
	Pb ²⁺	25	99,9	0,66	136515,8	0,997
		35	100,4	0,72	149078,3	0,998
		45	100,8	0,79	163758,4	0,998
	Cr(VI)	25	97,8	1,78	92732,8	0,986
		35	98,8	1,83	95370,6	0,970
		45	98,9	1,91	99374,7	0,941
Cell-EL-TA	Ni ²⁺	25	63,5	0,29	17525,7	0,997
		35	67,7	0,31	17970,0	0,999
		45	73,2	0,31	18171,9	0,997
	Pb ²⁺	25	115,8	0,52	108585,2	0,994
		35	124,2	0,55	113367,4	0,994
		45	132,6	0,58	120662,9	0,994
	Cr(VI)	25	127,5	1,38	71980,7	0,996
		35	132,7	1,46	75742,6	0,990
		45	138,9	1,52	79224,2	0,979

Visoke vrednosti q_m za sve ispitivane jone povećavaju se sa porastom temperature, uzimajući u obzir oba ispitivana adsorbenta (tabela 23). Visoke vrednosti Lengmirovog parametra K_L , ukazuju na visok afinitet površinskih mesta prema svim jonima.

Tabela 24. Nelinearni Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič izotermni parametri za adsorpciju Ni²⁺ na Cell-EL

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojndlih izoterma	K_F (mg·g ⁻¹)(dm ³ ·mg ⁻¹) ^{1/n}	13,5	14,7	16,0
	1/n	0,70	0,70	0,71
	R ²	0,980	0,984	0,987
Temkin izoterma	A_T (dm ³ ·g ⁻¹)	3,79	4,02	4,29
	b_T	201,97	199,28	196,18
	B (J·mol ⁻¹)	12,27	12,86	13,48
	R ²	0,976	0,972	0,965
Dubinin-Raduškevič izoterma	q_m (mg·g ⁻¹)	27,7	28,9	30,2
	K_{ad} (mol ² ·KJ ⁻²)	7,66	7,61	7,57
	E_a (KJ·mol ⁻¹)	8,07	8,10	8,13
	R ²	0,890	0,886	0,882

Tabela 25. Nelinearni Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič izotermni parametri za adsorpciju Ni²⁺ na Cell-EL-TA

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojndlih izoterma	$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	15,7	16,6	17,6
	1/n	0,78	0,77	0,77
	R ²	0,993	0,994	0,995
Temkin izoterma	$A_T (\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	3,32	3,80	4,02
	b_T	162,70	164,36	166,33
	$B (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	15,24	15,59	15,90
	R ²	0,950	0,945	0,938
Dubinin-Raduškevič izoterma	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	31,5	31,97	32,34
	$K_{ad} (\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2})$	7,53	7,52	7,50
	$E_a (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	8,15	8,16	8,17
	R ²	0,879	0,867	0,854

Tabela 26. Nelinearni Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič izotermni parametri za adsorpciju Pb²⁺ na Cell-EL

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojndlih izoterma	$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	36,4	38,3	40,3
	1/n	0,65	0,66	0,66
	R ²	0,994	0,991	0,986
Temkin izoterma	$A_T (\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	10,73	11,03	11,40
	b_T	142,54	143,35	144,07
	$B (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	17,39	17,87	18,36
	R ²	0,938	0,948	0,958
Dubinin-Raduškevič izoterma	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	43,6	45,9	48,4
	$K_{ad} (\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2})$	8,47	8,42	8,36
	$E_a (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	7,69	7,71	7,73
	R ²	0,876	0,895	0,915

Tabela 27. Nelinearni Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič izotermni parametri za adsorpciju Pb²⁺ na Cell-EL-TA

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojndlih izoterma	$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	36,8	40,8	45,9
	1/n	0,67	0,68	0,69
	R ²	0,998	0,999	0,999
Temkin izoterma	$A_T (\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	10,07	10,89	11,97
	b_T	137,05	135,35	133,72
	$B (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	18,09	18,93	19,78
	R ²	0,917	0,917	0,917
Dubinin-Raduškevič izoterma	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	43,4	46,2	49,4
	$K_{ad} (\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2})$	8,47	8,41	8,34
	$E_a (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	7,68	7,71	7,74
	R ²	0,861	0,878	0,897

Tabela 28. Nelinearni Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič izotermni parametri za adsorpciju Cr(VI) na Cell-EL

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojndlih izoterma	$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	68,1	69,5	70,9
	1/n	0,64	0,64	0,63
	R^2	0,992	0,996	0,996
Temkin izoterma	$A_T (\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	21,79	23,16	24,81
	b_T	116,99	122,04	127,54
	$B (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	21,19	20,99	20,74
	R^2	0,944	0,930	0,913
Dubinin-Raduškevič izoterma	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	62,4	61,8	61,2
	$K_{ad} (\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2})$	6,72	6,73	6,74
	$E_a (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	8,63	8,62	8,61
	R^2	0,933	0,928	0,922

Tabela 29. Nelinearni Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič izotermni parametri za adsorpciju Cr(VI) na Cell-EL-TA

		25 °C	35 °C	45 °C
Frojndlih izoterma	$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	78,4	79,9	81,3
	1/n	0,65	0,64	0,63
	R^2	0,992	0,996	0,997
Temkin izoterma	$A_T (\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	25,57	27,19	29,17
	b_T	113,08	118,13	123,69
	$B (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	21,92	21,69	21,39
	R^2	0,941	0,928	0,911
Dubinin-Raduškevič izoterma	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	66,5	65,8	65,1
	$K_{ad} (\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2})$	6,66	6,67	6,68
	$E_a (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	8,67	8,66	8,65
	R^2	0,941	0,936	0,930

Uklapanjem eksperimentalnih podataka sa primenjenim izotermnim modelima, Frojndlihov model je dao bolje rezultate od Lengmirovog modela za oba adsorbenta (tabele 24-29). Vrednosti parametra inteziteta adsorpcije (1/n) dokaz su povoljnog procesa adsorpcije. Temkin i D-R izotermni modeli pružili su korisne informacije o adsorpcionom procesu (tabele 24-29). Srednja vrednost slobodne adsorpcione energije (E_a) iz D-R modela povećava se sa porastom temperature od 25-45°C za Pb^{2+} i Ni^{2+} i za oba adsorbenta, dok se vrednosti E_a za Cr(VI) smanjuju. Takođe, vrednosti E_a dobijene iz D-R modela za Pb^{2+} na Cell-EL i Cell-EL-TA ukazuju da fizisorpcija ima značajnu ulogu u adsorpcionom procesu ($E_a < 8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), dok se adsorpcija Ni^{2+} i Cr(VI) javlja kao složen proces. Značaj dobijenih membrana dodatno je potvrđen određivanjem adsorpcionih kapaciteta membrana Cell i Cell-DETA koji iznose 8,7 i 28,4 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ za Pb^{2+} i 6,4 i 21,6 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ za Ni^{2+} .

4.3.3 Termodinamički parametri adsorpcije

Gibsova slobodna energija (ΔG^\ominus), entalpija (ΔH^\ominus) i entropija (ΔS^\ominus) izračunate iz Van't Hofove jednačine korišćene su za analizu termodinamičkog aspekta procesa adsorpcije. Izračunati termodinamički parametri predstavljeni su u tabelama 30 i 32.

Tabela 30. Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za adsorpciju Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr(VI) i As(V) na Cell-MG hibridnu membranu

Jon	ΔG^\ominus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			ΔH^\ominus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS^\ominus ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	R^2
	298 K	308 K	318 K			
Ni^{2+}	-34,42	-36,32	-38,56	27,15	206,32	0,987
Pb^{2+}	-40,26	-42,01	-43,81	12,76	177,78	0,998
Cr(VI)	-34,75	-36,64	-38,81	25,85	203,11	0,991
As(V)	-41,80	-43,65	-45,40	11,86	180,03	0,993

Negativne ΔG^\ominus vrednosti ukazuju na spontane i povoljnije procese na višim temperaturama. Pozitivne vrednosti entalpije (ΔH^\ominus) ukazuju na endotermnu prirodu adsorpcije sa blagotvornim uticajem povećanja temperature na kapacitet. Zabeležena je razlika u ΔH^\ominus između analiziranih jona, a najniža vrednost je utvrđena za As(V) . Najviša entalpije hidratacije Ni^{2+} (tabela 31) uzrokuje veći doprinos pozitivnim promenama entalpije. Dakle, međusobni doprinos endotermne prirode procesa rastvaranja i stvaranje površinskih kompleksa/vezivne strukture, glavni su faktori koji utiču na promene ΔH^\ominus .

Tabela 31. Jonski radijus i entalpija hidratacije za Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr(VI) i As(V)

Jon	Jonski radijus, (Å)	Entalpija hidratacije, ΔH_h^\ominus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Ni^{2+}	0,72	-2105
Pb^{2+}	1,19	-1481
Cr(VI)	2,40	-1103
As(V)	2,48	/

Pozitivne vrednosti promene entropije znače veću slučajnost sistema u ravnoteži. Različiti procesi u toku adsorpcije u različitoj meri doprinose promeni ΔS^\ominus : visoko uređen molekul vode u jonskoj hidratacionoj ljusci (jon/vodonična veza interakcija) i formiranje površinskih koordinacionih kompleksa, tj. geometrijska adaptacija površinskog kompleksa, smanjena sloboda sistema, doprinose smanjenju entropije. Sa druge strane, oslobađanje vode/protona iz hidratacione ljuske i sa površine adsorbenta doprinosi povećanju ΔS^\ominus . Shodno tome, veća entropija znači bolju stabilnost kompleksa i izvodljiviji proces.

Tabela 32. Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za adsorpciju Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI) na Cell-EL i Cell-EL-TA membrane

	Jon	ΔG^\ominus (kJ·mol ⁻¹)			ΔH^\ominus (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^\ominus (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R ²
		298 K	308 K	318 K			
Cell-EL	Ni ²⁺	-33,39	-34,60	-35,83	2,93	121,79	0,996
	Pb ²⁺	-39,27	-40,81	-42,38	7,17	155,73	0,998
	Cr(VI)	-38,31	-39,66	-41,06	2,72	137,59	0,984
Cell-EL-TA	Ni ²⁺	-34,18	-35,39	-36,57	1,43	119,46	0,962
	Pb ²⁺	-38,70	-40,11	-41,57	4,15	143,68	0,984
	Cr(VI)	-37,68	-39,07	-40,46	3,78	139,07	0,999

Vrednosti ΔH^\ominus (tabela 32) odražavaju doprinos nekoliko faktora: endotermne prirode rastvaranja jona i hidroksil/fenol grupa u toku adsorpcije i egzotermne prirode M²⁺ (oksidaniona) tokom stvaranja kompleksa. Na endoternost procesa rastvaranja utiču jonski radijus/odnos naelektrisanja centralnog jona i jačine interakcija u [M(H₂O)₆]²⁺ klasteru. Razlike u energiji prekida M²⁺-:OH₂ interakcija neznatno premašuju energiju oslobođenu formiranjem M²⁺-:OH na površini adsorbenta, pa je posledica toga niska pozitivna vrednost ΔH^\ominus .

ΔG^\ominus vrednosti u opsegu od -42,38 do -33,39 kJ·mol⁻¹ ukazuju da se adsorpcija javlja kao spontan proces, uz učešće i fizisorpcije i hemisorpcije. Povećanje ΔG^\ominus sa porastom temperature govori o tome da se desolvatacija i difuzioni procesi lakše odvijaju na višim temperaturama. Prema literaturi za vrednosti ΔG^\ominus u rasponu od -20 do 0 kJ·mol⁻¹ prevladava fizisorpcija, od -20 do -80 kJ·mol⁻¹ fizisorpcija i hemisorpcija imaju učešće, dok hemisorpcija dominira u opsegu od -80 do -200 kJ·mol⁻¹ ²¹⁰. Dakle, u ukupnom mehanizmu adsorpcije za proučavane sisteme oba procesa (fizisorpcija i hemisorpcija) imaju udela.

4.3.4 Kinetika adsorpcije

Određivanje brzine adsorpcije i koraka koji kontrolišu brzinu reakcije pomaže u analizi adsorpcionog mehanizma. Za modelovanje eksperimentalnih podataka korišćene su jednačine sledećih kinetičkih modela: pseudo-prvog (Lagergrenov), pseudo-drugog (PSO), tj. Ho-Mekejevog, drugog reda, primenom linearne i nelinearne metode najmanjih kvadrata. Najbolja korelacija je dobijena nelinearnim fitovanjem korišćenjem PSO jednačine (tabela 33). Takođe, vrednosti konstante brzine PSO na 25, 35 i 45°C obezbeđuju podatke za određivanje energije aktivacije, a dobijeni rezultati dati su u tabeli 34.

Tabela 33. Parametri pseudo-prvog, pseudo-drugog i modela drugog reda za adsorpciju Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr(VI) i As(V) jona na Cell-MG adsorbentu

Jon	Parametar	Pseudo-prvi	Pseudo-drugi	Drugi red
Pb^{2+}	q_e	45,38	89,18	89,18
	$k (k_1, k_2)$	0,0266	0,0026	0,0058
	R^2	0,942	0,993	0,995
Ni^{2+}	q_e	25,95	83,44	83,44
	$k (k_1, k_2)$	0,0228	0,0065	0,0036
	R^2	0,084	0,999	0,919
Cr(VI)	q_e	13,06	97,26	97,26
	$k (k_1, k_2)$	0,0046	0,0031	0,0083
	R^2	0,265	0,994	0,934
As(V)	q_e	26,61	58,95	58,95
	$k (k_1, k_2)$	0,0335	0,0023	0,0109
	R^2	0,942	0,998	0,840

Tabela 34. PSO model parametri i energija aktivacije za adsorpciju Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr(VI) i As(V) jona na Cell-MG hibridnu membranu na 25, 35 i 45 °C

Jon	T (°C)	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·(mg·min) ⁻¹)	R^2	E_a (kJ·mol ⁻¹)
Ni^{2+}	25	82,9	0,0065	0,999	6,66
	35	85,7	0,0071	0,999	
	45	88,4	0,0077	0,999	
Pb^{2+}	25	89,2	0,0026	0,992	9,65
	35	91,8	0,0029	0,993	
	45	94,5	0,0033	0,994	
Cr(VI)	25	97,3	0,0031	0,994	14,79
	35	99,2	0,0037	0,997	
	45	101,3	0,0045	0,998	
As(V)	25	58,9	0,0023	0,998	10,25
	35	59,4	0,0026	0,999	
	45	59,6	0,0030	0,999	

Rezultati iz tabela 30 i 34 sugerišu da koncentracije adsorbata i Cell-MG površinske funkcionalnosti utiču na korak koji određuje brzinu reakcije, a da su procesi fizisorpcije i hemisorpcije uključeni u različitoj meri. Poznata činjenica (tabela 31) da sitniji i manje solvatisani joni brže putuju kroz poroznu strukturu adsorbenta, slaže se sa rezultatima datim u tabelama 18 i 31.

Tabela 35. Parametri pseudo-prvog, pseudo-drugog i modela drugog reda za adsorpciju Ni^{2+} , Pb^{2+} i Cr(VI) na Cell-EL i Cell-EL-TA adsorbent

Adsorbent	Jon	Parametar	Pseudo-prvi	Pseudo-drugi	Drugi red
Cell-EL	Ni^{2+}	q_e	10,72	40,01	40,01
		$k(k_1, k_2)$	0,0122	0,0039	8.48E-05
		R^2	0,941	0,999	0,422
	Pb^{2+}	q_e	9,59	66,23	66,23
		$k(k_1, k_2)$	0,0125	0,0038	0,0003
		R^2	0,825	0,999	0,450
	Cr(VI)	q_e	19,98	86,58	86,58
		$k(k_1, k_2)$	0,0134	0,0026	0,0028
		R^2	0,754	0,999	0,738
Cell-EL-TA	Ni^{2+}	q_e	28,25	49,48	49,48
		$k(k_1, k_2)$	0,0051	0,0013	0,0002
		R^2	0,706	0,999	0,681
	Pb^{2+}	q_e	23,01	74,68	74,68
		$k(k_1, k_2)$	0,0094	0,0178	0,0011
		R^2	0,722	0,999	0,681
	Cr(VI)	q_e	16,47	88,00	88,00
		$k(k_1, k_2)$	0,0149	0,0033	0,0033
		R^2	0,769	0,999	0,739

Rezultati dati u tabeli 35 pokazuju da je najbolja korelacija dobijena nelinearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka PSO jednačinom, što znači da ukupna brzina zavisi od koncentracije adsorbata i površinskih funkcionalnosti. PSO kinetički model dao je opšte vrednosti kinetičkih parametara povezanih sa ukupnim procesom, bez dublje analize mehanizma i najsporijeg koraka adsorpcije. Heterogena struktura i sastav membrana Cell-EL i Cell-EL-TA utiču na porast vremenski zavisne promene doprinosa prenosa mase.

Rezultati dobijeni uklapanjem eksperimentalnih podataka korišćenjem unutarčestičnog Veber-Morisovog (W-M), Dunvald-Vagnerovog (D-W) i modela difuzije na homogenoj površini (HSDM) korišćeni su za evaluaciju koraka koji ograničava brzinu, a rezultati su dati u tabelama 36-38.

Tabela 36. Kinetički parametri W-M, D-W i HSDM modela za adsorpciju Ni²⁺, Pb²⁺, Cr(VI) i As(V) jona na Cell-MG hibridnu membranu

Kinetički model	Konstanta	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cr(VI)	As(V)
Veber-Moris (korak 1)	k_{p1} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	4,22	4,41	2,08	3,82
	C (mg·g ⁻¹)	53,6	46,1	64,6	21,9
	R^2	0,997	0,995	0,969	0,977
Veber-Moris (korak 2)	k_{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	0,86	0,40	1,16	0,17
	C (mg·g ⁻¹)	74,1	83,3	84,2	54,1
	R^2	0,970	0,996	0,986	0,994
Dunvald-Vagner	K	0,038	0,036	0,033	0,013
	R^2	0,982	0,905	0,931	0,804
HSDM model	Ds	$4,07 \cdot 10^{-11}$	$3,96 \cdot 10^{-11}$	$3,61 \cdot 10^{-11}$	$1,49 \cdot 10^{-11}$
	R^2	0,979	0,918	0,933	0,799

Vrednosti odsečka C (mg·g⁻¹) obezbeđuju podatke o debljini graničnog sloja. Efekat graničnog sloja je jači što je odsečak veći. Ako grafik prolazi kroz koordinatni početak, tada je difuzija unutar čestica jedini proces koji ograničava brzinu adsorpcije, u suprotnom je sa difuzijom uključen i neki drugi mehanizam. Prema rezultatima W-M modela iz tabele 36, visoka vrednost konstante C govori da unutarčestična difuzija nije jedini korak koji ograničava brzinu i da uticaj ostalih faktora određuje efikasnost celokupnog procesa. Vrednosti za k_{p1} ukazuju na brz proces adsorpcije jona u kome se Ni²⁺, Pb²⁺, Cr(VI) i As(V) joni prenose film difuzijom. Vrednosti za k_{p2} opisuju deo procesa kada joni sporo difunduju unutar pora i adsorbuju se na granici tečno/adsorbent. Iz konstanti brzine difuzije unutar čestica navedenih u tabeli 36, može se zaključiti da procesi film i unutarčestične difuzije kontrolišu brzinu adsorpcije, uz dominaciju unutarčestične difuzije.

Tabela 37. Kinetički parametri W-M, D-W i HSDM modela za adsorpciju Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI) na Cell-EL adsorbent

Kinetički model	Konstanta	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cr(VI)
Veber-Moris (korak 1)	k_{p1} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	5,76	4,65	3,15
	C (mg·g ⁻¹)	4,5	29,1	54,0
	R^2	0,999	0,989	0,997
Veber-Moris (korak 2)	k_{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	0,19	0,07	0,24
	C (mg·g ⁻¹)	35,5	64,0	81,3
	R^2	0,964	0,990	0,987
Dunvald-Vagner	K	0,0065	0,0066	0,014
	R^2	0,824	0,618	0,772
HSDM model	Ds	$7,03 \cdot 10^{-12}$	$7,04 \cdot 10^{-12}$	$1,53 \cdot 10^{-11}$
	R^2	0,790	0,606	0,768

Tabela 38. Kinetički parametri W-M, D-W i HSDM modela za adsorpciju Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI) na Cell-EL-TA adsorbent

Kinetički model	Konstanta	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cr (VI)
Veber-Moris (korak 1)	k_{p1} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	4,17	3,48	2,65
	C (mg g ⁻¹)	5,7	32,4	60,7
	R^2	0,997	0,994	0,997
Veber-Moris (korak 2)	k_{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	0,17	0,09	0,20
	C (mg g ⁻¹)	43,9	71,1	83,6
	R^2	0,984	0,996	0,987
Dunvald-Vagner	K	0,007	0,008	0,015
	R^2	0,770	0,720	0,775
HSDM model	Ds	$8,00 \cdot 10^{-12}$	$9,02 \cdot 10^{-12}$	$1,53 \cdot 10^{-11}$
	R^2	0,754	0,715	0,771

Prema rezultatima iz tabela 37 i 38, visoka vrednost odsečka podrazumeva da granični sloj znatno utiče na prenos mase unutar adsorbenta. Vrednosti odsečka bile su najniže za prvi linearni opseg (4,17-60,7 mg·g⁻¹) što se tumači mogućnošću da se ova faza odvija brzo i delimično inhibira prenos mase. Više vrednosti u drugoj fazi govore o dominaciji unutarčestične difuzije. Vrednosti konstante brzine difuzije čestica (k_{p1}) ukazuju na brži proces adsorpcije Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI), usled manjeg ograničenja spoljne i film difuzije. Unutrašnji difuzioni transport adsorbata sa površine čestica na unutrašnja mesta opisan je vrednostima dobijenim za k_{p2} . Na osnovu W-M rezultata, odnosno vrednosti konstanti brzine k_{p1} i k_{p2} (tabele 37 i 38), očigledno je da su procesi unutarčestične i film difuzije uključeni u kontrolu brzine adsorpcije. Generalno, dobijeni rezultati pokazali su da morfologija i teksturalna svojstva oba adsorbenta obezbeđuju uslove za uspešnu primenu u koloni sa fiksnim slojem (analiza adsorpcionog procesa u protočnom sistemu, poglavlje 4.6).

4.4 Desorpcija

Uspeh, ali i odobrenje za primenu novih adsorpcionih tehnologija koje se koriste u procesima prečišćavanja vode zavise od utvrđenih indeksa održivog razvoja kao kriterijuma za validaciju procesa i potencijalnu primenu. Da bi se takav zahtev ispunio, neophodno je napraviti adsorbent koji je moguće koristiti u više adsorpciono-desorpcionih ciklusa, ali i naći rešenje za odgovarajući tretman otpadnih voda uz pravilno odlaganje.

U poslednjih nekoliko decenija zabeležena su značajna poboljšanja u razvoju odgovarajućih i efikasnih adsorbenata za uklanjanje katjona, oksianjona i ostalih zagađujućih supstanci, ali je manje pažnje posvećeno efikasnosti desorpcije i tretmanu vode nakon desorpcije. Pravilan izbor agensa za desorpciju, kao i dizajn celokupne tehnologije koja ima minimalan negativan efekat na svojstva adsorbenta i životnu sredinu je od najveće važnosti. Svojstva adsorbenta mogu se pogoršati tokom upotrebe, tj. nepotpuna desorpcija, taloženje i začepljenje pora, uništavanje aktivnih mesta, promena svojstava površine, poroznosti i hidrolitičke stabilnosti, utiču na broj ciklusa desorpcije. Sa aspekta zaštite životne sredine jedan zadatak je rešen korišćenjem biorazgradivih membrana, dok drugi, koji se odnosi na odlaganje efluenta, tek treba da se reši. Efikasnost regeneracije, tj. broj ciklusa ponovne upotrebe adsorbenta, u velikoj meri doprinosi isplativosti celokupne tehnologije adsorpcije. Dakle, u ovoj disertaciji je izvršena optimizacija regeneracije u odnosu na desorpcione parametre kao što su: tip regeneratora, koncentracija i vreme rada, kao i obrada efluenta (jonska izmena, precipitacija, filtracija, itd.), pH i koncentracija reagensa korišćenog za tretman. Metoda optimizacije je izvedena da bi se postigla visoka sposobnost regeneracije i najniži stepen propadanja

adsorbenta, što sa druge strane doprinosi slabijem generisanju istrošenih adsorbenata. Alkalna i kisela sredstva za regeneraciju se obično koriste u procesu desorpcije katjona i anjona. Njihova efikasnost veoma zavisi od vrste interakcija između adsorbata i funkcionalnosti prisutnih na površini adsorbenta. Veća kiselost, odnosno baznost i povećana koncentracija sredstva za regeneraciju mogli bi se efikasnije takmičiti sa vezanim jonima, stoga bi se mogla očekivati efikasnija desorpcija. Sa druge strane, javljaju se i dva neželjena efekta: usled nukleofilnosti hidroksilnog jona dolazi do hidrolize estarske veze, a javlja se i deprotonizacija kiselih mesta na površini adsorbenta.

Sa ciljem primene optimalnog sredstva za desorpciju pri radu sa Cell-MG ispitano je više različitih agenasa za desorpciju. U procesima desorpcije As(V), Cr(VI) i katjona korišćeni su alkalni i kiseli regeneratori i utvrđeno je da njihove performanse zavise od tipa/jačine veza između adsorbata i funkcionalnih grupa na površini adsorbenta. Desorpcija katjona povećava se sa porastom pH vrednosti pri čemu se pri upotrebi NaHCO_3 i NaOH može obezbediti više od 90% oslobađanja vezanog katjona. Desorpcija jona u kiselom medijumu takođe obezbeđuje visoku efikasnost desorpcije primenom kiseline kao agensa za regeneraciju, npr. HCl , H_2SO_4 , HCOOH i CH_3COOH . Kiseli regenerativni agens ima sposobnost da donira protone dok istovremeno uzrokuje protonovanje amino grupe. Da bi se obnovio potencijal adsorpcije Cell-MG membrane nakon desorpcije neophodno je aktivirati adsorbent pomoću osnovnog rastvora.

Najbolji desorpcioni sistem sadržao je smešu 4% NaHCO_3 i 2% NaCl za katjone, dok je za oksianjone sadržao smešu 4% NaOH i 2% NaCl . Rezultati ostvareni upotrebom Cell-MG hibridne membrane u uklanjanju Ni^{2+} , Pb^{2+} , $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ i $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$, pokazali su nisko smanjenje efikasnosti adsorpcije za 18%, 22%, 19% i 25% nakon trećeg ciklusa. Sprovedeno istraživanje je jasno pokazalo da je adsorbent dobijen metodama opisanim u ovoj disertaciji veoma efikasan u uklanjanju jona iz vodenih rastvora i da se može koristiti u tri adsorpciono-desorpciona ciklusa, stoga je takođe veoma koristan u tehnologiji prečišćavanja vode.

U toku rada sa Cell-EL i Cell-EL-TA membranama ispitan je određeni broj agenasa za desorpciju, ali su izabrana dva, kiseli i bazni rastvori (0,2-2,0%) sa sličnom efikasnošću desorpcije. Efikasna desorpcija sprovedena upotrebom 0,5% NaOH pri najmanjoj zapremini desorpcionog rastvora uz očuvanje integriteta membrane, glavno je dostignuće primenjenog procesa. Korišćenjem veće koncentracije NaOH ili HCl (>1%) dobijena je odlična desorpciona efikasnost, ali uz troškove na račun radnog veka membrane. Sa druge strane, upotreba NaOH pruža visoku konkurentnost adsorbentima i visok pH otpadne vode, što utiče na manju potrošnju sredstva za taloženje. Štaviše, podešavanje pH vrednosti (na pH 4) pre narednog koraka adsorpcije primenjeno je za obnavljanje funkcionalnosti na površini adsorbenta. Upotreba kiselog regeneratora obezbeđuje pogodno rešenje za postizanje efikasnog procesa desorpcije i efikasne regeneracije. Nedostatak ovakvog postupka potiče od dve činjenice, neophodnosti neutralizacije kiselog efluenta uz potrošnju velike količine $\text{Ca}(\text{OH})_2$, što zauzvrat generiše visoku koncentraciju hloridnih jona (>9000 ppm). Da bi se postigle vrednosti propisane zakonom ovaj proces neizbežno nalaže upotrebu reverzne osmoze.

Da bi se procenile mogućnosti regeneracije sintetisanih membrana izvedena su tri adsorpciono/desorpciona ciklusa pod sledećim uslovima: $Q=0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; $m_{\text{ads}}(\text{Cell-EL})=0,4875 \text{ g}$; $m_{\text{ads}}(\text{Cell-EL-TA})=0,5025 \text{ g}$; $C_i(\text{Ni}^{2+})=1,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_i(\text{Pb}^{2+})=1,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_i(\text{Cr(VI)})=1,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) upotrebom 0,5% NaOH . Dobijeni rezultati dati su u odnosu na adsorpcioni kapacitet, zapreminu napojne vode pri kojoj se postiže tačka proboja, količinu desorbovanog materijala, koncentraciju zagađujuće supstance u efluentu i rezidualnu (čvrsto vezana zagađujuća supstanca) nakon n-tog ciklusa adsorpcije/desorpcije.

Rezultati studije desorpcije dobijeni upotrebom 0,5% NaOH dati su u tabelama 39 i 40. Primenjene su dve metode desorpcije, šaržna i u koloni, pri čemu su dobijeni slični rezultati.

Izabrana je desorpcija u koloni sa fiksnim slojem zbog jednostavnosti procesa i očuvanja integriteta membrane koji se na ovaj način postižu.

Tabela 39. Rezultati adsorpciono-desorpcionih ciklusa Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI) jona za Cell-EL i Cell-EL-TA sistem (Q=0,5 cm³·min⁻¹; m_{ads}(Cell-EL)=0,4875 g; m_{ads}(Cell-EL-TA)=0,5025 g; C_i(Ni²⁺)=1,05 mg·dm⁻³; C_i(Pb²⁺)=1,1 mg·dm⁻³; C_i(Cr(VI))=1,2 mg·dm⁻³) korišćenjem 0,5% NaOH

Adsorbat/ciklus	Cell-EL				Cell-EL-TA			
	I	II	III	IV ⁵	I	II	III	IV
Ni ²⁺	Adsorpcija ¹ (mg·g ⁻¹)	29,88	27,44	24,63		45,12	42,82	39,92
	V ² (dm ³)	13,87	12,74	11,43		21,59	20,49	19,10
	Desorpcija ¹ (mg·g ⁻¹)	29,22	26,42	23,59		44,35	41,66	38,40
	C ³ (ppm)	292,22	264,2	235,9		443,5	416,6	384,0
	Δq ⁴ (mg·g ⁻¹)	0,66	1,02	1,04	2,72	0,77	1,16	1,52
Pb ²⁺	Adsorpcija (mg·g ⁻¹)	43,53	41,03	38,64		53,56	51,06	48,66
	V (dm ³)	19,29	18,18	17,12		24,47	23,32	22,23
	Desorpcija (mg·g ⁻¹)	42,27	39,39	36,63		52,44	49,53	46,47
	C (ppm)	422,7	393,9	366,3		524,4	495,3	464,7
	Δq (mg·g ⁻¹)	1,26	1,64	2,01	4,91	1,12	1,53	2,19
Cr(VI)	Adsorpcija (mg·g ⁻¹)	56,42	53,81	51,92		60,05	57,51	55,66
	V (dm ³)	22,92	21,86	21,09		25,15	24,08	23,31
	Desorpcija (mg·g ⁻¹)	55,01	51,82	49,74		59,45	56,24	53,82
	C (ppm)	550,1	518,2	497,4		594,5	562,4	538,2
	Δq (mg·g ⁻¹)	1,41	1,99	2,18	5,58	0,60	1,27	1,84

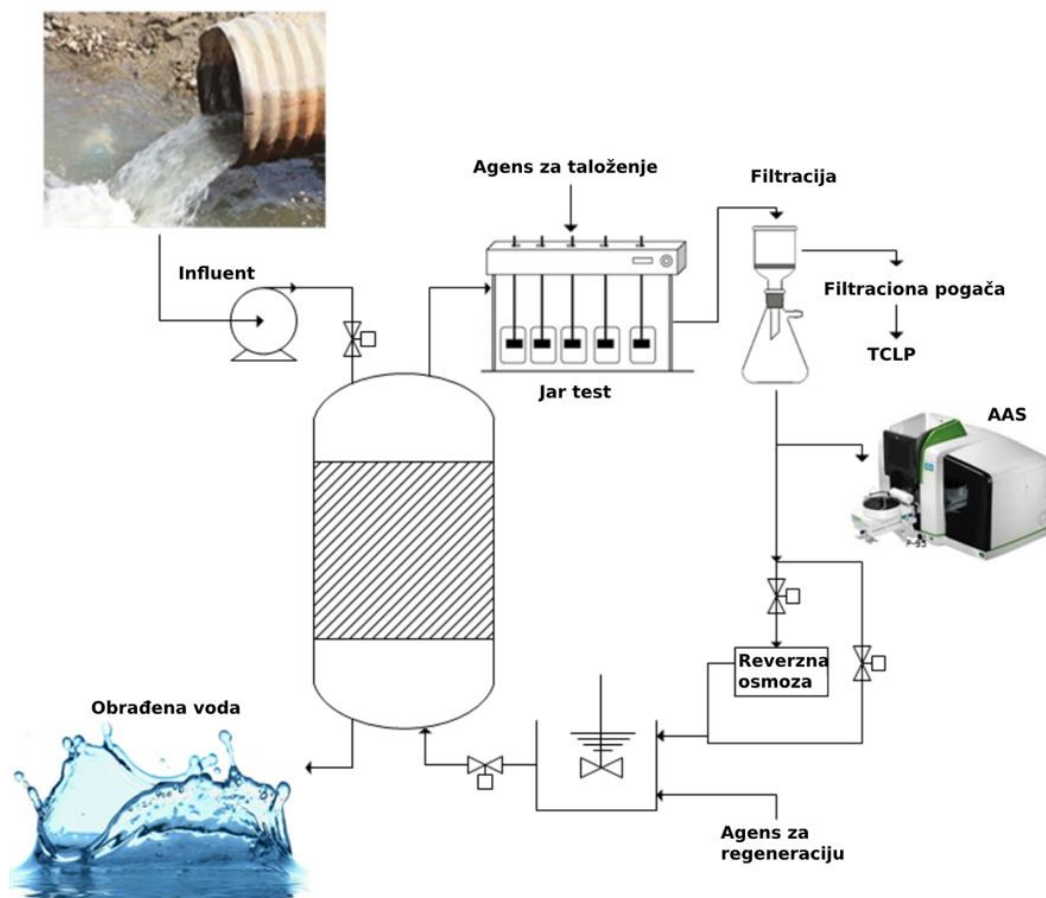
¹ adsorpcioni kapacitet i količina desorbovane zagađujuće supstance; ² zapremina napojnog rastvora pri dostizanju tačke proboja; ³ koncentracija zagađujuće supstance u efluentu, ppm; ⁴ količina ireverzibilno vezane zagađujuće supstance; ⁵ 100 ml –zapremina desorpcionog rastvora

Tabela 40. Rezultati tri adsorpciono-desorpciona ciklusa Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI) jona nakon upotrebe Cell-EL i Cell-EL-TA (Q=0,5 cm³·min⁻¹; m_{ads}(Cell-EL)=0,4875 g; m_{ads}(Cell-EL-TA)=0,5025 g; C_i(Ni²⁺)=1,05 mg·dm⁻³; C_i(Pb²⁺)=1,1 mg·dm⁻³; C_i(Cr(VI))=1,2 mg·dm⁻³) korišćenjem 0,5% NaOH

Adsorbat/ciklus		Cell-EL			Cell-EL-TA		
		I	II	III	I	II	III
Ni ²⁺	Adsorpcija (%)	55,4	50,9	45,7	62,1	58,9	54,9
	Desorpcija (%)	97,8	96,3	95,7	98,3	97,3	96,2
Pb ²⁺	Adsorpcija (%)	59,4	55,9	52,7	68,5	65,3	62,2
	Desorpcija (%)	97,1	90,5	84,1	97,9	97,0	95,5
Cr(VI)	Adsorpcija (%)	54,8	52,2	50,4	55,0	52,7	51,0
	Desorpcija (%)	97,5	96,3	95,8	99,0	97,8	96,7

Niska količina ireverzibilno vezanih Ni²⁺, Pb²⁺ i Cr(VI) jona nakon trećeg ciklusa ukazuje na to da sposobnost desorpcije zavisi od regeneratora/adsorbenta (tabele 39 i 40), tj. prisustva čvrsto vezanih zagađujućih supstanci na površini Cell-EL i Cell-EL-TA. Osim moguće višestruke upotrebe membrane, da bi se zatvorio ciklus rešavanja pitanja nastalih otpadnih voda, bilo je neophodno razviti odgovarajuću tehnologiju za prečišćavanje voda jer prečišćena otpadna voda iz ciklusa desorpcije i/ili regeneracije treba da postigne fizičko-

hemijska svojstva koja odgovaraju propisanim vrednostima u skladu sa nacionalnom regulativom.



Slika 30. Šematska ilustracija regeneracije i prečišćavanja efluenta

4.4.1 Tretman efluenta precipitacijom

Danas je tretman vode koja zaostaje nakon procesa desorpcije jedno od najvažnijih pitanja zaštite životne sredine zbog toksičnosti metala prisutnih u visokim koncentracijama, a za najboljim rešenjem se još uvek traga. Izbor najefikasnije metode za tretman desorpcionih rastvora u ovoj disertaciji bio je prvi korak ka rešenju, a praćen je postupkom optimizacije. Precipitacija se smatra jednostavnom i isplativom metodom, pa su ovoj studiji testirani različiti agensi za taloženje.

Kao rezultat pretraživanja literature i eksperimentalnog rada odabrano je i testirano nekoliko najoptimalnijih tehnologija taloženja: hidroksidom, hromatom, fosfatom i sulfidom. Osim stepena uklanjanja zagađujuće supstance, rezultati odabrane/primenjene tehnologije bi bili validovani dobijanjem proizvoda sa tržišnom vrednošću. Hemijsko taloženje je najčešća metoda koja se koristi za uklanjanje rastvorenih metala iz otpadnih voda. Rezultat bi mogao da bude voda koja ili zadovoljava nacionalne propise ili bi mogla biti podvrgnuta sofisticiranijoj tehnologiji sa manjim opterećenjem zagađujućih supstanci, što povećava vremensku efikasnost procesa. Procenjeni su efekti tri promenljive: pH, mase sredstva za taloženje i vremena taloženja.

Alkalije se uspešno koriste za precipitaciju teških metala. Glavni problem povezan sa taloženjem kada se koristi NaOH je slaba sedimentacija mulja što zahteva dodatni tretman poput zagrevanja. NaHCO₃ i Na₂CO₃ zahtevaju mnogo veće doze i stvaraju velike količine mulja. Ca(OH)₂ i CaO se često koriste kao precipitanti za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, ali neophodna visoka doza i nedovoljno smanjenje koncentracije metala na prihvatljiv nivo za ispuštanje, usled neadekvatnog taloženja i rastvaranja taloga, otežavaju njihovu primenu. Talozni amfoternih metala kao što je olovo imaju tendenciju ponovnog rastvaranja kako se pH menja izvan optimalnog opsega, pa prema tome pH mora biti strogo kontrolisan²¹¹. Nekoliko istraživača predlaže kao povoljnije rešenje upotrebu MgO, jer može poboljšati čistoću i sposobnost odvodnjavanja mulja. MgO formira minimalnu količinu mulja, ali je njegova upotreba skupa¹⁶³. Među navedenim, Ca(OH)₂ se smatra efikasnim i jeftinim precipitantom za uklanjanje Pb²⁺ i Ni²⁺ sa visokom zavisnošću efikasnosti uklanjanja od početne koncentracije i pH vrednosti. Minimalna rastvorljivost za hidroksid olova bila je u opsegu od 7,5-9,0 dok je za Ni(OH)₂ bila u opsegu 8,5-9,3. Analogno metodi koju su ustanovili Kavak i saradnici, eksperiment sa taloženjem izveden je pri optimalnim uslovima: pH >11, koncentracija agensa za taloženje 28,2 g·dm⁻³ i vreme taloženja 60 minuta, pri čemu je postignuto 99,6% uklanjanja Pb²⁺ jona¹⁶². Talozenje Pb²⁺ takođe je izvedeno upotrebom CaO na pH >11, a efikasnost uklanjanja je bila oko 96%. Kada je MgO korišćen za precipitaciju olova i nikla na pH < 10 efikasnost uklanjanja je dostigla 95-99%²¹². Na sličan način, korišćenjem CaO i MgO uklanjanje olova jona dostiglo je 99% sa CaO i 99,5% sa MgO. Takođe je postignuto efikasno uklanjanje rastvorenih dvovalentnih Pb²⁺ katjona iz efluentnih rastvora kalcijum fosfatima. Slični rezultati su dobijeni primenom soli natrijum fosfata i naknadnim tretmanom sa CaO.

Rastvoljivost taloga metalnih sulfida je znatno niža od taloga hidroksida, a sulfidni talozni nisu amfoterni. Shodno tome, procesom taloženja sulfida može se postići visok stepen uklanjanja metala u širokom opsegu pH vrednosti u poređenju sa talozima hidroksida. Takođe, brzina reakcije taloženja sulfida je veća od brzine taloženja hidroksida zbog visoke reaktivnosti između sulfidnih jona i jona teških metala²¹³. Još jedna od prednosti je ta, što sulfidni mulj pokazuje bolje karakteristike zgušnjavanja i odvodnjavanja, a metali se mogu lako ekstrahovati i preraditi. U ovoj disertaciji Pb²⁺ je istaloženo kao sulfid koristeći gvožđe sulfid. Postignuto je maksimalno taloženje (360-520 mg·dm⁻³) od 99,8% pri sledećim uslovima: doza adsorbenta 12 g·dm⁻³, vreme 5 minuta i pH 5²¹⁴. Za uklanjanje Ni²⁺, natrijum sulfid korišćen je kao agens za taloženje, a NaOH za sprečavanje stvaranja štetnog vodonik sulfida. Visoka efikasnost uklanjanja nikla postignuta je na ovaj način (96,10%) i zaključeno je da je optimalni pH 10-10,5²¹³.

Taloženjem nikla sa CaO postignuto je 95,6% uklanjanja na pH 10,5, u poređenju sa >97% (pH>11) kako je opisano u literaturi²¹². Međutim, dodavanjem MgO postignuta je veća efikasnost uklanjanja od 99% na pH 9,6. Ograničeno rastvaranje MgO obezbeđuje male adsorptivne čestice koje se lako mogu taložiti, pa stoga za postizanje efikasnog taloženja nije potrebno podizati pH na više od pH 10. Pokazano je da MgO bolje deluje u malim dozama u odnosu na CaO u opsegu 1,0-2,0 g·dm⁻³, dok pri većim dozama od 3,0-4,0 g·dm⁻³ oba agensa pokazuju slične efekte²¹².

Razdvajanje Cr(VI) izvršeno je redukcijom do Cr(III) upotrebom fero sulfata i sumporne kiseline na pH 2, sa stepenom konverzije od 90%. Osim CaO ili MgO, njihova mešavina je povoljno rešenje za taloženje Cr(OH)₃, uz malu zapreminu nastalog mulja i povećanu upotrebu CaO, pri čemu se zadržavaju visok procenat uklanjanja hroma, visoka čistoća mulja i niski troškovi¹⁶³. Optimalni CaO/MgO odnos je bio 4:1. Ova metoda obezbeđuje taloženje hroma od 99,55 %. Minimalna rastvorljivost Cr(OH)₃ je u opsegu od 8,0-8,5, pa je taloženje sa Ca(OH)₂ izvedeno na pH 8,8, a koncentracija hromata je smanjena sa 500-550 mg·dm⁻³ na 0,167-0,182 mg·dm⁻³ upotrebom Cell-EL i Cell-EL-TA adsorbenata (tabela 39). Slični rezultati su

pronađeni i u literaturi²¹⁵. Efikasno uklanjanje Cr(VI) visoke koncentracije ($500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) postignuto je korišćenjem BaCl_2 na pH 9,5–10 da bi se izazvalo taloženje teško rastvornog BaCrO_4 . Nivo Cr(VI) smanjio se na $1,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a nakon tretmana sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ispod $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. BaCrO_4 je komercijalni proizvod sa ograničenom primenom (pod posebnim je nacionalnim propisima i stoga se sporadično koristi za saobraćajnu signalizaciju). Ova tehnologija ima ekonomsku opravdanost (tržišni proizvod), a sa druge strane visoke koncentracije rezidualnog hlorida predstavljaju problem zbog zagađenja (interference HPK). Korišćenjem ove tehnologije nije mogla da se dostigne EU i SZO propisana vrednost od $0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ²¹⁶.

Posle svakog ciklusa desorpcije i tretmana efluenta sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO ili MgO dobija se voda visoke pH vrednosti. Iz ovog razloga, talog se dalje tretira sa fosfornom kiselinom da bi se pH podesila na 7. Ovaj tretman dovodi do stvaranja fosfatnih soli, koje nakon filtriranja daju vodu koja zadovoljava kriterijume Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*"Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016*).

Vredna tehnologija koja se primenjuje u ovim procesima odnosi se na obradu desorpcionog rastvora gvožđe(III) hloridom ili sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ²¹⁷ ili pak njihovom kombinacijom. Precipitacija As(V) sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je dragocena metoda, posebno kao korak predtretmana, gde bi se u pravilno prilagođenim uslovima mogla odvojiti velika količina zagađujuće supstance. Razne soli kalcijum arsenata istaložene su dodavanjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u različitim uslovima taloženja, a njihova struktura i svojstva zavisili su uglavnom od pH i molarnih odnosa Ca/As. Eksperimenti rastvaranja kao dugoročni parametri stabilnosti, pokazali su da pri odnosu Ca/As(V)=2 dominira $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ koji nakon eksperimenta rastvaranja u trajanju od 100 dana pokazuje vrlo niske koncentracije As(V) ($5,6\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) na 25°C i finalnom pH 13,1²¹⁸. Navedeni podaci govore da pravilan izbor uslova taloženja, tj. molarni odnos Ca/As(V) i pH 7, obezbeđuju uklanjanje 99,2% As(V) uz visoku stabilnost dobijenog materijala. Da bi se zadovoljile vrednosti propisane od strane SZO kao konačni korak prečišćavanja treba neizbežno primeniti reverznu osmozu.

4.4.2 Određivanje toksičnih karakteristika adsorbenta nakon korišćenja (TCLP test)

Eksperiment ispiranja (*Leaching experiment - Toxicity Characteristic (TCLP)*) izveden je u cilju potvrde validnosti korišćenih membrana u adsorpciono-desorpcionim ciklusima. Karakterizacija membrane kao neopasnog materijala je važna, jer ona može predstavljati rizik za životnu sredinu i inače bi zahtevala dalju stabilizaciju i sigurno odlaganje. Stoga su rezultati TCLP testa glavni kriterijumi za manipulaciju membranom i za njenu moguću primenu u zaštiti životne sredine.

Cell-EL i Cell-EL-TA membrane nakon trećeg ciklusa desorpcije sadrže odgovarajuću količinu čvrsto vezanih zagađujućih supstanci (tabela 39) što u slučaju odlaganja membrane potencijalno može rezultirati njihovim ispiranjem. Rezultati desorpcije nakon četvrtog ciklusa, dobijeni upotrebom 4% NaOH dokazuju da se na osnovu utvrđenog sadržaja metala u membranama (tabela 41) istrošeni adsorbent može sigurno odložiti kao ekološki prihvatljiv materijal. Dalje, dobijeni koncentrovani rastvor (nakon regeneracije) uspešno je tretiran prema metodi opisanoj za otpadne vode od I-III desorpcionog ciklusa (tabela 39). Efluent je tretiran sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, filtriran, a pH vrednost filtrata je podešena naknadno da bi se dobio kvalitet vode koji odgovara Uredbi o graničnim graničnim emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*"Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016*).

Tabela 41. Sadržaj metala ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) u membranama

Membrana	Koncentracija ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Cr	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni
Cell-EL	<MDL*	0,20	<MDL*	2,2	6,5	<MDL*
Cell-EL-TA	<MDL*	0,18	<MDL*	2,17	6,47	<MDL*

* sadržaj metala manji od MDL (eng.method detection limit), limit detekcije za metale: hrom - $0,025 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (EPA 218.3), olovo - $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (EPA 239.1) i nikel - $0,025 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (EPA 218.3)

Tabela 42. Rezultati ispiranja za filtracionu pogaču

Uzorak		Cr	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni
Cell-EL	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	<MDL	0,01	<MDL	0,110	0,325	<MDL
Cell-EL-TA		<MDL	0,009	<MDL	0,108	0,323	<MDL

*Prema graničnim vrednostima koncentracija, datim u $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, iz nacionalnih propisa koje je propisala Republika Srbija (*Službeni glasnik RS 48/2012 i 1/2016, i Službeni glasnik RS 88/2010*)

Potencijal ispiranja različitih jona metala sa Cell-EL i Cell-EL-TA membrana s obzirom na koncentraciju bio je ispod propisanih graničnih vrednosti. TCLP testom je validovana prihvatljivost dobijenih membrana, odnosno dokazano je da njihova upotreba ne predstavlja opasnost po životnu sredinu.

Karakterizacija filtracione pogače kao neopasnog otpada važna je u pogledu brige o životnoj sredini i potencijalne kontaminacije usled ispiranja toksičnih supstanci u zemljište, površinske i podzemne vode. U cilju ispitivanja ekološke sigurnosti i potencijalnog ispiranja dobijene filtracione pogače koja se eventualno odlaže na deponiju, postupak ispiranja i određivanje toksičnosti primenjen je na materijale dobijene posle adsorpciono-desorpcionih koraka (I-IV ciklus), tabela 39. Dobijeni rezultati TCLP testa pokazali su da su koncentracije analiziranih metala (Ni^{2+} , Pb^{2+} i Cr(VI)) ispod propisanih graničnih vrednosti prema nacionalnoj regulativi (*Službeni glasnik Republike Srbije, br. 48/2012 i 1/2016 i 88/2010*). Na ovaj način, razvijen je ceo proces uklanjanja zagađujućih supstanci bez ikakvog dodatnog zagađenja.

4.5 Modeli i mehanizmi adsorpcije na modifikovanim celuloznim adsorbentima

4.5.1 Monoslojna adsorpcija i interakcije na Cell-MG hibrid adsorbentu

Model monoslojne adsorpcije je zasnovan na tvrdnji da se proučavani joni, bilo katjoni ili oksianjoni, adsorbuju jednom energijom koja opisuje njihovu interakciju sa aktivnim grupama na površini adsorbenta²¹⁹. Energija adsorpcije (ϵ) može se izračunati korišćenjem jednačine date u eksperimentalnom delu (jednačina 33)²²⁰. Pseudo-reakcije date jednačinama 42-44 opisuju da svako adsorpciono mesto sadrži jedan jon^{219,220}.



gde je S receptorsko mesto adsorbenta (Fe_3O_4); $\text{Ni}^{2+}/\text{Pb}^{2+}n\text{S}$, $\text{HCrO}_4^-/\text{H}_2\text{AsO}_4^-n\text{S}$ i $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HAsO}_4^{2-}n\text{S}$ -predstavljaju formiran monodentatni ili bidentatni kompleks katjona ili oksianjona

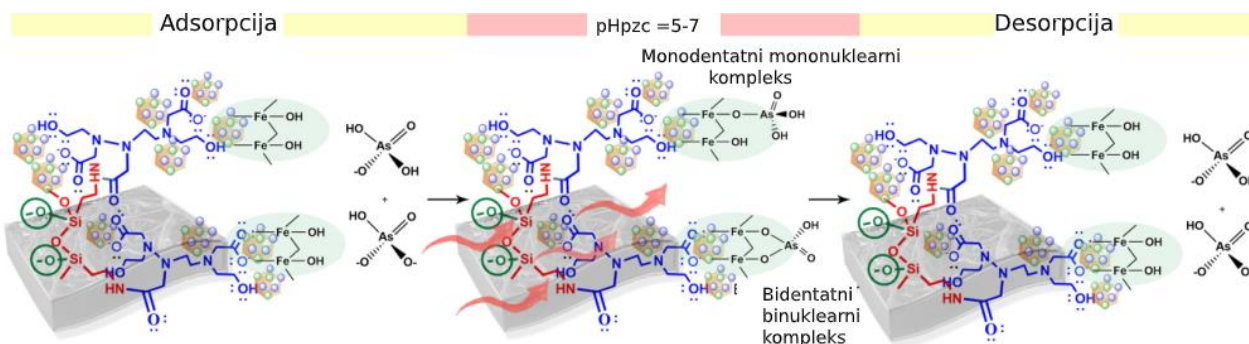
sa Fe₃O₄ modifikovanom hibridnom Cell-membranom, *n*–predstavlja broj vezanih jona po jednom receptorskom Fe₃O₄ mestu. Funkcija particije jednog indentičnog mesta (*Z_{gc}*) i model monoslojne adsorpcije za adsorpciju jedne komponente opisani su jednačinama datim u poglavlju 3.6. Različite vrednosti parametara za jednokomponentnu adsorpciju Ni²⁺, Pb²⁺, HCrO₄⁻/CrO₄²⁻ i H₂AsO₄⁻/HAsO₄²⁻ jona na Cell-MG membranu predstavljene su u tabeli 43.

Tabela 43. Vrednosti podesivih parametara u jednokomponentnom sistemu za adsorpciju Ni²⁺, Pb²⁺, HCrO₄⁻/CrO₄²⁻ i H₂AsO₄⁻/HAsO₄²⁻ jona

	Ni ²⁺					Pb ²⁺			
	<i>T</i> (K)	<i>ε</i> , (KJ·mol ⁻¹)	<i>Q_{sat}</i> (mg·g ⁻¹)	<i>N_M</i> [*] (mg·g ⁻¹)	<i>n</i>	<i>ε</i> , (KJ·mol ⁻¹)	<i>Q_{sat}</i> (mg·g ⁻¹)	<i>N_M</i> [*] (mg·g ⁻¹)	<i>n</i>
Cell-MG	298	8,678	89,18	66	0,814	7,825	83,43	52	0,980
	308	8,745	91,83	64	0,878	7,850	85,92	51	0,985
	318	8,848	94,54	61	0,937	7,869	88,41	50	0,994
	HCrO ₄ ⁻ /CrO ₄ ²⁻					H ₂ AsO ₄ ⁻ /HAsO ₄ ²⁻			
	<i>T</i> (K)	<i>ε</i> , (KJ·mol ⁻¹)	<i>Q_{sat}</i> (mg·g ⁻¹)	<i>N_M</i> [*] (mg·g ⁻¹)	<i>n</i>	<i>ε</i> , (KJ·mol ⁻¹)	<i>Q_{sat}</i> (mg·g ⁻¹)	<i>N_M</i> [*] (mg·g ⁻¹)	<i>n</i>
Cell-MG	298	8,828	97,261	66	1,106	8,212	47,17	51	0,481
	308	8,916	99,248	63	1,173	8,224	47,57	50	0,489
	318	9,052	101,286	61	1,182	8,261	47,77	49	0,516

**N_M* -gustina receptorskog mesta i *Q_{sat}* –ravnotežni adsorpcioni kapacitet za metal jon/oksianjon

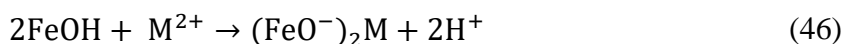
Određivanje broja jona koji stupaju u interakciju sa jednim Fe₃O₄ receptorskim mestom (–FeOH) pruža dragoceno znanje dopunjujući otkrivanje/zaključivanje o fenomenima formiranja kompleksa, dobijenih iz izotermne adsorpcione studije. Ako je broj vezanih jona po –FeOH receptor mestu manji od 1, joni su povezani višestrukim vezama (u interakciji su sa najmanje dva mesta). Ako je *n* veći od 1, –FeOH mesto zauzima najmanje jedan jon^{219,220}. U ovoj disertaciji, za adsorpciju HCrO₄⁻/CrO₄²⁻ na Fe₃O₄ modifikovanu hibridnu Cell membranu, vrednosti *n* više od 1 dobijene su na svim istraženim temperaturama. To potvrđuje da glavni mehanizam predstavlja interakciju dva jona po jednom aktivnom –FeOH mestu, što je u skladu sa formiranjem monodentantnih mononuklearnih kompleksa^{221,222}. Suprotno je utvrđeno za katjone (Ni²⁺ i Pb²⁺) i za H₂AsO₄⁻/HAsO₄²⁻ oksianjone. Parametar *n* je blago rastao sa temperaturom. Vrednosti niže od 1 su dobijene za Ni²⁺ i Pb²⁺ jone, što potvrđuje da se glavni mehanizam uklanjanja Ni²⁺ i Pb²⁺ jona odvija putem jonske izmene metalnih jona Ni²⁺/Pb²⁺ sa H⁺ jonima površinskih hidroksilnih grupa –FeOH, proizvodeći Ni²⁺/Pb²⁺(OH)⁺ jone koji su vezani za drugo –FeOH mesto. Takođe, elektrostatičke interakcije pozitivno naelektrisanog jona sa elektronskim parom hidroksilnih grupa mogu biti od značaja. Mogući mehanizmi formiranja monodentatnih i bidentatnih kompleksa H₂AsO₄⁻/HAsO₄²⁻ oksianjona sa hidroksilnom grupom na površini magnetita predstavljeni su na slici 31.



Slika 31. Mehanizmi formiranja monodentatnih i bidentatnih kompleksa

Razmatranje procesa adsorpcije dopunjeno je analizom FTIR spektroskopije. Pomeranje izoelektrične tačke getita sa specifično adsorbovanim anjonima na nižu vrednost (tabela 11) i rezultati FTIR analize (slika 32) potvrdili su stvaranje površinskih kompleksa unutrašnje sfere As(V) anjona na MG površini.

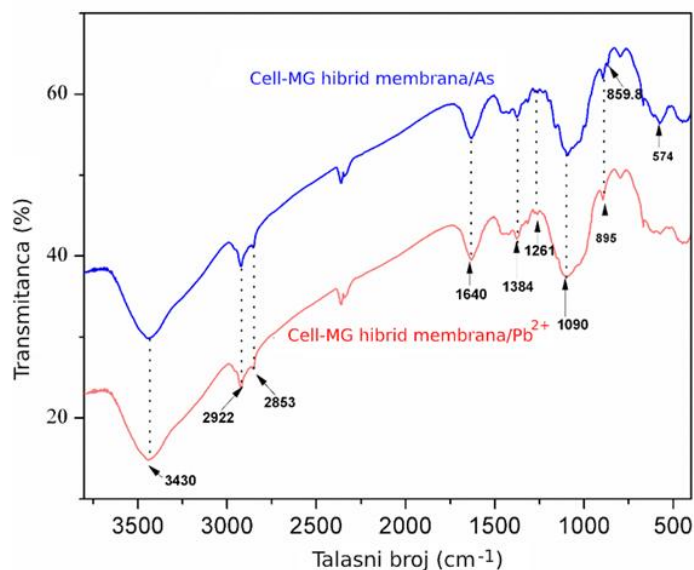
Većina performansi adsorbenata koji sadrže magnetit može se objasniti postojanjem pH zavisnih površinskih funkcionalnosti: OH_2^+ , OH i O^- grupa. Pri pH vrednosti manjoj od 7 dominiraju OH_2^+ i OH oblici površinskih funkcionalnosti magnetita koji učestvuju u vezivanju molekulskih i jonskih oblika oksianjona i katjona. Mehanizam adsorpcije na Cell-MG sastoji se od razmene protona iz površinskih hidroksilnih grupa sa katjonima. Površina magnetita sadrži mnoštvo amfoternih hidroksidnih funkcionalnih grupa²²³ koje bi takođe mogle da deluju kao proton-akceptorsko i proton-donorsko mesto. Zbog ovih osobina površinske hidroksilne grupe mogu reagovati sa elektron deficitarnim katjonom, formirajući bilo površinske komplekse ili sklop jonskog para usled elektrostatičkih interakcija, prikazanih sledećim jednačinama²²⁴:



U toku adsorpcije kao što je opisano jednačinama 45 i 46 dominiraju dva procesa: oslobađanje H^+ i formiranje koordinacionog kompleksa katjona sa hidroksi grupama. Koordinacioni kompleksi koje stvaraju hidratizirani katjoni uglavnom se nalaze na spoljnoj ravni profila raspodele naelektrisanja, formiranjem kompleksa „spoljne sfere” (eng. “outer sphere” complexes). Kompleksiranje delimično dehidratiranog katjona, čvrsto vezanog za površinsku hidroksilnu grupu stvara komplekse “unutrašnje sfere” (eng. “inner sphere” complexes). Analogni adsorpcioni mehanizam utvrđen je za oksianjone na magnetitu^{223,225}.

Koristeći EXAFS metodu baziranu na oksianjon-Fe udaljenosti grupa naučnika definisala je postojanje tri različita arsenatna površinska kompleksa na getitu: monodentatni, bidentatni-binuklearni i bidentatni-mononuklearni, gde rasprostranjenost kompleksa zavisi od stepena pokrivenosti²²⁶.

Mehanizam adsorpcije jona na magnetitu proučen je korišćenjem FTIR spektroskopije, a odgovarajući FTIR spektar dobijen nakon adsorpcije As(V) i Pb^{2+} na Cell-MG dat je na slici 32.



Slika 32. FTIR spektar Cell-MG hibridnog adsorbenta nakon adsorpcije As(V) i Pb²⁺

Primećene razlike u spektrima pre i nakon adsorpcije As(V) mogu se sumirati: pojava pika slabog inteziteta na 859,8 cm⁻¹ u spektru Cell-MG hibrid/As(V) povezana je sa koordiniranim vrstama arsena, tj. As-O vibracijama istezanja. Jačina As-O-Fe veze povećava se sa povećanjem koordinacionog broja, što ukazuje da se pik nekompleksirane/neprotonovane As-O-Fe javio na višoj frekvenciji (895 cm⁻¹), dok je onaj za kompleksiranu As-O-Fe vezu bio na nižoj frekvenciji (859,8 cm⁻¹). Intenzivna traka na 574 cm⁻¹ koja je dodeljena Fe-OH vibracijama koje su prisutne na površini magnetita oslabljena je nakon adsorpcije arsenata. Ovaj region odgovara vibracijama As-O-Fe kompleksiranih vrsta arsenata. Nakon adsorpcije Pb²⁺ intezitet pika na 574 cm⁻¹ značajno se smanjuje.

4.5.2 Specifične interakcije između boja i Cell-MG hibridnog adsorbenta

Broj specifičnih interakcija koje se dešavaju na granici čvrsto-tečno doprinosi u različitoj meri ukupnom mehanizmu adsorpcije. Znanje o najpoželjnijoj interakciji između površinskih funkcionalnih grupa i odgovarajuće boje od velike je koristi u dizajniranju površine/funkcionalnih svojstava adsorbenta kako bi se dobio optimalan afinitet ili selektivnost u odnosu na odabrane zagađujuće supstance. Da bi se procenile performanse membrane u odnosu na četiri organske/tekstilne boje, tj. MO, MB, RB i DR80, sprovedena je studija adsorpcije čiji su rezultati predstavljeni u tabeli 44. Visoka vrednost q_m za MB na pH 7,5, ukazuje na visok afinitet negativno naelektrisanog adsorbenta prema katjonskoj boji (na pH > pHPZC), dok suprotno vazi za anjonske boje. Vrednosti kapaciteta povezane su sa brojem sulfonskih grupa. Izračunati parametri geometrije (tabela 45), parametri hidrofilnosti i lipofilnosti (tabela 46), molekulski elektrostatički potencijal (eng. molecular electrostatic potential) (slika 33) i polja molekulskih interakcija (eng. molecular interaction fields) izračunata za O i N1 probu (HBA i HBD, slika 34), uzeti su u obzir u pogledu adsorpcionih performansi.

Tabela 44. Rezultati Lengmirovog izoternog modela za adsorpciju boja (C_i [MO] = 27 mg·dm⁻³, pH 6; C_i [MB] = 30 mg·dm⁻³, pH 7,5; C_i [RB5] = 25 mg·dm⁻³, C_i [DR80] = 36 mg·dm⁻³, pH 6; m/V = 125 mg·dm⁻³, T = 298 K)

Langmirov model		$q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K(\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})$	$K_L(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
Metil oranž	25°C	71,6	0,658	215384,9	0,998
	35°C	80,2	0,699	228940,2	0,998
	45°C	88,9	0,772	252663,9	0,996
Metilen plava	25°C	83,0	0,242	77320,5	0,985
	35°C	101,2	0,202	64720,8	0,979
	45°C	120,6	0,178	57054,0	0,969
Reaktivna crna 5	25°C	125,1	0,253	251180,3	0,978
	35°C	130,8	0,259	257010,5	0,985
	45°C	138,3	0,261	258750,4	0,993
Direkt crvena 80	25°C	245,5	0,066	90487,6	0,972
	35°C	260,1	0,076	103954,2	0,984
	45°C	271,1	0,089	123317,6	0,988

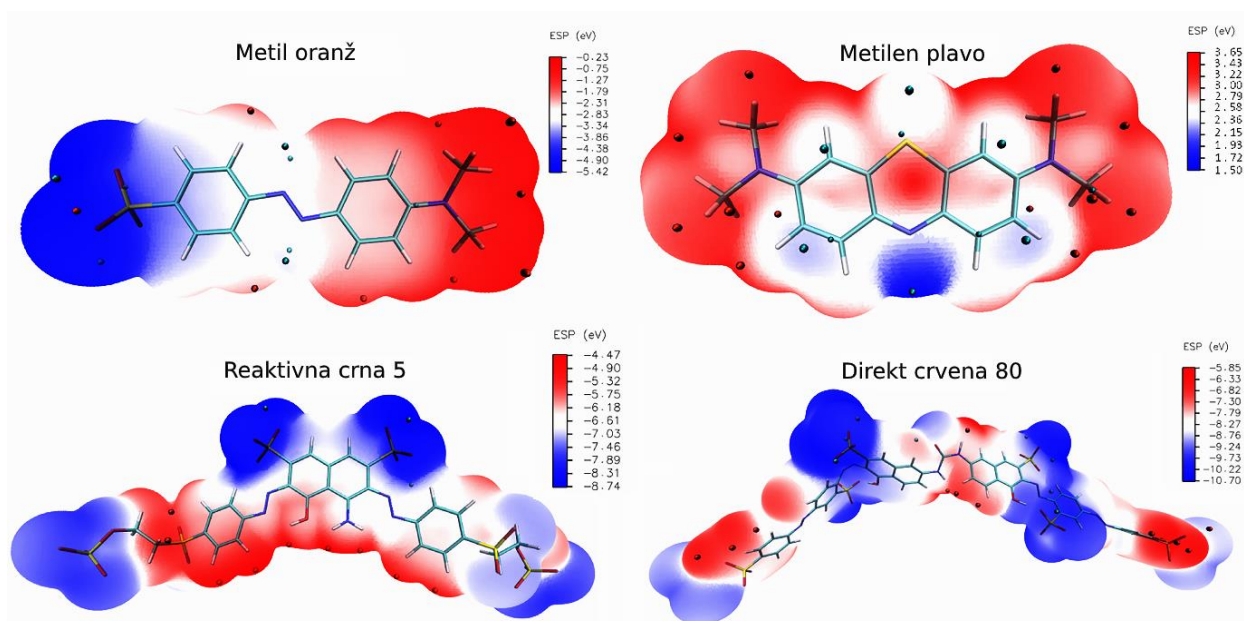
Tabela 45. Izračunate dimenzije boja (x, y, z – koordinatni sistem, izmerene vrednosti date u angstromima)

Boja	dužina, x	širina, y	visina, z
MO	17,4422	7,1991	5,5419
MB	16,6448	7,9283	4,1855
RB5	31,6603	12,7094	8,6634
DR 80	42,8540	15,8783	10,8547

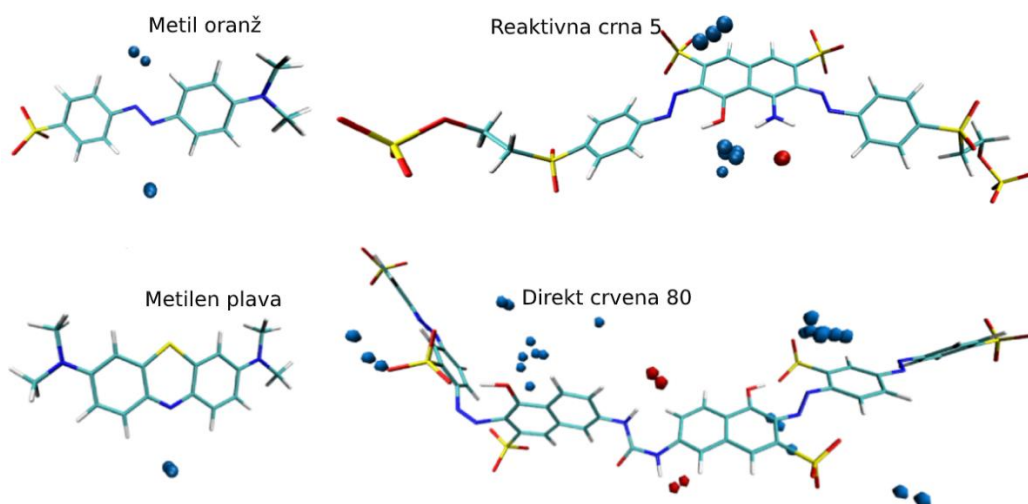
Tabela 46. Geometrijski parametri i parametri hidrofilnosti/lipofilnosti za boje

	Zapremina, (Å ³)	Površina, (Å ²)	% PSA	% APSA	Virtualni logP	Grifinov HLB
MO	366,63	337,20	27,78	72,22	3,25	5,34
MB	353,45	320,12	12,06	87,94	5,45	2,53
RB5	889,23	761,19	56,24	43,76	-1,36	11,06
DR80	1221,23	1045,40	49,18	50,82	-0,81	9,74

*PSA i APSA – polarna i apolarna površina



Slika 33. Mape elektrostatičkog potencijala, ESP sa raspodelom negativne (plave sfere) i pozitivne (crvene sfere) elektronske gustine

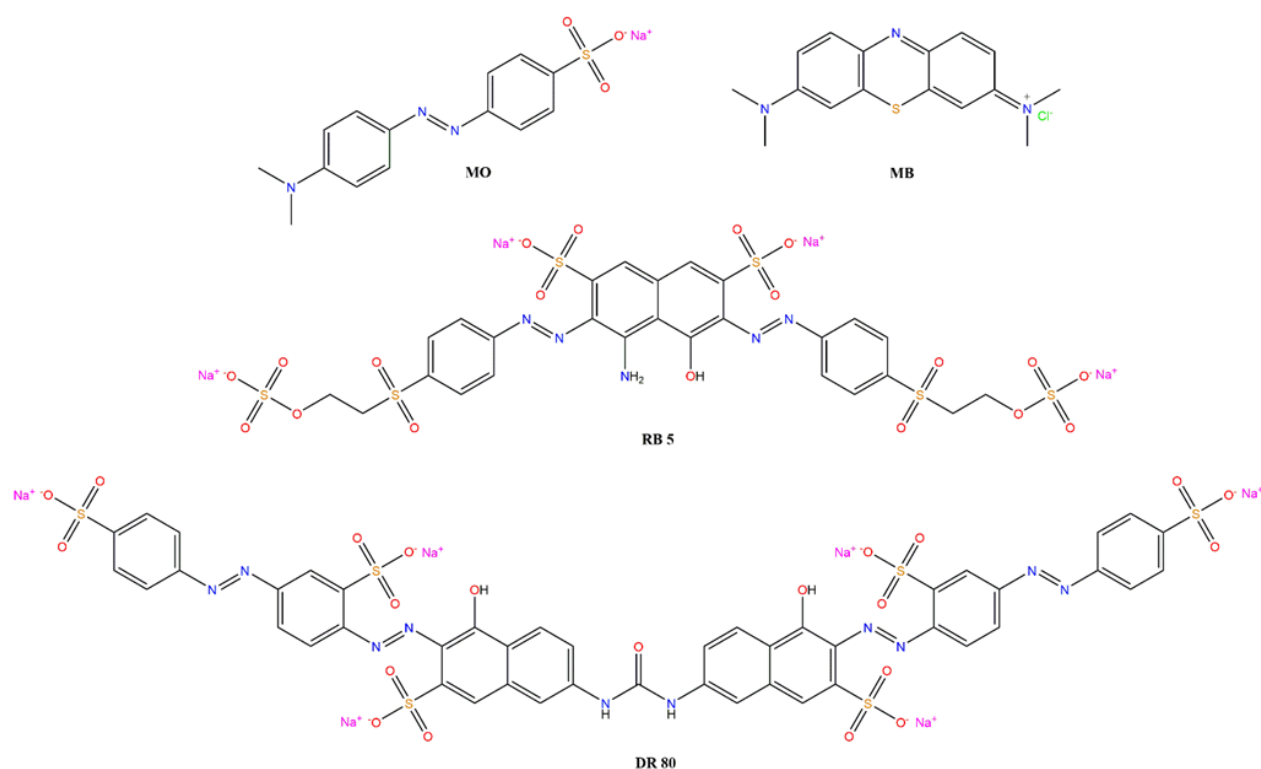


Slika 34. Polja molekularnih interakcija izračunata za O i N1 probu (O proba predstavlja akceptor vodonične veze (eng. H-bond acceptor), HBA dok N1 proba predstavlja donor vodonične veze (eng. H-bond donor), HBD proba). Minimalne vrednosti polja molekularnih interakcija: -4 kcal/mol za O i -6 kcal/mol za N1 probu

Minimalne vrednosti polja molekularnih interakcija (eng. energy cut-off), ručno selektovane na -4 i -6 kcal/mol za O i N1 probu, obezbedile su dobru vizuelizaciju razlika u karakteristikama H-vezivanja između 4 boje. Treba naglasiti da O i N1 proba MIF-a nalaze samo HBA i HBD mesta neutralnog dela molekula, dok jonizovane SO_3^- grupe nisu uzete u obzir. Relativna snaga jakih elektrostatičkih interakcija između 4 boje i površine adsorbenta može se razjasniti kvantitativnom analizom molekularne površine (ESP mape, slika 33). Uspostavljanje jačih intermolekulskih veza sa površinom adsorbenta, naznačeno molekularnim elektrostatičkim potencijalom (slike 33 i 34) i poljima molekularnih interakcija (slika 34),

koreliše sa višim q_m vrednostima, pa elektrostatičke interakcije i vodonične veze između boja i površinskih funkcionalnih grupa određuju adsorpcioni mehanizam, kao i kapacitet. Dakle, izbor optimalnog pH bio je vođen izračunatim parametrima. Takođe, određivanje molekulske geometrije potvrđuje značaj specifičnih intermolekulskih interakcija, koje prevlađuju nad doprinosom veličine molekula (tabela 45).

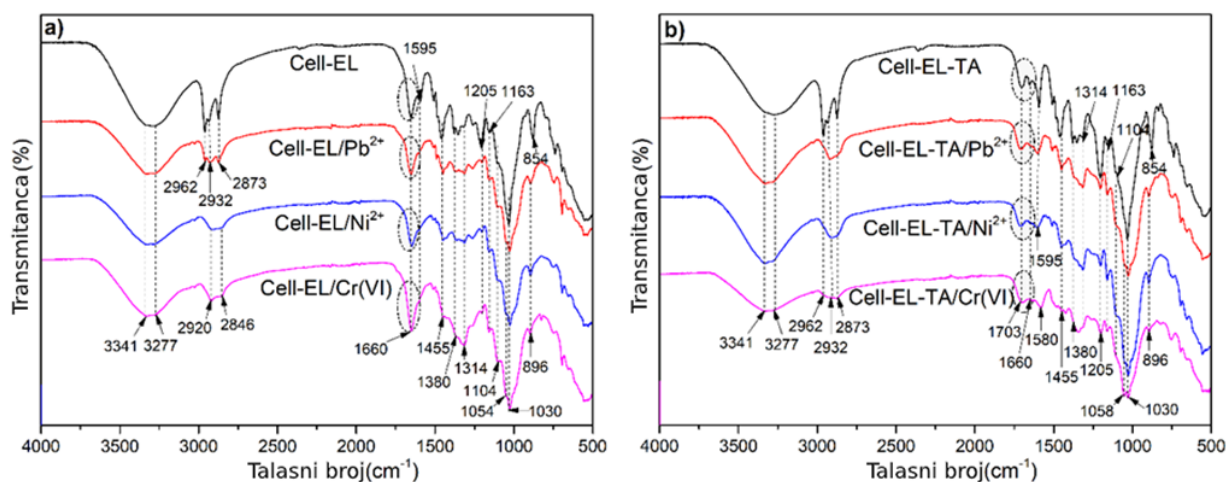
Velike pore membrane Cell-MG (slika 23) pružaju uslov za visoku pokretljivost adsorbata, nezavisno od veličine molekula (tabela 45). Generalno, promena kapaciteta prati redosled inteziteta interakcija adsorbat/adsorbent (tabela 44) i značajno zavisi od broja prisutnih sulfonatnih grupa (slika 35). Takva metodologija je primenljiva na prediktivni način za ostvarivanje odgovarajućeg dizajna adsorbenta željenih svojstava.



Slika 35. Strukture boja korišćenih u adsorpcionim eksperimentima

4.5.3 Poluempirijska analiza interakcija na Cell-EL i Cell-EL-TA membranama

Da bi se analizirao mehanizam adsorpcije upotrebom FTIR tehnike, odgovarajući spektri nakon adsorpcije predstavljeni su na slici 36.

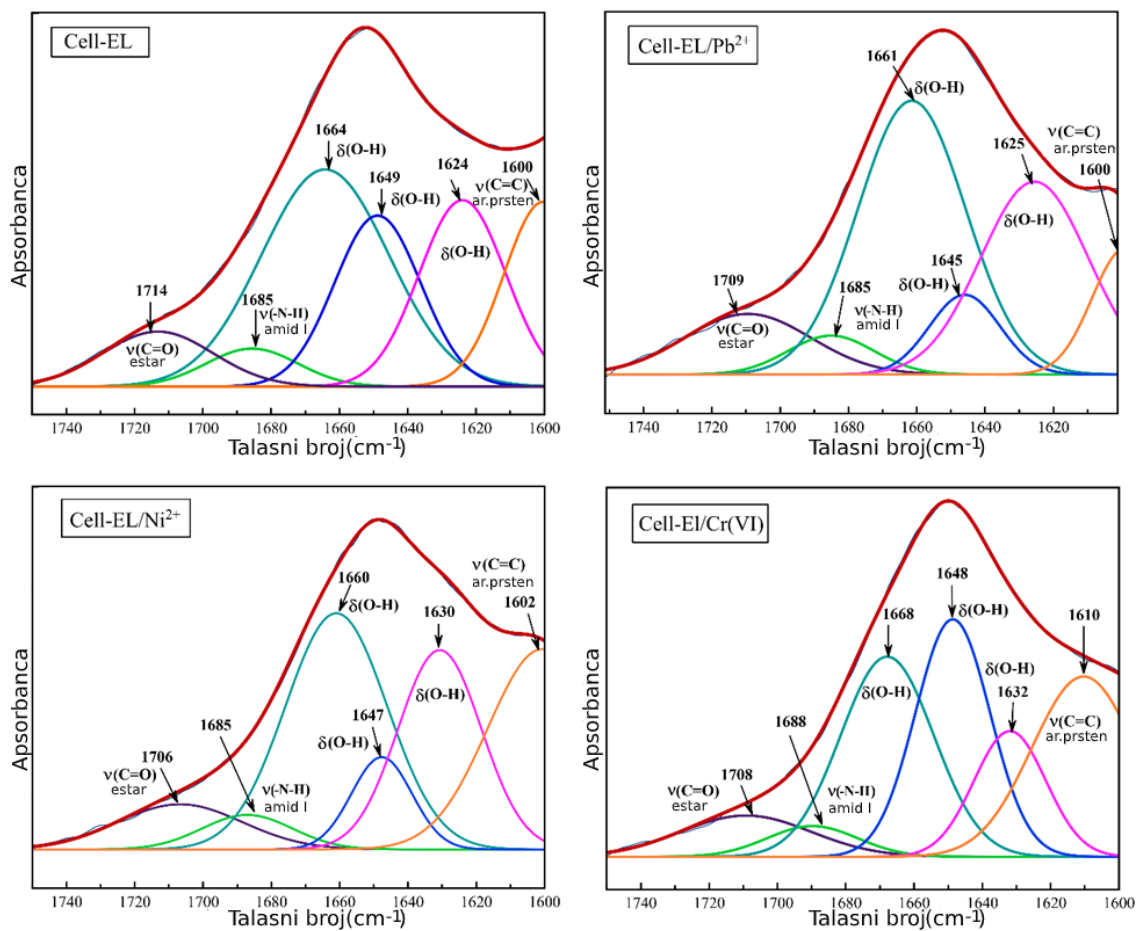


Slika 36. FTIR spektri (a) Cell-EL i (b) Cell-EL-TA membrana nakon adsorpcije Pb²⁺, Ni²⁺ i Cr(VI)

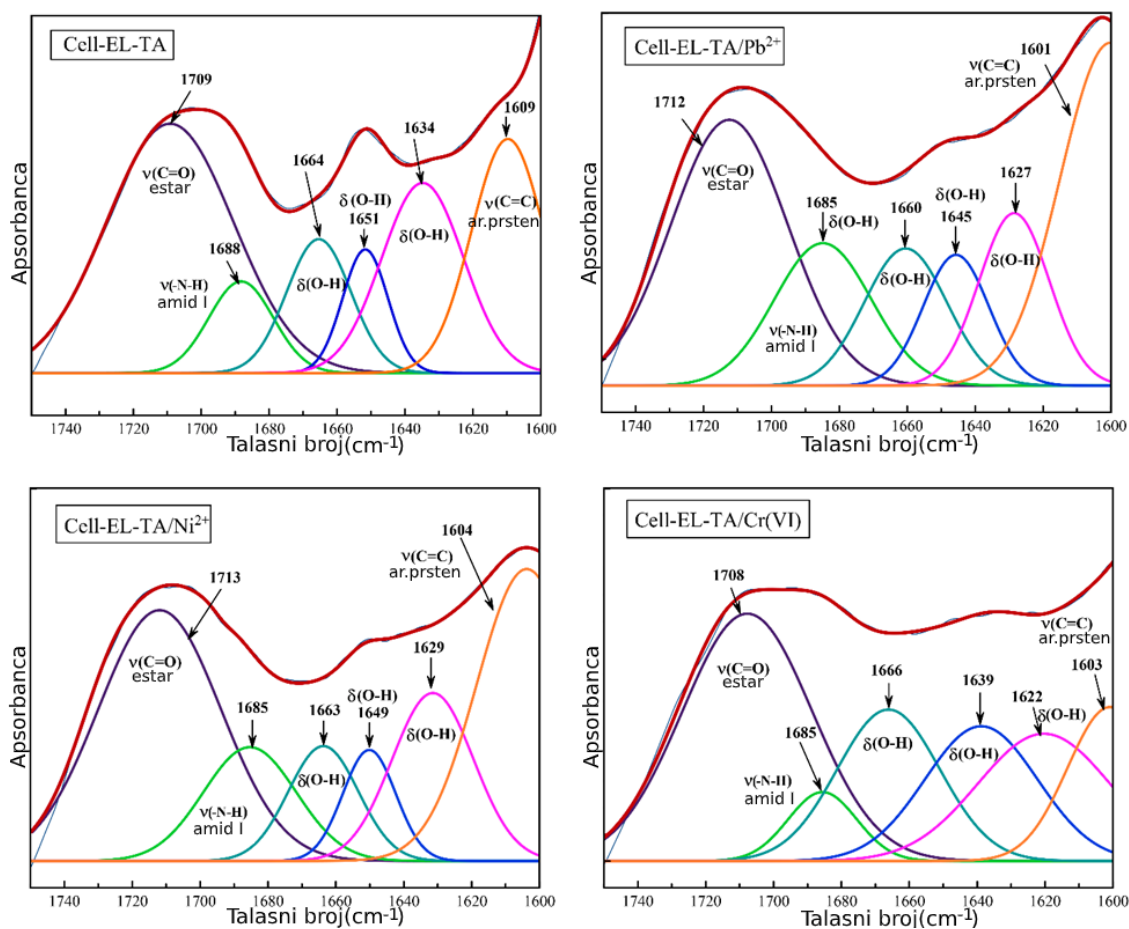
Razlike u FTIR spektrima adsorbenata Cell-EL i Cell-EL-TA pre (slika 20) i nakon (slika 36) adsorpcije, ukazuju na značajnu promenu spektralnog uzorka koja je rezultat stvaranja koordinacionih kompleksa Pb²⁺, Ni²⁺ i Cr(VI) jona sa površinskim funkcionalnim grupama.

Sa slike 36a i 36b se može uočiti da nakon formiranja koordinacionog kompleksa sa jonima Pb²⁺ i Ni²⁺ u spektrima dolazi do neznatnih pomeranja adsorpcionih traka, dok kompleks sa Cr(VI) u spektrima izaziva malu promenu skeletne strukture celuloznog materijala. U regionu karakterističnom za hidroksilne grupe primećuju se slabe promene u intezitetu pikova (slika 36 a, b). Takođe, formiranje kompleksa sa metalnim jonima dovodi do smanjenja inteziteta pikova u regionu 2962-2873 cm⁻¹ za sve komplekse sa membranom Cell-EL-TA i za kompleks Cell-EL/Pb²⁺, dok se pikovi za Cell-EL/Ni²⁺ i Cell-EL/Cr(VI) komplekse smanjuju i pomeraju ka regionu 2920-2846 cm⁻¹. Poređenjem FTIR spektara adsorbenta pre i nakon adsorpcije, primećena je mala promena u svim spektrima na talasnoj dužini od 1595 cm⁻¹. Promene su praćene većim smanjenjem adsorpcionog pika ukazujući na interakcije između amino funkcionalnih grupa prisutnih u adsorbentima sa katjonima ili oksianjonom Cr(VI). Dodatno, interakcije metalnih jona sa hidroksilnom/oksi grupom u Cell-EL i Cell-EL-TA adsorbentima izazivaju pojavu novih pikova na 1054 cm⁻¹ (slika 36a) i na 1058 cm⁻¹ (slika 36b). Ova traka pripisuje se simetričnim vibracijama istezanja C-O grupe. Promene talasnih dužina u regionu 1380-1314 cm⁻¹ rezultat su kompleksiranja Cr(VI), usled specifičnih i nespecifičnih interakcija sa vodonikom poreklom iz amino/hidroksilne funkcionalne grupe adsorbenata.

Kako bi se bolje razumela struktura adsorbenta nakon adsorpcije izvršena je dekonvolucija spektara (slike 37 i 38).



Slika 37. Dekonvolucija spektara pre i nakon adsorpcije u regionu 1750-1600 cm⁻¹ (Cell-EL)



Slika 38. Dekonvolucija spektara pre i nakon adsorpcije u regionu 1750-1600 cm^{-1} (Cell-EL-TA)

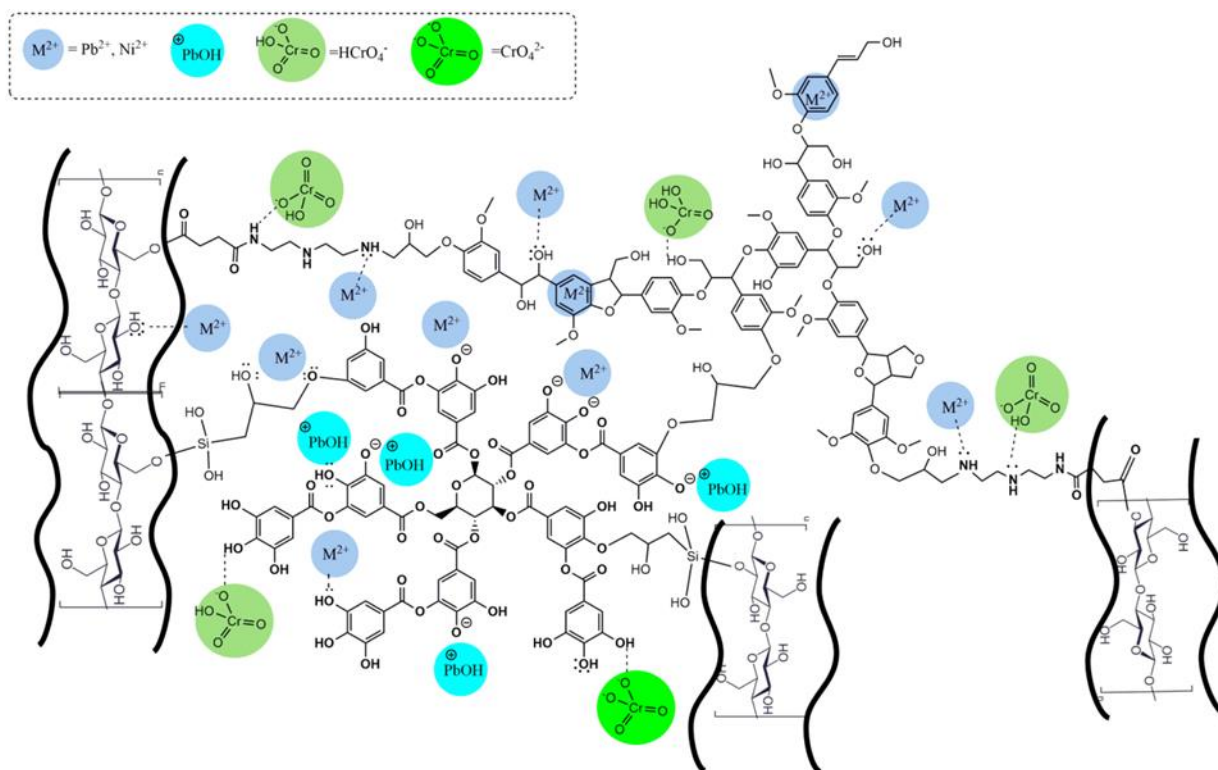
Region 1750-1600 cm^{-1} je povezan sa estarskom i amidnom vezom, aromatičnim prstenom i vibracijama savijanja hidroksilnih grupa. Rezultati dekonvolucije pokazali su promenu položaja traka na 1714 cm^{-1} za Cell-EL (slika 37) i 1709 cm^{-1} za Cell-EL-TA (slika 38) koje pripadaju vibracijama istezanja C=O grupe estarske veze iz taninske kiseline. Nakon adsorpcije ovi pikovi su pomereni ka nižim talasnim brojevima 1709, 1706 i 1708 cm^{-1} ukazujući na slab uticaj kompleksiranja Pb²⁺, Ni²⁺ i Cr(VI) na promene frekvencije veze u Cell-EL (slika 37). U spektrima Cell-EL-TA interakcija sa metalima rezultuje višim vrednostima za katjone i nižim za oksianjon (slika 38). Može se primetiti da je pozicija pika za amid I grupe nakon kompleksiranja u spektrima Cell-EL-TA/Pb²⁺, Cell-EL-TA/Ni²⁺ i Cell-EL-TA/Cr(VI) pomerena na niži talasni broj. Za komplekse Cell-EL/Pb²⁺ i Cell-EL/Ni²⁺ nije bilo promene položaja pika, dok je kod kompleksa Cell-EL/Cr(VI) on blago pomeren na višu talasnu dužinu (1688 cm^{-1}).

O značaju OH grupe na vezivanje jona svedoči promena položaja nekoliko vibracijskih O-H modova, odnosno preklapanje tri široke trake na 1664-1624 cm^{-1} (Cell-EL) i 1664-1634 cm^{-1} (Cell-EL-TA) koje su dodeljene -OH vibraciji savijanja u ligninu, celulozi i fenolnim galatnim grupama.

Traka na 1600 cm^{-1} (Cell-EL) i 1609 cm^{-1} (Cell-EL-TA) odgovara vibracijama istezanja C=C veze u aromatičnom prstenu lignina i taninske kiseline (slike 37 i 38).

Prezentovani rezultati ukazuju na učešće višestrukih adsorpcionih mehanizama postignutih elektrostatičkim interakcijama i interakcijama vodonične veze privlačenja/odbijanja, π -elektron-M²⁺ donor-akceptor interakcijama i elektrostatičkim interakcijama negativnog

naelektrisanja - M^{2+} , kao što je prikazano na slici 39. Pored navedenog, zanemarljiv uticaj jonske jačine ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nitrata) na promenu kapaciteta i mala promena pH u toku adsorpcije ukazuju na elektrostatičku prirodu interakcija zagađujuće supstance i površinskih funkcionalnosti.



Slika 39. Šematski prikaz interakcija jona i površinskih funkcionalnosti, sa doprinosom ukupnom mehanizmu adsorpcije

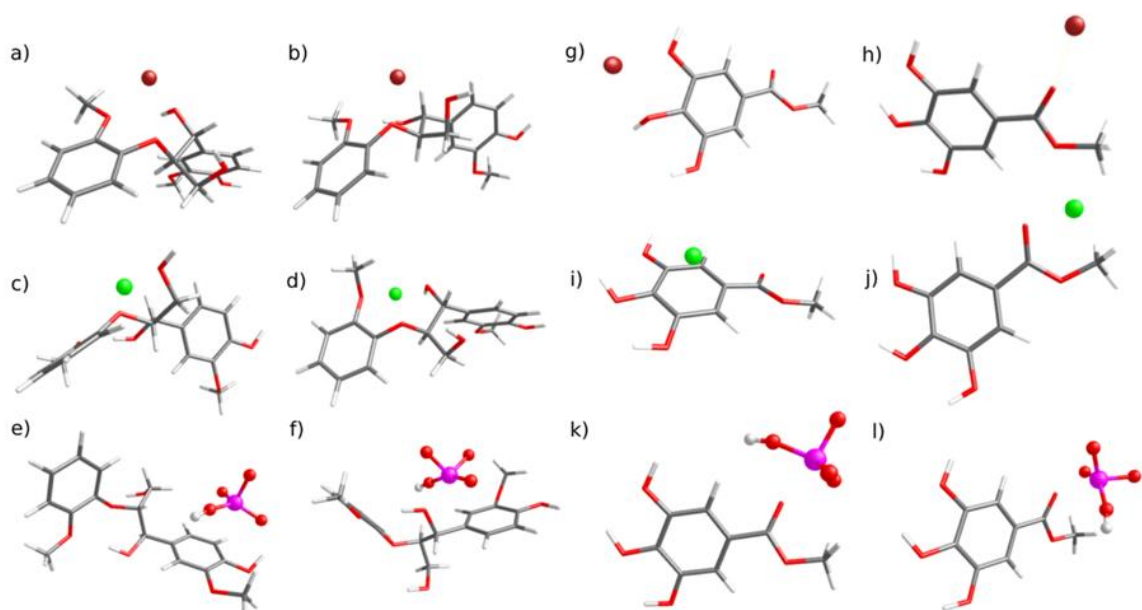
Iako su predstavljeni rezultati dali dragocene informacije o procesima adsorpcije, dodatni rezultati poluempirijskih kvantno-hemijskih proračuna omogućavaju bolje razumevanje doprinosa predloženih interakcija ukupnom mehanizmu vezivanja (slika 39). Interakcije adsorbat/površinske funkcionalne grupe analizirane su sa stanovišta entalpije, dipolnog momenta i E_{gap} -a (razlika između energija najviše popunjene i najniže nepopunjene molekulske orbitale) izračunatih za najstabilnije komplekse. Struktura 2-4 energetski najpovoljnija kompleksa za dva adsorbenta prikazana je na slici 40, dok su vrednosti entalpije veze, dipolnog momenta i E_{gap} za najstabilnije komplekse navedene u tabeli 47. Sve preostale izračunate vrednosti entalpije veze za komplekse lignina i taninske kiseline sa katjonima i oksianjonom date su u tabeli 48, a modelovani kompleksi predstavljeni su slikama od 41 do 43.

Tabela 47. Entalpija veze, dipolni moment i E_{gap} za najstabilnije komplekse

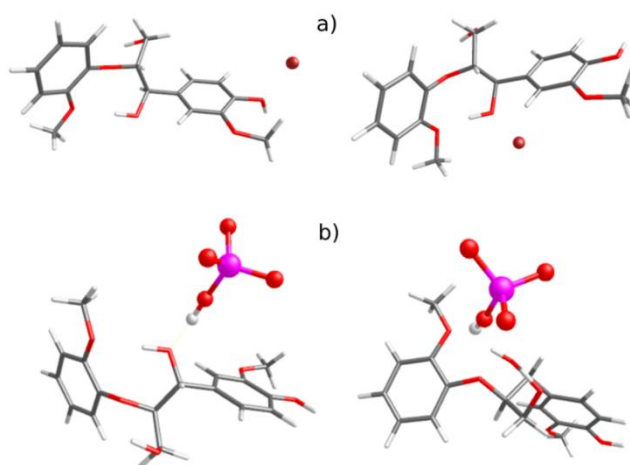
Kompleks	ΔH_b , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Dipolni moment, D	E_{gap} , eV
TA – Pb^{2+}	-32,0	18,84	8,67
TA – Ni^{2+}	1,6	14,80	5,84
TA – HCrO_4^-	-55,0	25,65	8,20
Lignin – Pb^{2+}	-42,2	20,44	7,72
Lignin – Ni^{2+}	-65,3	16,13	5,88
Lignin – HCrO_4^-	-52,6	16,75	8,65

Tabela 48. Entalpija veze za komplekse

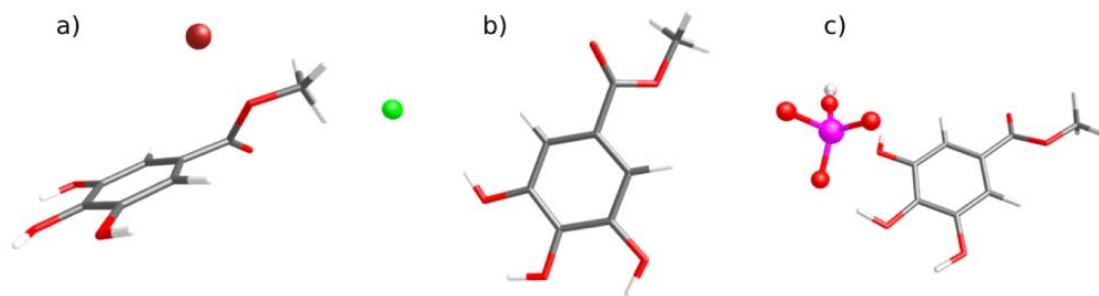
Kompleks	ΔH_b , kJ/mol	Kompleks	ΔH_b , kJ/mol
Lignin – Pb^{2+}	-27,2	TA – Pb^{2+}	-23,2
Lignin – Pb^{2+}	-24,1	TA – Pb^{2+}	36,6
Lignin – Pb^{2+}	-7,3	TA – Ni^{2+}	18,6
Lignin – Ni^{2+}	-46,4	TA – Ni^{2+}	91,2
Lignin – $HCrO_4^-$	-38,9	TA- $HCrO_4^-$	-49,5
Lignin – $HCrO_4^-$	-21,1	TA- $HCrO_4^-$	-45,4
Lignin – $HCrO_4^-$	-9,8	-	-



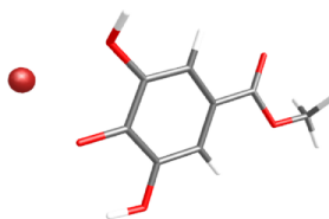
Slika 40. Strukture kompleksa modela lignina (a-f) i strukture kompleksa modela taninske kiseline (g-l), sa Pb^{2+} , Ni^{2+} i $HCrO_4^-$ jonima



Slika 41. Strukture kompleksa modela lignina sa (a) Pb^{2+} i (b) $HCrO_4^-$ jonom



Slika 42. Strukture kompleksa modela taninske kiseline sa (a) Pb^{2+} , (b) Ni^{2+} i (c) $HCrO_4^-$ jonom



Slika 43. Struktura tanat model (p-OH jonizovan) kompleksa sa Pb^{2+}

Slični modusi vezivanja uočeni su za adsorpciju Pb^{2+} i Ni^{2+} na ligninu gde je jon metala heliran sa četiri O atoma. Za TA model jon Pb^{2+} je koordiniran sa dve fenolne OH grupe, dok su glavne interakcije vezivanja za Ni^{2+} katjon- π interakcije. Jon hidrogenhromata ($HCrO_4^-$) prvenstveno se vezuje za karbonilni O atom u taninskoj kiselini (TA) i blisku alifatičnu OH grupu lignina. Uočeni trend kod entalpije veze za TA podseća na eksperimentalne adsorpcione kapacitete (tabela 23). Entalpija veze kod vezivanja Ni^{2+} za lignin je verovatno precenjena zbog formiranja tetra-koordinisanog Ni^{2+} kompleksa. Pokazano je da različiti molekuli liganda (funkcionalnosti) sa sposobnošću vezivanja mogu da formiraju metalne komplekse/koordinacione interakcije u zavisnosti od svojstava fragmenata (molekulska težina/struktura, naelektrisanje, aromatičnost, sposobnost doniranja elektrona/protona, itd.). Poznato je da se Ni^{2+} , Luisova kiselina sa posrednom tvrdoćom, snažno vezuje za N karboksilatni bogati ligand, ali ne i za fenolni. Veći i mekši Pb^{2+} jon snažno interaguje sa aminima, umereno sa fenolima, alkoholima pa čak i etarskim grupama²²⁷. Preferenca vezivanja pokazuje da veći jon ostvaruje jaču interakciju sa N-bogatom strukturom u odnosu na Ni^{2+} , što je u skladu sa rezultatima datim u tabeli 23. Kompetitivna adsorpciona studija potvrdila je takav postulat: konkurentnost adsorpcije između Pb^{2+} i Ni^{2+} raste za 62% za Cell-EL i 86% kada je u pitanju Cell-EL-TA u korist Pb^{2+} . Takvi rezultati snažno ukazuju na značaj TA funkcionalnosti, tj. velikog broja fenolnih mesta. $HCrO_4^{2-}$ jon je pokazao svojstva i elektron-donora i elektron-akceptora, pri čemu elektron-donorska svojstva daju veći doprinos pri upotrebi Cell-EL-TA zbog prisustva kisele fenolne grupe (povećanje kapaciteta (30,3%) za Cell-EL-TA u odnosu na Cell-EL; tabela 23).

Dipolni moment metal/adsorbent kompleksa u pozitivnoj je korelaciji sa adsorpcionim kapacitetom²²⁸. Zabeleženi trend u dipolnim momentima za komplekse taninske kiseline u skladu je sa izmerenim adsorpcionim kapacitetima, a takođe je i najmanji za adsorpciju Ni^{2+} na ligninu. Energetska razlika između HOMO i LUMO orbitala (eng. the wide band gap) je deskriptor stabilnosti metal/adsorbent i ovaj parametar takođe je u dobroj korelaciji sa eksperimentalnim podacima. Vrednost pH rastvora u velikoj meri utiče na jonizaciono stanje površine membrane i zagađujuće supstance. Dobro je poznato da je galna kiselina deo sa jakim helatnim sposobnostima i da formira visoko stabilne komplekse. Ova sposobnost zavisi od

jonizacionog stanja dve meta- i jedne para-supstutuisane fenolne grupe. Estar galne kiseline poseduje tri kisela protona sa pK_a vrednostima: 8,7; 11,4 i >13 ($-OH$ grupe). Zbog delimične deprotonizacije fenolnih OH grupa pri pH 7 dodatno je izračunata ΔH_b za TA mono-anjon i Pb^{2+} jon. Entalpija veze je znatno niža ($-1235,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) u poređenju sa neutralnom TA, tako da delimična disocijacija OH grupa adsorbenta može u velikoj meri uticati na adsorpciju jona teških metala (slika 43). Očigledno je da je nizak stepen deprotonizacije fenolne grupe doprineo u ograničenoj meri sa porastom pH , a primećen je i slab uticaj na efikasnost adsorpcije uklanjanja Ni^{2+} pri pH 7-8 (slika 29).

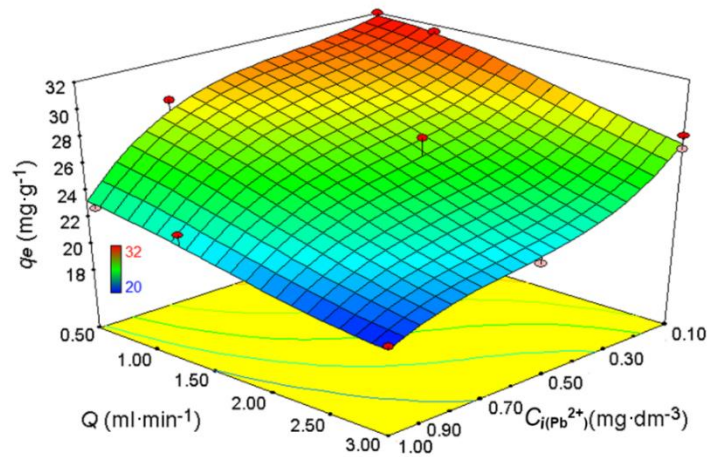
Ovo se ne može primeniti na Pb^{2+} jer taloženje hidroksida počinje pri $pH > 8$. Značaj jonizacije fenolnih grupa potvrđen je preliminarnim adsorpcionim eksperimentima primenom rastvora Cd^{2+} jona (inicijalni pH 9) sa porastom vrednosti q_m od 68% (q_m je iznosio $64,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ za Cell-EL, dok je primenom Cell-EL-TA ostvarena vrednost kapaciteta dostigla $107,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

4.6 Analiza adsorpcionog procesa u protočnom sistemu

Performanse kolone proučavaju se pomoću probojne krive, tj. prikazom koncentracije zagađujuća supstanca - efluent u odnosu na vremenski profil u koloni sa fiksnim slojem. Postoji veliki broj parametara koji su važni za procenu efikasnosti adsorbenta u kontinualnom procesu prečišćavanja voda kao što su početna koncentracija adsorbata, brzina protoka adsorbata u koloni, visina sloja kolone, pH adsorbata, veličina čestica adsorbenta i temperatura sistema. Među navedenim parametrima, početna koncentracija, visina sloja i brzina protoka imaju najveći značaj pri uklanjanju različitih zagađujućih supstanci (metali, boje, pesticidi) iz voda. Različite karakteristike kao što su kapacitet adsorbenta, radni vek, vreme regeneracije i predikcija potrebnog vremena, igraju vitalnu ulogu prilikom rada kolone i modelovanja dinamike adsorpcije. Matematičke korelacije u kolonama sa fiksnim slojem zasnivaju se na pretpostavci aksijalne disperzije, spoljnog prenosa mase, difuzije unutar čestica i nelinearnih izoterma²²⁹.

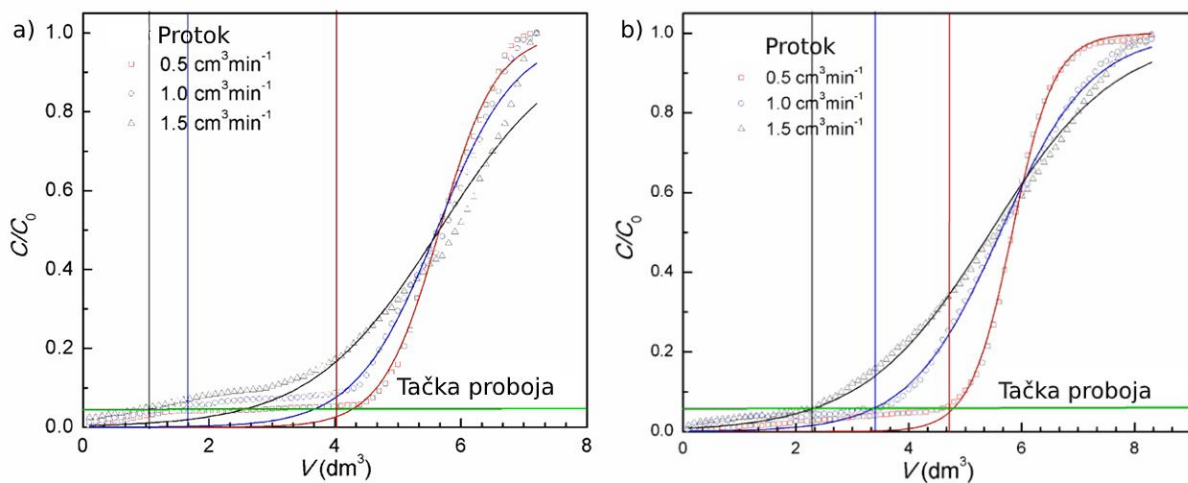
Adsorpciona studija u koloni sa fiksnim slojem sprovedena je da bi se razmotrila moguća primena Cell-MG adsorbenta u realnim uslovima procesa prečišćavanja voda. Takvi procesi, s obzirom na upotrebu jonoizmenjivačke smole ili adsorbenta, ograničeni su sa nekoliko faktora, vremenski zavisnim padom pritiska na fiksnom sloju adsorbenta koji se vremenom može povećavati usled deformacije i začepljenja medijuma i spore difuzije jona kroz pore unutar adsorbenta, odnosno kroz mrežu pora, što bi moglo zahtevati uglavnom dugo vreme boravka. Svi navedeni faktori određuju efikasnost adsorpcije, odnosno iscrpljivanje površinskog adsorpcionog mesta. Kako bi se prevazišli problemi sa performansama adsorbenta, upotreba membrane nudi mogućnost uspostavljanja većeg zapreminskog transporta zbog manje difuzione otpornosti, tj. brži transport jona unutar pora. Na taj način zagađujuća supstanca dospeva na mesta adsorpcije/funkcionalne grupe, čime se obezbeđuje veći kapacitet.

Metoda odzivne površine primenjena je kako bi se racionalizovao broj eksperimenata i izabrali optimalni operativni parametri povezani sa adsorpcijom jona teških metala u koloni. Operativne vrednosti (brzina protoka i koncentracija Pb^{2+} u medijumu) odabranih ulaznih promenljivih prikazane su u eksperimentalnom delu (tabela 7), a konturni dijagram koji predstavlja zavisnost koncentracije Pb^{2+} i brzine protoka ulivne vode u odnosu na kapacitet prikazan je na slici 44.

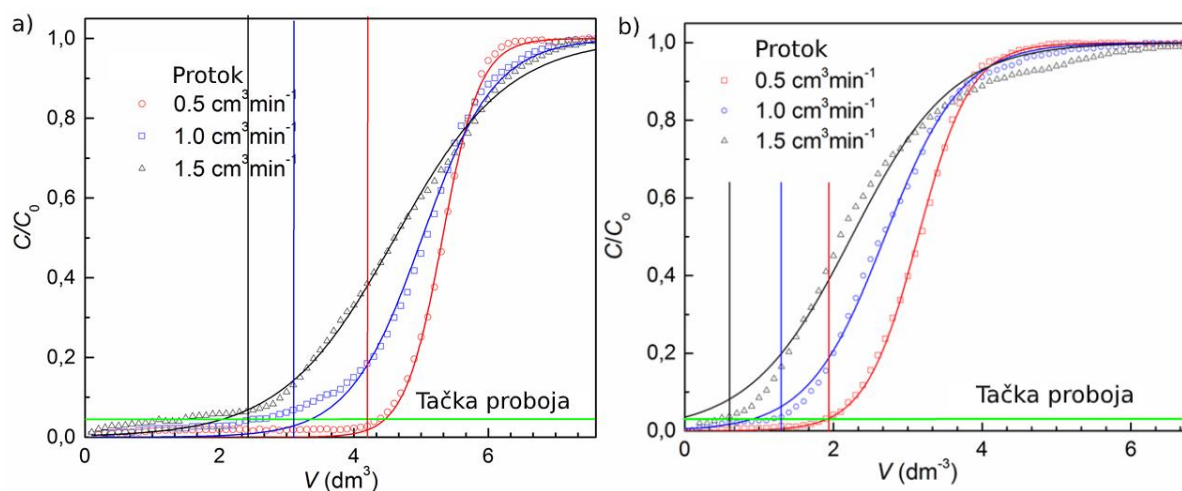


Slika 44. Konturni dijagram- zavisnost koncentracije zagađujuće supstance i brzine protoka vode u odnosu na kapacitet q_e ($m_{ads} = 430$ mg; pH 7)

Operativne performanse Cell-MG u dinamičkom režimu zahtevaju određivanje krive proboja (slike 45 i 46), pa je tako izvršen proračun kapaciteta (tabele 49 i 50). Za procenu efikasnosti adsorpcije, performansi i primenljivosti adsorbenta za rad na laboratorijskom i industrijskom nivou, primenjeni su Jun-Nelsonov, Bohart-Adamsov i Modifikovani model doza-odziv.



Slika 45. Bohart-Adams krive proboja za adsorpciju a) Ni^{2+} i b) Pb^{2+} upotrebom Cell-MG pri različitim protocima ($C_i[Ni^{2+}] = 6,10$ $mg \cdot dm^{-3}$; $C_i[Pb^{2+}] = 6,20$ $mg \cdot dm^{-3}$; $m_{ads} = 430$ mg; $t = 25$ °C; pH 7, $BV = 0,8$ cm^3)



Slika 46. Bohart-Adams krive proboja za adsorpciju a) Cr(VI) i b) As(V) upotrebom Cell-MG pri različitim protocima ($C_i[\text{Cr(VI)}]=6,20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; $C_i[\text{As(V)}]=5,00 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; $m_{\text{ads}}=430 \text{ mg}$; $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6$, $\text{BV}=0,8 \text{ cm}^3$)

Tabela 49. Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov i Modifikovani model doza-odziv za adsorpciju Ni^{2+} i Pb^{2+} korišćenjem Cell-MG ($C_i[\text{Ni}^{2+}]=6,10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; $C_i[\text{Pb}^{2+}]=6,20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; $m_{\text{ads}}=430 \text{ mg}$; $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH } 7$, $\text{BV}=0,8 \text{ cm}^3$)

		Ni^{2+}			Pb^{2+}			
Q	$\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5	
EBCT	min	3,92	1,96	1,30	3,92	1,96	1,30	
Bohart-Adams model	k_{BA}	$\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$	0,181	0,254	0,241	0,215	0,200	0,215
	q_0	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	80,24	80,409	80,251	84,056	80,992	78,438
	R^2		0,990	0,980	0,960	0,996	0,997	0,993
Jun-Nelson model	k_{YN}	min^{-1}	0,203	1,564	0,983	2,675	1,242	0,889
	θ	min	5,656	5,612	5,654	5,829	5,617	5,440
	R^2		0,990	0,980	0,960	0,996	0,997	0,930
Modifikovani model doza-odziv	a		1,996	1,725	1,534	2,379	2,006	1,846
	q_0	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	89,16	92,435	89,629	91,531	84,517	75,901
	R^2		0,534	0,572	0,641	0,612	0,673	0,740

Tabela 50. Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov i Modifikovani model doza-odziv za adsorpciju Cr(VI) i As(V) korišćenjem Cell-MG ($C_i[\text{Cr(VI)}] = 6,20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_i[\text{As(V)}] = 5,00 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $m_{\text{ads}} = 430 \text{ mg}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6$, $\text{BV} = 0,8 \text{ cm}^3$)

Q		$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	Cr(VI)			As(V)		
			0,5	1	1,5	0,5	1	1,5
EBCT		min	3,92	1,96	1,30	3,92	1,96	1,30
Bohart-Adams model	k_{BA}	$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	5,763	5,958	5,758	4,70	6,463	7,363
	q_0	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	76,68	72,307	66,506	43,802	37,551	31,297
	R^2		0,998	0,996	0,997	0,999	0,998	0,990
Jun-Nelson model	k_{YN}	min^{-1}	3,573	1,847	1,190	2,820	1,939	1,473
	θ	min	5,318	5,015	4,612	3,139	2,691	2,243
	R^2		0,998	0,996	0,997	0,999	0,998	0,990
Modifikovani model doza-odziv	a		2,096	1,963	1,732	2,763	2,510	1,940
	q_0	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	92,33	89,272	91,596	34,533	32,101	30,055
	R^2		0,539	0,554	0,566	0,876	0,876	0,805

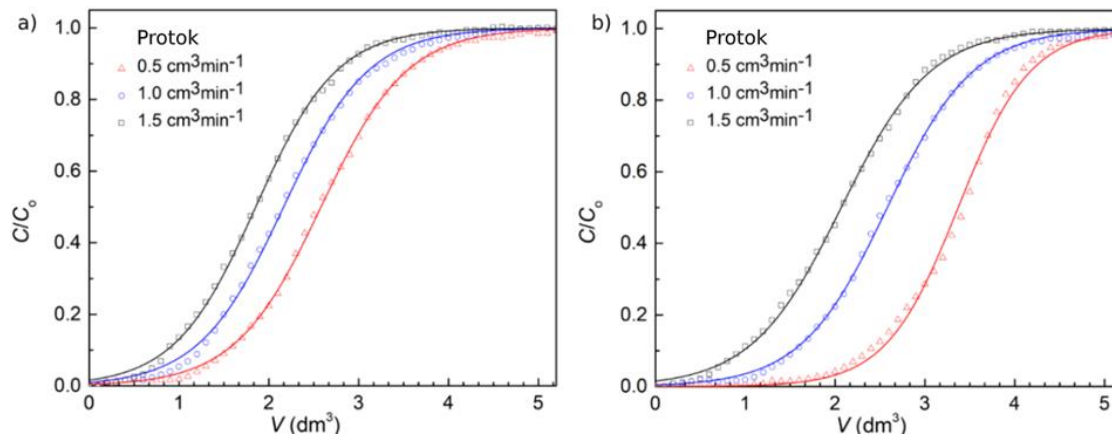
Za ispitivanje kinetike i aspekata prenosa mase dinamičkog uklanjanja Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr(VI) i As(V) korišćen je Klarkov matematički model, a rezultati su prikazani u tabeli 51. Korelacija između predviđenih i eksperimentalnih rezultata ukazuje na visok aplikativni potencijal Cell-MG u realnom sistemu za prečišćavanje vode.

Tabela 51. Rezultati nelinearnog fitovanja eksperimentalnih podataka upotrebom Klarkovog adsorpcionog modela

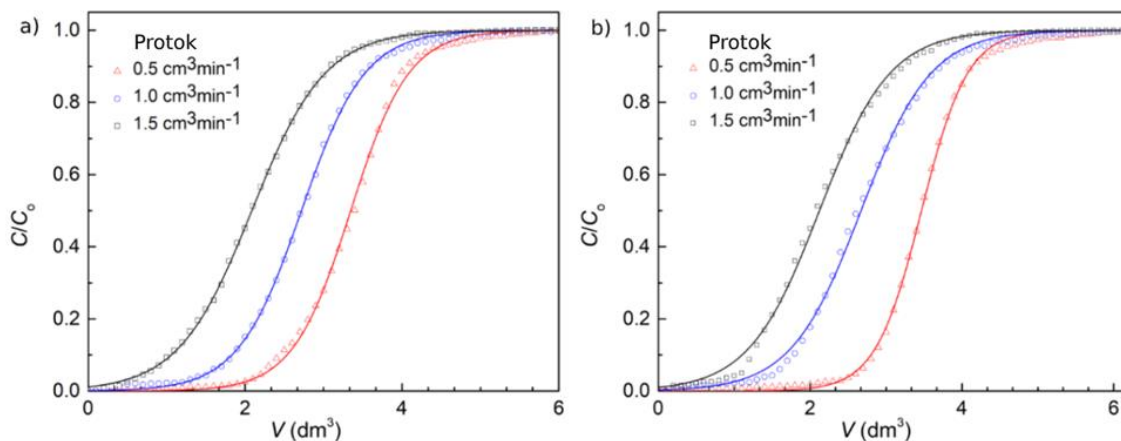
Klarkov model	F $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	A	r (min^{-1})	R^2
Cr(VI)	0,5	664,3	0,372	0,989
Pb^{2+}		762,7	2,167	0,995
Ni^{2+}		535,1	1,472	0,983
As(V)		189,8	2,027	0,999
Cr(VI)	1	178,4	0,245	0,970
Pb^{2+}		64,32	0,991	0,993
Ni^{2+}		39,74	1,016	0,959
As(V)		21,86	1,377	0,999
Cr(VI)	1,5	28,85	0,183	0,995
Pb^{2+}		10,44	0,688	0,985
Ni^{2+}		3,42	0,568	0,914
As(V)		7,449	1,052	0,999

Mogućnosti uklanjanja katjona/oksianjona korišćenjem Cell-EL i Cell-EL-TA membrana procenjene su sprovođenjem testova šaržne adsorpcije, razvojem izoterma i simulacijom krive proboja korišćenjem Bohart-Adamsovog, Jun-Nelsonovog i Klarkovog modela za adsorpciju Ni^{2+} , Pb^{2+} i Cr(VI). Cilj adsorpcione studije u koloni sa fiksnim slojem bio je da se proceni efikasnost adsorbenata Cell-EL i Cell-EL-TA za realnu primenu u

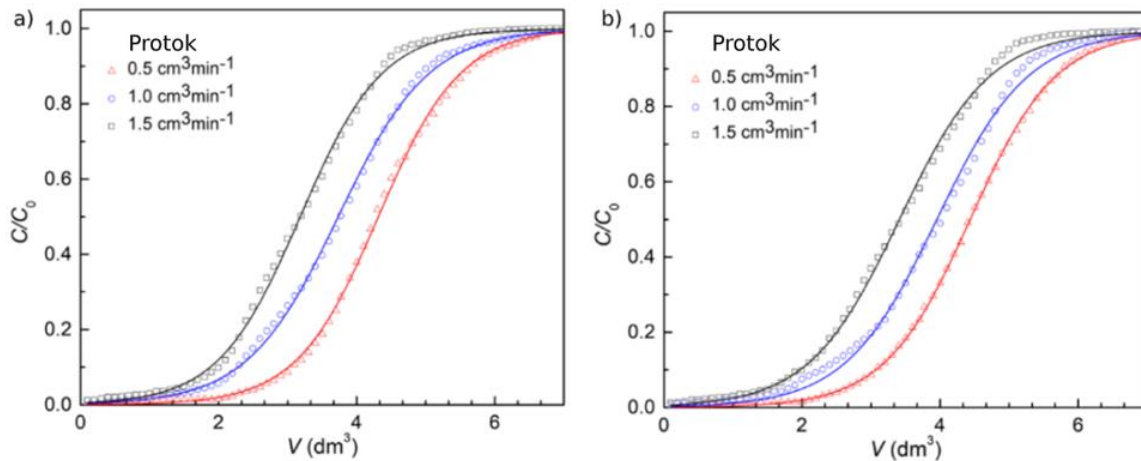
kontinuiranom procesu obrade vode. Performanse kolone opisane su određivanjem krive proboja (slike 47 - 49) čije su karakteristike ključne za dinamički odziv adsorpcije i dizajn procesa adsorpcione kolone sa fiksnim slojem, jer direktno utiču na moguću primenu i ekonomsku isplativost adsorpcionog procesa. Da bi se predvidelo dinamičko ponašanje membrana u koloni, u ovoj disertaciji primenjeni su empirijski modeli: Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov i Klarkov. Podaci dobijeni upotrebom primenjenih modela pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima za sve proučavane parametre procesa, ukazujući na to da su modeli bili pogodni za dizajn kolone sa fiksnim slojem upotrebom Cell-EL i Cell-EL-TA membrana (tabele 52 i 53).



Slika 47. Bohart-Adams krive proboja za adsorpciju Ni^{2+} ($C_i[\text{Ni}^{2+}] = 10,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) korišćenjem (a) Cell-EL (m_{ads} (Cell-EL) = 487,5 mg; pH 6) i (b) Cell-EL-TA (m_{ads} (Cell-EL-TA) = 502,5 mg; pH 7) pri različitim brzinama protoka; $BV = 0,75 \text{ cm}^3$



Slika 48. Bohart-Adams krive proboja za adsorpciju Pb^{2+} ($C_i[\text{Pb}^{2+}] = 11,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) korišćenjem (a) Cell-EL (m_{ads} (Cell-EL) = 487,5 mg; pH 6) i (b) Cell-EL-TA (m_{ads} (Cell-EL-TA) = 502,5 mg; pH 7) pri različitim brzinama protoka; $BV = 0,75 \text{ cm}^3$



Slika 49. Bohart-Adams krive proboja za adsorpciju Cr(VI) ($C_i[\text{Cr(VI)}] = 12,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) korišćenjem a) Cell-EL ($m_{\text{ads}}(\text{Cell-EL}) = 487,5 \text{ mg}$; pH 6) i b) Cell-EL-TA ($m_{\text{ads}}(\text{Cell-EL-TA}) = 502,5 \text{ mg}$; pH 7) pri različitim brzinama protoka; $BV = 0,75 \text{ cm}^3$

Tabela 52. Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov i Klarkov model za adsorpciju Ni^{2+} i Pb^{2+} ($C_i[\text{Ni}^{2+}] = 10,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_i[\text{Pb}^{2+}] = 11,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ korišćenjem Cell-EL ($m_{\text{ads}} = 487,5 \text{ mg}$; pH 6) i Cell-EL-TA ($m_{\text{ads}} = 502,5 \text{ mg}$; pH 7); $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Cell-EL			Ni^{2+}			Pb^{2+}		
model	Q	$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5
	k_{BA}	$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	0,099	0,202	0,316	0,122	0,225	0,292
Bohart-Adams model	q_0	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	53,9	45,2	38,7	73,3	59,5	45,7
	R^2		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	k_{YN}	min^{-1}	2,085	2,120	2,218	2,700	2,747	2,138
Jun-Nelson model	θ	min	2,58	2,16	1,85	3,35	2,72	2,09
	R^2		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	A		26,1	13,6	9,1	931,1	134,4	19,4
Klark model	r	min^{-1}	1,70	1,73	1,81	2,29	2,11	1,54
	R^2		0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999
Cell-EL-TA			Ni^{2+}			Pb^{2+}		
model	Q	$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5
	k_{BA}	$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	0,118	0,199	0,287	0,150	0,197	0,293
Bohart-Adams model	q_0	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	72,6	55,6	44,5	78,2	60,3	47,9
	R^2		0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998
	k_{YN}	min^{-1}	2,483	2,087	2,011	3,293	2,169	2,152
Jun-Nelson model	θ	min	3,37	2,58	2,07	3,47	2,67	2,12
	R^2		0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998
	A		130,8	13,2	5,0	4798,1	45,9	16,5
Klark model	r	min^{-1}	1,92	1,62	1,55	2,73	1,81	1,79
	R^2		0,995	0,999	0,997	0,999	0,999	0,999

Tabela 53. Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov i Klarkov model za adsorpciju Cr(VI) ($C_i[\text{Cr(VI)}] = 12,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) korišćenjem Cell-EL ($m_{\text{ads}} = 487,5 \text{ mg}$; pH 6) i Cell-EL-TA ($m_{\text{ads}} = 502,5 \text{ mg}$; pH 7); $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tip membrane		Cell-EL			Cell-EL-TA			
		Cr(VI)			Cr(VI)			
model	Q	$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5
Bohart-Adams model	k_{BA}	$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	0,070	0,126	0,211	0,067	0,126	0,191
	q_0	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	103,0	89,1	75,9	109,20	97,3	83,9
	R^2		0,999	0,999	0,998	0,999	0,997	0,998
Jun-Nelson model	k_{YN}	min^{-1}	1,685	1,517	1,686	1,609	1,511	1,526
	θ	min	4,31	3,73	3,18	4,44	3,95	3,41
	R^2		0,999	0,999	0,998	0,999	0,997	0,998
Klark model	A		231,2	56,5	44,95	192,5	71,3	37,5
	r	min^{-1}	1,45	1,29	1,45	1,37	1,29	1,31
	R^2		0,999	0,997	0,998	0,998	0,994	0,996

Najbolje uklanjanje u svim slučajevima za adsorpciju Ni^{2+} , Pb^{2+} i Cr(VI) dobijeno je korišćenjem Bohart-Adamsovog modela (tabele 52 i 53; slike 47-49), a predstavljeni rezultati pokazali su primetan adsorpcioni učinak Cell-EL i Cell-EL-TA u sistemu kolone sa fiksnim slojem. Povećanje protoka uzrokuje smanjenje vremena proboja i kapaciteta adsorbenta. Veliki protok vode dovodi do smanjenja spoljne difuzione otpornosti i time do brzog zasićenja lako dostupnih mesta adsorpcije sa delimičnim postizanjem adsorpcione ravnoteže u sistemu pora. Kratko vreme kontakta- *EBCT* se manifestuje u brzom transportu mase u pravcu ose kolone, a samim tim kao posledica se javlja brže postizanje tačke proboja. Suprotno tome, duže vreme kontakta obezbeđuje uslov za postizanje adsorpcione ravnoteže, tj. površinskih i unutarčestičnih difuzionih procesa unutar pora. Veća brzina protoka utiče na slabiji transport mase kroz pore i samim tim na manje zasićenje površine unutar adsorbenta, što se odražava kroz manji adsorpcioni kapacitet. Operativno prihvatljivo vreme *EBCT* za industrijsku primenu kreće se u rasponu od 5 do 15 minuta, a u ovoj studiji je bilo moguće primeniti kraće vreme, tj. *EBCT*=9; 4,5 i 3 minuta za protoke $Q=0,5, 1,0$ i $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ kao rezultat praktičnog ograničenja zbog svojstava membrana. Promena operativnih uslova obezbedila je nešto niži opseg adsorpcionih kapaciteta (tabele 52 i 53) u odnosu na vrednosti dobijene u šaržnom sistemu. Dobijeni rezultati potvrdili su izuzetnu primenljivost Cell-EL i Cell-EL-TA membrana, čak i pri velikoj brzini punjenja ulaznom vodom, a dodatna potvrda bi bila obezbeđena pri modelovanju u punom obimu (eng. full scale modeling).

4.7 Uklanjanje toksičnih jona iz otpadnih voda adsorbentima na bazi celuloze

Zagađene industrijske rudničke vode često sadrže teške metale i neke anjone različitih koncentracija. Kao posledica tako složenog okruženja u kojem postoji veoma značajna kompeticija između jona, veliki je izazov razviti adsorbent efikasan u isto vreme, kako za uklanjanje katjona, tako i za uklanjanje anjona.

Procena učinka hibridnog adsorbenta Cell-MG u uklanjanju katjona i anjona iz realnog uzorka vode izvršena je korišćenjem model vode sa dodatkom izabranih zagađujućih supstanci kao konkurentnih jona, koncentracija koje se mogu naći u rudničkoj otpadnoj vodi (pH vrednost rastvora je podešena na ~6,5)

Tabela 54. Uklanjanje katjona/anjona korišćenjem Cell-MG hibridnog adsorbenta iz model vode

Jon	Voda pre tretmana		Voda nakon tretmana	
	mg·dm ⁻³	mg·dm ⁻³	mg·dm ⁻³	Uklanjanje %
Pb ²⁺	3,2	1,7		46,8
Cu ²⁺	120,4	89,6		25,6
Ca ²⁺	320,3	245,9		23,2
Mn ²⁺	15,1	11,7		22,5
Cd ²⁺	5,2	3,2		38,5
Ni ²⁺	20,4	11,0		46,1
Zn ²⁺	25,3	19,9		21,3
Cr(VI)	0,04	0		100,0
As(V)	16,3	8,6		47,2
SO ₄ ²⁻	4687,0	4049,6		13,6
Cl ⁻	116,7	114,1		2,2

Industrijske otpadne vode često sadrže velike količine lakih metala koji u velikoj meri ometaju adsorpciju ciljanog teškog metala. Prema tome, proces adsorpcije ne zavisi samo od površinskih svojstava adsorbenta, fizičko-hemijskih karakteristika rastvora kao što su pH i temperatura, već i od količine drugih prisutnih jona i njihovih koncentracija. Pored navedenog, treba uzeti u obzir veličinu jonskog i jonskog hidratisanog radijusa, kao i elektronegativnost, koji imaju veliki uticaj na kompeticiju između jona metala i dovode do smanjenja procenta uklanjanja ciljanih metala.

U ovoj disertaciji efekat interferirajućih anjona pokazuje značajan uticaj na smanjenje efikasnosti u pogledu uklanjanja svih prisutnih jona. Dobijeni rezultati (tabela 54) ukazuju na opštu primenljivost Cell-MG u procesu prečišćavanja otpadnih voda sa visokom koncentracijom zagađujućih supstanci.

Da bi se dokazala vrednost dobijenih membrana, Cell-EL i Cell-EL-TA, testirane su u šaržnom sistemu korišćenjem rudničke model vode. Razmatranje primenljivosti adsorbenta, posebno u slučaju korišćenja složenog matriksa kao što je otpadna voda uz kompeticiju jon/molekul sa različitim svojstvima, utiče na oba procesa. Dobijeni rezultati predstavljeni u tabeli 55, pokazali su potencijal adsorbenata za prečišćavanje realnih otpadnih voda. Očigledno je da postoji kompeticija među svim prisutnim jonima. Procena performansi adsorbenata (Cell-EL i Cell-EL-TA) pokazala je da dobijene membrane nemaju visoku selektivnost, ali da poseduju visoku efikasnost u uklanjanju katjona i oksianjona iz otpadnih voda. Tako su dobijeni rezultati na laboratorijskom nivou potvrdili potencijalnu primenljivost obe membrane u realnom sistemu za prečišćavanje vode. Upotreba membrane sa ugrađenom taninskom kiselinom obezbeđuje materijalu veći afinitet za katjone i oksianjone pri višem pH, što je prikladno za tretman realne vode. Predstavljeni rezultati podržavaju koncept održivog razvoja kao zahtev modernog tehnološkog napretka.

Tabela 55. Uklanjanje katjona/anjona korišćenjem Cell-EL i Cell-EL-TA adsorbenata iz model vode

Model otpadna voda anjoni/katjoni	pre tretmana C_i (mg·dm ⁻³)	nakon tretmana		Uklanjanje (%)	
		C_f (mg·dm ⁻³)		Cell-EL	Cell-EL-TA
Cu ²⁺	149,5	107,5	103,6	28,1	30,7
Ca ²⁺	443,3	304,6	298,3	31,3	32,7
Cd ²⁺	3,2	2,2	2,1	31,2	34,4
Mg ²⁺	127,4	115,8	111,8	9,1	12,2
Mn ²⁺	8,4	6,9	6,8	17,6	19,0
Ni ²⁺	31,8	19,7	17,5	38,1	44,9
Pb ²⁺	2,9	1,5	1,4	48,3	51,7
Zn ²⁺	17,7	14,1	13,4	20,3	24,3
Cr(VI)	0,05	/	/	100,0	100,0
As(V)	9,6	6,1	6,1	36,4	36,4
Cl ⁻	67,4	66,0	65,3	2,1	3,1
SO ₄ ²⁻	2398,7	2127,7	2124,1	11,3	11,4

4.8 Komparativna analiza adsorbenata na bazi modifikovane celuloze i sličnih adsorbenata

Kapaciteti adsorpcije Pb²⁺ jona ostvareni korišćenjem adsorbenata na bazi celuloze pokazuju poboljšanje rezultata sa 10,2 mg·g⁻¹ za nemodifikovanu celulozu (CNF-OH)²³⁰, 20-40 mg·g⁻¹ za makro i mikro celulozu², 44,6 mg·g⁻¹ za celulozna mikrovlakna²³¹, dostižući 70,5 mg·g⁻¹ za celuloza acetat/polikaprolakton ojačanu nanostrukturnu membranu²³², pa sve do 98 mg·g⁻¹ za kalemljeni kopolimer celuloze²³³. Navedeni rezultati dobijeni su sa relativno visokim inicijalnim koncentracijama olovo jona, uglavnom u rasponu od 100 do 300 mg·dm⁻³. Makro i mikro celuloza sa natrijum maleatnim grupama sintetisane su reakcijom celuloze sa anhidridom maleinske kiseline uz izmenu protona natrijumom. Kinetički rezultati hemisorpcije jona olova ukazali su na model difuzije unutar čestica i reakciju pseudo-drugog reda. Hemisorpcija je dobro objašnjena Frojndlihovim izotermnim modelom prikazujući višeslojnu hemisorpciju, heterogenu površinu i interakciju između hemisorbovanih molekula. Sposobnost hemisorpcije poboljšana je smanjenjem dimenzija celuloznih fibrila. Efikasnost je zavisila od prirode metalnih jona, što je diktirano stabilnošću geometrije rezultujućeg kompleksa². Polioksietilen sorbitan mono/oleat etil celulozna (PSM/EC) mikrovlakna pripremljena su elektrospining tehnikom i okarakterisana BET i SEM analizama. Fenomen adsorpcione kinetike dobro je opisan duplim eksponencijalnim modelom. Za analizu ravnotežnih podataka među izotermnim modelima, najbolje rezultate je dao Liou izotermni model²³¹. Nanostrukturna membrana celuloznog acetata (CA) sa različitim opterećenjem polikaprolaktona (PCL) (0%; 10%; 20% i 30%) proizvedena je postupkom elektrospinoavanja i korišćena za uklanjanje olovo jona. Rezultati su pokazali da je ugradnjom PCL u CA proizveden finiji prečnik vlakana što je membrani obezbedilo veću površinu, a samim tim i povećanje mesta adsorpcije²³². Funkcionalni kopolimeri pripremljeni su polimerizacijom kalemljenjem (eng. graft polymerization) celuloze ekstrahovane iz poljoprivrednih ostataka pirinčane ljuske tako da predstavljaju klasu visoko efikasnih, ekološki prihvatljivih i biorazgradivih adsorbenata za prečišćavanje vode. Funkcionalizovani kalemljeni kopolimeri celuloze sa N-izopropil-aril

amidom (NIPAM) i ko-momernom akrilnom kiselinom (AAc) sintetisani su kalemljenjem slobodnih radikala. Sorpcija jona olova je najbolje uklopljena u kinetički model pseudo-drugog reda i Lengmirov model adsorpcione izoterme²³³. Korišćenjem Cell-MG hibrid membrane maksimalna vrednost adsorpcionog kapaciteta dobijena primenom Lengmirovog modela dostigla je vrednost od 100,7 mg·g⁻¹ koja je viša od vrednosti ostvarenih primenom sličnih materijala na bazi celuloze.

Dietilentriamin-bakterijska celuloza (EABC) sintetisana je reakcijom mercerizovane bakterijske celuloze sa epihlorohidrinom i 8% alkalnim rastvorom, nakon čega je obrađena BC potopljena u smešu sa dietilentriaminom uz dodavanje natrijum bikarbonata kao katalizatora. Ostvareni kapacitet iznosio je 31,41 mg·g⁻¹. Rezultati pokazuju da bi brzina adsorpcije mogla biti dobro prilagođena modelu pseudo-drugog reda, a izoterma opisana Lengmirovim modelom²³⁴. Upotrebom tanin/celuloznih mikrosfera (T/C) pripremljenih laganom homogenom reakcijom u emulziji voda/ulje ostvaren je kapacitet u uklanjanju Pb²⁺ jona iz vodenih rastvora od 23,75 mg·g⁻¹²³⁵. Li i saradnici sintetisali su adsorbent reakcijom lignina sa epihlorohidrinom pri čemu je dobijen epoksi lignin, a zatim naknadnim kalemljenjem amino grupe upotrebom dietilentriamina²³⁶. Površinska morfologija adsorbenta okarakterisana kao slojevita, porozna struktura dokazana je SEM analizom. Upotrebom navedenog adsorbenta kapacitet u uklanjanju jona olova iznosio je 55,3 mg·g⁻¹. Analizom rezultata objavljenih u literaturi jasno je da su svi navedeni slični adsorbenti pokazali slabiji potencijal za uklanjanje Pb²⁺ jona u odnosu na Cell-EL i Cell-EL-TA membrane čijom upotrebom su ostvareni kapaciteti od 99,9 i 115,8 mg·g⁻¹.

Kada je adsorpcija Ni²⁺ jona u pitanju dobijeni adsorpcioni kapacitet iznosio je 11,2 mg·g⁻¹ korišćenjem nemodifikovane celuloze²³⁰. Maksimalni adsorpcioni kapacitet od 18,44 mg·g⁻¹ ostvaren je primenom β-ciklodekstrin-celuloza/hemiceluloza hidrogela sa vrlo visokom početnom koncentracijom od 500 mg·dm⁻³, dok je konstantna brzine adsorpcije PSO, k₂, bila relativno niska (0,26·10⁻² g·mg⁻¹·min⁻¹)²³⁷. Upotrebom kalemljenog kopolimera celuloze ostvaren je adsorpcioni kapacitet od 74,5 mg·g⁻¹ (pri početnoj koncentraciji od 100 mg·dm⁻³) i konstanta brzine adsorpcije PSO 9,64·10⁻³ g·mg⁻¹·min⁻¹²³³. Primenom Cell-MG hibrid membrane ostvaren je kapacitet od 88,2 mg·g⁻¹, što jasno pokazuje da adsorbent dobijen u ovoj disertaciji ima unapređena adsorpciona svojstva i da je efikasniji u uklanjanju nikla čak i pri znatno nižoj početnoj koncentraciji Ni²⁺ jona u odnosu na slične materijale.

Jeftini nanokompozit lignoceluloza/monmorilonit (LNC/MMT) ispitan je kao adsorbent u šaržnom sistemu za adsorpciju/desorpciju Ni²⁺ jona. Rezultati su pokazali da je maksimalni adsorpcioni kapacitet za nikel jone dostigao 94,86 mg·g⁻¹ pri početnoj koncentraciji Ni²⁺ od 0,0032 mol·dm⁻³, pH rastvora 6,8, temperaturi adsorpcije 70 °C i vremenu adsorpcije od 40 minuta. Prikazani model adsorpcione kinetike pokazao je dobro slaganje eksperimentalnih podataka i kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Lengmirova jednačina izoterme najviše je odgovarala eksperimentalnim podacima²³⁸. Primenom nanokompozita LNC/MMT ostvarena je viša vrednost kapaciteta i time efikasnije uklanjanje u odnosu na dobijene Cell-EL i Cell-EL-TA membrane (53,9 i 63,5 mg·g⁻¹, redom).

Vrednosti kapaciteta pri uklanjanju Cr(VI) varirale su od 18,13 mg·g⁻¹ za regenerisanu celuloznu membranu sa početnom koncentracijom oksianjona od 100 mg·dm⁻³²³⁹, 33,1 mg·g⁻¹ za ljusku kikirikija²⁴⁰ i 42,44 mg·g⁻¹ za makadamija orah u prahu sa početnom koncentracijom 25, odnosno 100 mg·dm⁻³²⁴¹. Visoke vrednosti adsorpcionog kapaciteta (171,5 mg·g⁻¹) za uklanjanje Cr(VI) dobijene su upotrebom magnetno-celuloznog nanokompozita²⁴². Regenerisana celulozna membrana (RCM) uspešno je proizvedena putem sistema za rastvaranje - 7 mas.% NaOH/12 mas.% urea. Ekstrakcija celuloze iz recikliranih novina izvršena je nakon obrade alkalijama i sa NaClO₂. Proces adsorpcije i kinetika adsorpcije najbolje opisuju Lengmirov model, odnosno kinetički model pseudo-prvog reda. Membrana je okarakterisana FTIR, XRD, SEM i EDAX tehnikama²³⁹. Adsorpcija Cr(VI) iz vodenih

rastvora na ljusci kikirikija modifikovanoj formaldehidom i Fe (PeH-FFe) snažno je zavisila od pH, a najveći kapacitet ostvaren je pri pH 2. Adsorpciona ravnoteža u ovom slučaju je postignuta jako brzo, tj. za 15 minuta²⁴⁰. Amino funkcionalizovani magnetno-celulozni kompozit pripremljen je postupkom koji je izveden u više koraka: 1) sinteza magnetnih silika nanočestica primenom metode koprecipitacije praćene hidrolizom natrijum silikata; 2) oblaganje celuloze kroz regeneraciju celuloze sa vodenim rastvaračem (7 mas.% NaOH/12 mas.% urea); 3) kalemljenjem glicidil metakrilata uz polimerizaciju iniciranu cerijumom; 4) reakcijom otvaranja prstena epoksi grupa sa etilendiaminom da bi se dobile amino grupe. Upotrebom ovog adsorbenta postignuta je velika brzina reakcije, a adsorpciona ravnoteža dostignuta je u roku od 10 minuta²⁴². Takođe, korišćenjem Cell-MG hibridne membrane ostvaren je značajan adsorpcioni kapacitet uklanjanja Cr(VI) (95,8 mg·g⁻¹) u poređenju sa navedenim materijalima, izuzev u slučaju spomenutog magnetno-celuloznog nanokompozita.

Celulozni prah je kalemljen vinil monomerom- glicidil metakrilatom, korišćenjem cerijum amonijum nitrata kao inicijatora, daljom derivatizacijom sa β -CD i kvaternarnim amonijum grupama, kako bi se dobio adsorbent Cell-g-GMA-D-Glu. Epoksi celuloza je napravljena od Cell-g-GMA i Cell-hydro-g-GMA. Maksimalni kapacitet adsorpcije Cr(VI) bio je 61,05 mg·g⁻¹²⁴³. Nanokompozit na bazi tanina (eng. black wattle tannin) i nanoceluloze dobijen je na sledeći način: prvo je nanokristalna celuloza oksidovana natrijum-perjodatom da bi se dobila dialdehidna nanoceluloza (DANC), zatim je tanin kovalentno imobilisan na DANC, koji je korišćen kao matrica i kao umreživač, čime je dobijen kompozit tanin-nanoceluloza (TNCC), kojim je ostvareni kapacitet u uklanjanju Cr(VI) dostigao 104,592 mg·g⁻¹²⁴⁴. Dobijena vrednost kapaciteta u ovom slučaju premašuje onu ostvarenu primenom Cell-EL (97,8 mg·g⁻¹), dok je niža u odnosu na kapacitet Cell-EL-TA (127,5 mg·g⁻¹). Biomasa (eng. massau stone) hemijski je modifikovana epihlorohidrinom i dietilentriaminom za dobijanje adsorbenta CMMC, koji je uspešno primenjen za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora sa kapacitetom od 87,32 mg·g⁻¹²⁴⁵.

Mikroporozni adsorbent, umreženi celulozni acetat impregniran sa Fe₂O₃ česticama sintetisan je metodom precipitacije. Maksimalni ostvareni adsorpcioni kapacitet pri uklanjanju As(V) jona korišćenjem ovog adsorbenta iznosio je 5,45 mg·g⁻¹. Zabeležen je optimalni procenat adsorpcije od 65% sa početnom koncentracijom oksianjona As(V) od 10 mg·dm⁻³ u pH opsegu od 5,0, primenom 1 mg adsorbenta impregniranog sa 20 mas.% Fe₂O₃, 4 h²⁴⁶. Celulozni nanofibrili (CNF) funkcionalizovani uvođenjem trimetilamonijum hlorida primenjeni su za uklanjanje As(V) jona iz vodenih rastvora, pri čemu je postignuti kapacitet iznosio 25,5 mg·g⁻¹. Adsorpciona ravnoteža ostvarena je za 2 h, a kinetički podaci su adekvatno opisani modelom pseudo-drugog reda. U ovom slučaju, istražena je i kompetitivna adsorpcija između As(V) jona i anjona NO₂⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻, a rezultati su pokazali zanemarljiv uticaj na uklanjanje As(V). Međutim, dokazano je da prisustvo PO₄³⁻ jona blago smanjuje adsorpciju As(V)²⁴⁷. Cell-MG hibrid membrana pokazala se znatno efikasnijom u uklanjanju As(V) jona u odnosu na navedene adsorbente.

5. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji ispitan je uticaj hemijskih modifikacija materijala baziranih na celulozi na unapređenje adsorpcionih svojstava dobijenih membrana, čija je efikasnost testirana u procesima uklanjanja toksičnih jona (olova, nikla, hroma(VI) i As(V)), u šaržnom i protočnom sistemu, iz vodenih rastvora. Sintetisana su dva tipa membrana:

1) Cell-MG hibrid membrana - magnetit (MG) modifikovana celulozna membrana od amino/anhidridno funkcionalizovanog otpadnog celuloznog vlakna (Cell-NH₂ i Cell-DTPA) i amino modifikovane dijatomejske zemlje (D-APTES).

2) Cell-EL i Cell-EL-TA membrane - od amino/epoksi funkcionalizovanih celuloznih vlakana (Cell-DETA i Cell-Glymo), sa ligninom modifikovanim epihlorohidrinom (EL) i taninskom kiselinom, kao dodatnim umreživačem.

Na osnovu analize ostvarenih rezultata, kojima su potvrđene polazne hipoteze iz ove disertacije, izvedeni su sledeći zaključci:

- Predtretmanom celuloznih vlakana uklonjene su nečistoće, povećala se poroznost vlakana i dobio veći broj dostupnih površinskih funkcionalnih grupa, uglavnom hidroksilnih,
- funkcionalizacijom celuloznih vlakana i dijatomejske zemlje sa (3-aminopropil)trietoksisilanom (APTES) kao površinskim modifikatorom/kupljućim agensom i naknadnom modifikacijom celuloze sa dianhidridom dietilentriamin-penta sirćetne kiseline dobijen je unapređeni, reaktivni amino/anhidridni sistem pogodan za taloženje čestica magnetita,
- postupkom optimizacije postignut je odgovarajući sadržaj karboksilnih grupa i kapacitet uklanjanja nikla, ali su postignute i zadovoljavajuća poroznost membrane, mehanička i dimenziona stabilnost, što je od velikog značaja za njenu primenu u protočnom sistemu (visoki fluks),
- poboljšanje metode za taloženje magnetita u odnosu na jednostepeni proces postignuto je dodavanjem rastvora FeSO₄·7H₂O u tri koraka, što je obezbedilo uniformni depozit magnetita, a dobijen je hibridni adsorbent kojim je moguće postići visoku vrednost adsorpcionog kapaciteta pri uklanjanju toksičnih jona,
- razvijena je metoda za dobijanje visoko funkcionalizovanih poroznih vlakana u formi membrane,
- promene sadržaja amino i karboksilnih grupa tokom transformacija jasno odražavaju uspešnost modifikacije celuloznih vlakana. Grananjem bočne grupe, primenom DTPA, uvedena je karboksilna grupa visokog afiniteta prema katjonima, što je zajedno sa rezidualnom amino grupom obezbedilo efikasna inicijalna koordinaciona mesta jona gvožđa i naknadnu kristalizaciju magnetita,
- eksperimentalno određene vrednosti za poroznost i vrednosti za poroznost dobijene analizom slike upotrebom softvera (Image ProPlus 6.0 software) pokazale su dobru podudarnost rezultata,
- za proizvodnju Cell-EL i Cell-EL-TA membrana razvijene su dve optimizovane metode, bazirane na reaktivnosti između amino i epoksi grupa celuloznih vlakana (Cell) i lignina modifikovanog epihlorohidrinom (EL). Taninska kiselina korišćena je kao dodatni umreživač,
- priprema Cell-EL i Cell-EL-TA membrana prema optimizovanim metodama, sprovedena je uz odgovarajući molarni odnos funkcionalnih grupa koje su dizajnirane tako da su obezbedile da su brojne zaostale funkcionalne grupe efikasne u uklanjanju zagađujućih supstanci,

- generalno, predstavljeni rezultati ističu značaj postupka optimizacije primenjenog za postizanje željenih performansi materijala pri najmanjem broju izvedenih eksperimenata,
- korišćenje taninske kiseline kao umreživača pri dobijanju membrana doprinelo je integritetu materijala i poboljšalo performanse adsorpcije membrane Cell-EL-TA,
- na osnovu promene vrednosti sadržaja amino grupa i EEW broja izvršena je kvantitativna procena uspešnosti funkcionalizacije vlakana, a rezultati su ukazali na značaj reaktivnosti sistema u formiranju strukture materijala, površinskih funkcionalnih grupa i poroznosti,
- rezultati određivanja poroznosti i veličine pora membrana (do desetinu μm) ukazuju da su membrane sposobne da izdrže visoke vrednosti vodenog fluksa,
- FTIR i Raman analizom praćeno je uvođenje funkcionalnih grupa na površinu, odnosno potvrđena je uspešnost modifikacije materijala,
- morfologija površine hibridnog adsorbenta praćena skenirajućom elektronskom mikroskopijom ostala je slična Cell vlaknima, što je potvrdilo da je taloženje magnetita na celuloznom matriksu bilo ravnomerno i da nije uticalo na površinsku morfologiju celuloze,
- SEM analiza dokaz je uspešne modifikacije i proizvodnje membrana (Cell-EL i Cell-EL-TA) uz formiranje velikog broja veza između vlakana.

U drugom delu disertacije ispitano je uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora i zaključeno je sledeće:

- Prema rezultatima sveobuhvatne studije o pH zavisnoj adsorpciji katjona i anjona odabrana je optimalna pH vrednost za rastvore katjona i oksianjona koja je obezbedila postizanje visokog kapaciteta, uz stabilnost adsorbenta i korišćenje širokog spektra realnih voda bez prethodnog podešavanja ulazne pH vrednosti,
- Cell-MG hibridna membrana pokazala je visok adsorpcioni kapacitet (q_m), dobijen primenom Lengmirovog modela u uklanjanju nikla, olova, hroma(VI) i arsena(V) koji je iznosio 88,2; 100,7; 95,8 i 78,2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, redom,
- Cell-EL, odnosno Cell-EL-TA membrana takođe se pokazala vrlo uspešnim adsorbentom sa ostvarenim kapacitetima od 53,9; 99,9; 97,8 i 63,5; 115,8; 127,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ za nikel, olovo i hrom(VI), redom,
- termodinamički adsorpcioni parametri za Cell-MG hibrid, Cell-EL i Cell-EL-TA membrane ukazali su na spontane i endotermne procese,
- kinetika adsorpcije najbolje je opisana modelom pseudo-drugog reda, dok su rezultati ostvareni primenom Veber-Morisovog modela ukazali da unutarčestična difuzija kontroliše ukupnu brzinu procesa adsorpcije,
- optimizacija regeneracije membrana u odnosu na parametre desorpcije kao što su tip regeneratora, koncentracija i vreme rada doprinela je unapređenju efikasnosti procesa regeneracije,
- osim moguće višestruke upotrebe membrana u adsorpciono-desorpcionim ciklusima, primenjen je uspešan tretman otpadne vode iz adsorpciono/desorpcionih ciklusa metodom precipitacije, čime je takva voda dostigla fizičko-hemijska svojstva koja su u skladu sa propisanom nacionalnom regulativom,
- razvojem efikasne tehnologije regeneracije dobijen je adsorbent visokih kapaciteta primenjiv u procesima prečišćavanja voda,
- rezultati TCLP testa kao glavni kriterijumi za moguću primenu membrane (Cell-EL i Cell-EL-TA) u uklanjanju toksičnih zagađujućih supstanci, dokazali su na osnovu utvrđenog sadržaja metala u membranama, da se istrošeni adsorbent može sigurno

odložiti kao ekološki prihvatljiv materijal. TCLP testom ispitano je i potencijalno ispiranje filtracione pogače (proizvedeni teško rastvorljiv talog nakon tretmana efluenta precipitacijom) koja se eventualno odlaže na deponiju. Dobijeni rezultati TCLP testa potvrdili su ekološku sigurnost ispitanog taloga. Na ovaj način, razvijen je ceo proces uklanjanja toksičnih zagađujućih supstanci bez ikakvog dodatnog zagađenja,

- određivanje broja jona koji stupaju u interakciju sa jednim Fe_3O_4 receptorskim mestom ($-\text{FeOH}$) pružilo je dragoceno znanje dopunjući zaključivanje o fenomenima formiranja kompleksa, dobijenih iz izotermne adsorpcione studije. Za adsorpciju $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ na Fe_3O_4 modifikovanu hibridnu Cell membranu, potvrđeno je da glavni mehanizam predstavlja interakciju dva jona po jednom aktivnom $-\text{FeOH}$ mestu, što je u skladu sa formiranjem monodentantnih mononuklearnih kompleksa. Suprotno je utvrđeno za katjone (Ni^{2+} i Pb^{2+}) i za $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$ oksianjone gde dolazi do formiranja bidentatnih kompleksa,
- ispitano je kapacitet uklanjanja četiri boje zajedno sa teorijom funkcionala gustine i proračunima molekuskog elektrostatičkog potencijala i polja molekulkih interakcija, kako bi se opisala veza između performansi adsorpcije i doprinosa nespecifičnih i specifičnih adsorbat/adsorbent (Cell-MG hibrid membrana) interakcija. Uspostavljanje jačih intermolekulskih veza sa površinom adsorbenta, naznačeno molekulkim elektrostatičkim potencijalom i poljima molekulkih interakcija koreliše sa višim q_m vrednostima, pa elektrostatičke interakcije i vodonične veze između boja i površinskih funkcionalnih grupa određuju adsorpcioni mehanizam, kao i kapacitet,
- usled složenosti strukture proučavanih membrana primenjene su eksperimentalna i teorijska studija. Izračunate su entalpije veze na PM7 semiempirijskom nivou, zajedno sa dipolnim momentom i energetsom razlikom između HOMO i LUMO orbitala, čime je omogućen uvid u način vezivanja jona Pb^{2+} , Ni^{2+} i HCrO_4^- za Cell-EL i Cell-EL-TA membrane.
- adsorpciona studija u protočnom sistemu sprovedena je da bi se razmotrila moguća primena Cell-MG, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana u kontinuiranim procesima prečišćavanja voda. Performanse kolone opisane su određivanjem krive proboja čije su karakteristike bile ključne za dinamički odziv adsorpcije i dizajn procesa u adsorpcionoj koloni sa fiksnim slojem, jer direktno utiču na moguću primenu i ekonomsku isplativost adsorpcionog procesa,
- za predviđanje dinamičkog ponašanja membrana (Cell-MG hibrid, Cell-EL i Cell-EL-TA) u koloni, primenjeni su Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov, Klarkov i Modifikovani model doza-odziv. Podaci dobijeni upotrebom primenjenih modela pokazali su dobru korelaciju sa eksperimentalnim rezultatima za sve proučavane parametre procesa, ukazujući na to da su modeli bili pogodni za dizajn kolone sa fiksnim slojem,
- predstavljeni rezultati dokazali su značajan adsorpcioni učinak membrana u protočnom sistemu sa mogućnošću primene u prečišćavanju voda,
- korišćenjem model rudničke otpadne vode izvršena je procena performansi adsorbenata koja je pokazala da dobijene membrane nemaju visoku selektivnost, ali da poseduju visoku efikasnost koja se ogleda u postignutim visokim vrednostima adsorpcionih kapaciteta pri uklanjanju katjona i oksianjona iz otpadnih voda,
- dobijeni rezultati na laboratorijskom nivou potvrdili su potencijalnu primenljivost Cell-MG hibrid, Cell-EL i Cell-EL-TA membrana u procesu prečišćavanja otpadnih voda sa visokom koncentracijom zagađujućih supstanci (katjona i anjona),
- poređenjem efikasnosti procesa adsorpcije i maksimalnih adsorpcionih kapaciteta upotrebom adsorbenata na bazi modifikovane celuloze sa rezultatima objavljenim u literaturi, pokazano je da dobijene membrane imaju unapređenu sposobnost adsorpcije.

LITERATURA

1. K. Pramanik, P. Sarkar, D. Bhattacharyay, *Int. J. Biol. Macromol.* **122** (2019) 185–194 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.065>)
2. G. J. Vadakkekara, S. Thomas, C. P. R. Nair, *Int. J. Biol. Macromol.* **129** (2019) 293–304 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.037>)
3. M. Ahmaruzzaman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **166** (2011) 36–59 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005>)
4. N. A. Fakhre, B. M. Ibrahim, *J. Hazard. Mater.* **343** (2018) 324–331 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.043>)
5. P. N. Dave, L. V. Chopda, *J. Nanotechnol.* **2014** (2014) (<http://dx.doi.org/10.1155/2014/398569>)
6. A. C. C. Arantes, C. das G. Almeida, L. C. L. Dauzacker, M. L. Bianchi, D. F. Wood, T. G. Williams, W. J. Orts, G. H. D. Tonoli, *Carbohydr. Polym.* **163** (2017) 101–107 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.007>)
7. A. E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucherova, S. Agarwal, A. G. Tkachev, V. K. Gupta, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **148** (2018) 702–712 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>)
8. M. D’Halluin, J. Rull-Barrull, G. Bretel, C. Labrugère, E. Le Grogneq, F. X. Felpin, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5** (2017) 1965–1973 (<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02768>)
9. N. I. Tkacheva, S. V. Morozov, I. A. Grigor’ev, D. M. Mognonov, N. A. Kolchanov, *Polym. Sci. Ser. B* **55** (2013) 409–429 (<http://dx.doi.org/10.1134/s1560090413070063>)
10. E. D. Han, C. W. Park, S. H. Lee, B. H. Kim, Y. H. Seo, *Cellulose* **27** (2020) 2685–2694 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-019-02928-6>)
11. X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang, H. Liu, *Chem. Eng. J.* **241** (2014) 175–183 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.051>)
12. M. Nouri, A. Marjani, *Cellulose* **26** (2019) 7995–8006 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-019-02639-y>)
13. J. Azimvand, K. Didehban, S. Mirshokraie, *Adsorpt. Sci. Technol.* **36** (2018) 1422–1440 (<http://dx.doi.org/10.1177/0263617418777836>)
14. A. Naseer, A. Jamshaid, A. Hamid, N. Muhammad, M. Ghauri, J. Iqbal, S. Rafiq, S. Khuram, N. S. Shah, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie* **233** (2019) 315–345 (<http://dx.doi.org/10.1515/zpch-2018-1209>)
15. H. Ali, E. Khan, *Toxicol. Environ. Chem.* **100** (2018) 6–19 (<http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2017.1413652>)
16. J. H. Duffus, *Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 793–807 (<http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050793>)
17. A. Selvi, A. Rajasekar, J. Theerthagiri, A. Ananthaselvam, K. Sathishkumar, J. Madhavan, P. K. S. M. Rahman, *Front. Environ. Sci.* **7** (2019) (<http://dx.doi.org/10.3389/fenvs.2019.00066>)
18. E. K. Silbergeld, *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* **533** (2003) 121–133 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.07.010>)
19. E. K. Silbergeld, M. Waalkes, J. M. Rice, *Am. J. Ind. Med.* **38** (2000) 316–323 ([http://dx.doi.org/10.1002/1097-0274\(200009\)38:3<316::AID-AJIM11>3.0.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/1097-0274(200009)38:3<316::AID-AJIM11>3.0.CO;2-P))
20. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, (2014) 1–30 (<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>)
21. S. Hussain, Z. Rengel, M. Qaswar, M. Amir, M. Zafar-ul-Hye, *Arsenic and Heavy Metal (Cadmium, Lead, Mercury and Nickel) Contamination in Plant-Based Foods*, 2019 (http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-03344-6_20)

22. R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. P. Singh, S. M. Prasad, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **112** (2015) 247–270 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>)
23. D. Van Halem, S. A. Bakker, G. L. Amy, J. C. Van Dijk, *Drink. Water Eng. Sci.* **2** (2009) 29–34 (<http://dx.doi.org/10.5194/dwes-2-29-2009>)
24. A. Bashir, L. A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M. A. Bhat, G. N. Dar, A. H. Pandith, *Environ. Chem. Lett.* **17** (2019) 729–754 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>)
25. M. W. Ashraf, N. Abulibdeh, A. Salam, *Int. J. Chem. Eng.* **2019** (2019) (<http://dx.doi.org/10.1155/2019/9728156>)
26. E.P.A (1992), *Risk Assess. Forum, U.S. Environ. Prot. Agency* (n.d.)
27. E.P.A (2002), *Environmental Protection Agency, Office of Groundwater and Drinking Water. Implementation Guidance for the Arsenic Rule. EPA Report 816-D-02-005*, Cincinnati, OH, n.d.
28. M. A. Barakat, *Arab. J. Chem.* **4** (2011) 361–377 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>)
29. F. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manage.* **92** (2011) 407–418 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>)
30. T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo, S. Babel, *Chem. Eng. J.* **118** (2006) 83–98 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>)
31. C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, M. Naushad, *J. Environ. Chem. Eng.* **5** (2017) 2782–2799 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>)
32. A. Cerqueira, C. Russo, M. R. C. Marques, *Brazilian J. Chem. Eng.* **26** (2009) 659–668 (<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322009000400004>)
33. S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C. Wang, *Environ. Chem. Lett.* **17** (2019) 629–654 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>)
34. G. Zheng, H. Ye, Y. Zhang, H. Li, L. Lin, X. Ding, *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste* **19** (2015) 04014026 ([http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000229](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000229))
35. M. İnce, O. Kaplan İnce, *Int. J. Pure Appl. Sci.* (2017) 10–19 (<http://dx.doi.org/10.29132/ijpas.372335>)
36. S. Sthiannopkao, S. Sreesai, *J. Environ. Manage.* **90** (2009) 3283–3289 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.006>)
37. V. K. Gupta, S. K. Srivastava, D. Mohan, S. Sharma, *Waste Manag.* **17** (1998) 517–522 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(97\)10062-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(97)10062-9))
38. D. H. Kim, M. C. Shin, H. D. Choi, C. Il Seo, K. Baek, *Desalination* **223** (2008) 283–289 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.226>)
39. E. M. Soliman, S. A. Ahmed, A. A. Fadl, *Arab. J. Chem.* **4** (2011) 63–70 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.021>)
40. J. M. Márquez-Reyes, U. J. López-Chuken, A. Valdez-González, H. A. Luna-Olvera, *Bioresour. Technol.* **144** (2013) 128–134 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.067>)
41. M. K. Sahu, S. Mandal, S. S. Dash, P. Badhai, R. K. Patel, *J. Environ. Chem. Eng.* **1** (2013) 1315–1324 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.027>)
42. D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44** (2005) 3358–3393 (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460587>)
43. M. Börjesson, G. Westman, *Cellul. - Fundam. Asp. Curr. Trends* (2015) (<http://dx.doi.org/10.5772/61899>)
44. T. Heinze, T. Liebert, *Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses*, Elsevier B.V., 2012 (<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00255-7>)
45. Suhas, V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, R. Singh, M. Chaudhary, S. Kushwaha, *Bioresour. Technol.* **216** (2016) 1066–1076

- (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>)
46. Z. He, H. Song, Y. Cui, W. Zhu, K. Du, S. Yao, *Chinese J. Chem. Eng.* **22** (2014) 984–990 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2014.07.001>)
 47. X. Gao, H. Zhang, K. Chen, J. Zhou, Q. Liu, *Cellulose* **25** (2018) 2531–2545 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-018-1690-x>)
 48. C. Liu, H. H. Ngo, W. Guo, K. L. Tung, *Bioresour. Technol.* **119** (2012) 349–354 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.004>)
 49. I. Alomá, M. A. Martín-Lara, I. L. Rodríguez, G. Blázquez, M. Calero, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **43** (2012) 275–281 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2011.10.011>)
 50. E. Pehlivan, H. T. Tran, W. K. I. Ouédraogo, C. Schmidt, D. Zachmann, M. Bahadir, *Food Chem.* **138** (2013) 133–138 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.110>)
 51. M. A. Martín-Lara, G. Blázquez, A. Ronda, I. L. Rodríguez, M. Calero, *J. Ind. Eng. Chem.* **18** (2012) 1006–1012 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.150>)
 52. K. K. Singh, S. H. Hasan, M. Talat, V. K. Singh, S. K. Gangwar, *Chem. Eng. J.* **151** (2009) 113–121 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.003>)
 53. J. Anwar, U. Shafique, Waheed-uz-Zaman, M. Salman, A. Dar, S. Anwar, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 1752–1755 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021>)
 54. X. S. Wang, Z. Z. Li, C. Sun, *J. Hazard. Mater.* **153** (2008) 1176–1184 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.079>)
 55. Sumbu J. Kakalanga, *Int. J. Phys. Sci.* **7** (2012) 2525–2538 (<http://dx.doi.org/10.5897/ijps12.097>)
 56. Ferda Gönen, *African J. Biotechnol.* **11** (2012) 1250–1258 (<http://dx.doi.org/10.5897/ajb11.1753>)
 57. C. R. T. Tarley, M. A. Z. Arruda, *Chemosphere* **54** (2004) 987–995 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.001>)
 58. M. G. A. Vieira, A. F. De Almeida Neto, M. G. C. Da Silva, C. N. Carneiro, A. A. M. Filho, *Brazilian J. Chem. Eng.* **31** (2014) 519–529 (<http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20140312s00002103>)
 59. F. Asadi, H. Shariatmadari, N. Mirghaffari, *J. Hazard. Mater.* **154** (2008) 451–458 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.046>)
 60. P. L. Tang, C. K. Lee, K. S. Low, Z. Zainal, *Environ. Technol. (United Kingdom)* **24** (2003) 1243–1251 (<http://dx.doi.org/10.1080/09593330309385666>)
 61. J. C. Igwe, D. N. Ogunewe, A. A. Abia, *African J. Biotechnol.* **4** (2005) 1113–1116 (<http://dx.doi.org/10.5897/AJB2005.000-3220>)
 62. G. S. Ghodake, J. Yang, S. S. Shinde, B. M. Mistry, D. Y. Kim, J. S. Sung, A. A. Kadam, *Bioresour. Technol.* **261** (2018) 420–427 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.051>)
 63. J. Ma, Y. Liu, O. Ali, Y. Wei, S. Zhang, Y. Zhang, T. Cai, C. Liu, S. Luo, *J. Hazard. Mater.* **344** (2018) 1034–1042 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.041>)
 64. N. K. Goel, V. Kumar, N. Misra, L. Varshney, *Carbohydr. Polym.* **132** (2015) 444–451 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.054>)
 65. P. Racho, W. Waiwong, *Energy Reports* **6** (2020) 927–932 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.egy.2019.12.017>)
 66. Suryan S, *Int. J. Environ. Sci.* **2** (2012) 1331–1343 (<http://dx.doi.org/10.6088/ijes.00202030020>)
 67. M. C. Nongbe, G. Bretel, T. Ekou, L. Ekou, B. K. Yao, E. Le Grogne, F. X. Felpin, *Cellulose* **25** (2018) 4043–4055 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-018-1833-0>)
 68. E. C. Aka, M. C. Nongbe, T. Ekou, L. Ekou, V. Coeffard, F. X. Felpin, *J. Environ. Sci. (China)* **84** (2019) 174–183 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2019.05.006>)
 69. N. A. Awang, W. N. W. Salleh, H. Hasbullah, S. Z. N. Ahmad, N. H. Ismail, N.

- Rosman, N. Yusof, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **736** (2020) (<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/736/7/072001>)
70. S. R. Labafzadeh, (2015)
 71. A. Demirbas, *J. Hazard. Mater.* **157** (2008) 220–229 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>)
 72. T. Huber, J. Müssig, O. Curnow, S. Pang, S. Bickerton, M. P. Staiger, *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 1171–1186 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5774-3>)
 73. C. Olsson, G. Westm, *Cellul. - Fundam. Asp.* (2013) (<http://dx.doi.org/10.5772/52144>)
 74. M. Poletto, V. Pistor, A. J., *Cellul. - Fundam. Asp.* (2013) (<http://dx.doi.org/10.5772/50452>)
 75. A. C. O'sullivan, *Cellulose* **4** (1997) 173–207. <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1018431705579>.
 76. X. Yuan, G. Cheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 31592–31607 (<http://dx.doi.org/10.1039/c5cp05744b>)
 77. E. Kontturi, T. Tammelin, M. Österberg, *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 1287–1304 (<http://dx.doi.org/10.1039/b601872f>)
 78. K. Ulaganathan, B. Goud, M. Reddy, V. Kumar, J. Balsingh, S. Radhakrishna, *Proteins for Breaking Barriers in Lignocellulosic Bioethanol Production*, 2015 (<http://dx.doi.org/10.2174/138920371602150215165718>)
 79. M. M. De Souza Lima, R. Borsali, *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004) 771–787 (<http://dx.doi.org/10.1002/marc.200300268>)
 80. M. A. Cader Mhd Haniffa, Y. C. Ching, L. C. Abdullah, S. C. Poh, C. H. Chuah, *Polymers (Basel)*. **8** (2016) 1–33 (<http://dx.doi.org/10.3390/polym8070246>)
 81. Y. Ge, Z. Li, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** (2018) 7181–7192 (<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01345>)
 82. F. Yue, F. Lu, S. Ralph, J. Ralph, *Biomacromolecules* **17** (2016) 1909–1920 (<http://dx.doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00256>)
 83. A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, H. Cramail, *Macromol. Rapid Commun.* **37** (2016) 9–28 (<http://dx.doi.org/10.1002/marc.201500474>)
 84. Z. Li, J. Zhang, L. Qin, Y. Ge, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** (2018) 2591–2595 (<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04070>)
 85. Y. M. Li, X. Miao, Z. G. Wei, J. Cui, S. Y. Li, R. M. Han, Y. Zhang, W. Wei, *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **11** (2016) 1045–1061
 86. A. Al-Kinani, M. Gheibi, M. Eftekhari, *Model. Earth Syst. Environ.* **5** (2019) 1627–1633 (<http://dx.doi.org/10.1007/s40808-019-00612-z>)
 87. M. A. M. Khraisheh, Y. S. Al-degs, W. A. M. McMinn, *Chem. Eng. J.* **99** (2004) 177–184 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029>)
 88. E. E. ElSayed, *Water Sci.* **32** (2018) 32–43 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.wsj.2018.02.001>)
 89. S. Nizamuddin, M. T. H. Siddiqui, N. M. Mubarak, H. A. Baloch, E. C. Abdullah, S. A. Mazari, G. J. Griffin, M. P. Srinivasan, A. Tanksale, *Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals and Dyes From Wastewater*, Elsevier Inc., 2018 (<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00023-9>)
 90. M. Mohapatra, S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **2** (2011) 127–146 (<http://dx.doi.org/10.4314/ijest.v2i8.63846>)
 91. D. A. Rivani, I. Retnosari, Kusumandari, T. E. Saraswati, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **509** (2019) (<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012034>)
 92. V. N. Nikiforov, A. N. Ignatenko, V. Y. Irkhin, *J. Exp. Theor. Phys.* **124** (2017) 304–310 (<http://dx.doi.org/10.1134/S1063776117010046>)
 93. S. C. N. Tang, I. M. C. Lo, *Water Res.* **47** (2013) 2613–2632

- (<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>)
94. J. Hu, I. M. C. Lo, G. Chen, *Sep. Purif. Technol.* **56** (2007) 249–256 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.009>)
 95. W. Yantasee, C. L. Warner, T. Sangvanich, R. S. Addleman, T. G. Carter, R. J. Wiacek, G. E. Fryxell, C. Timchalk, M. G. Warner, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 5114–5119 (<http://dx.doi.org/10.1021/es0705238>)
 96. M. del R. M. Virgen, O. F. G. Vázquez, V. H. Montoya, R. T. Gómez, *Heavy Met.* (2018) (<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74050>)
 97. A. A. Tireli, F. C. F. Marcos, L. F. Oliveira, I. do R. Guimarães, M. C. Guerreiro, J. P. Silva, *Appl. Clay Sci.* **97–98** (2014) 1–7 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.014>)
 98. J. Zhou, Y. Liu, X. Zhou, J. Ren, C. Zhong, *Appl. Surf. Sci.* **427** (2018) 976–985 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.110>)
 99. M. F. Horst, M. Alvarez, V. L. Lassalle, *Sep. Sci. Technol.* **51** (2016) 550–563 (<http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2015.1086801>)
 100. P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie, Z. F. Liu, *Sci. Total Environ.* **424** (2012) 1–10 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>)
 101. T. Ozkaya, M. S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, Y. Köseoğlu, B. Aktaş, *J. Alloys Compd.* **472** (2009) 18–23 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.101>)
 102. Y. Mizukoshi, T. Shuto, N. Masahashi, S. Tanabe, *Ultrason. Sonochem.* **16** (2009) 525–531 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.12.017>)
 103. I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R. E. Vandenberghe, Y. Kusano, J. Takada, *J. Magn. Magn. Mater.* **300** (2006) 358–367 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.05.020>)
 104. H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T. G. St. Pierre, J. Dobson, *J. Magn. Magn. Mater.* **225** (2001) 41–46 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01226-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01226-9))
 105. M. C. Mascolo, Y. Pei, T. A. Ring, *Materials (Basel)*. **6** (2013) 5549–5567 (<http://dx.doi.org/10.3390/ma6125549>)
 106. F. Yazdani, M. Seddigh, *Mater. Chem. Phys.* **184** (2016) 318–323 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.058>)
 107. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory (Second Edition)*, 2001
 108. A. Jamshaid, A. Hamid, N. Muhammad, A. Naseer, M. Ghauri, J. Iqbal, S. Rafiq, N. S. Shah, *ChemBioEng Rev.* **4** (2017) 240–256 (<http://dx.doi.org/10.1002/cben.201700002>)
 109. S. Cichosz, A. Masek, K. Wolski, M. Zaborski, *Polym. Bull.* **76** (2019) 2147–2162 (<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-018-2487-7>)
 110. K. Beyaz, M. Charton, A. Rouilly, E. Vedrenne, C. Vaca-Garcia, A. Benaboura, S. Thiebaud-Roux, *Ind. Crops Prod.* **97** (2017) 32–40 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.001>)
 111. M. E. Abd El-Aziz, K. H. Kamal, K. A. Ali, M. S. Abdel-Aziz, S. Kamel, *Int. J. Biol. Macromol.* **118** (2018) 2256–2264 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.105>)
 112. P. Chand, A. K. Shil, M. Sharma, Y. B. Pakade, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **90** (2014) 8–16 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.10.028>)
 113. J. C. P. Melo, E. C. Silva Filho, S. A. A. Santana, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* **524** (2011) 29–34 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.007>)
 114. L. V. A. Gurgel, L. F. Gil, *Carbohydr. Polym.* **77** (2009) 142–149 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.014>)
 115. O. K. Júnior, L. V. A. Gurgel, R. P. de Freitas, L. F. Gil, *Carbohydr. Polym.* **77** (2009) 643–650 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.016>)
 116. H. L. Nhung, N. D. Thanh, (2019) 231 (<http://dx.doi.org/10.3390/ecsoc-13-00231>)

117. Y. Zhou, Q. Jin, X. Hu, Q. Zhang, T. Ma, *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 5019–5029 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6378-2>)
118. L. V. A. Gurgel, O. K. Júnior, R. P. de F. Gil, L. F. Gil, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 3077–3083 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.072>)
119. S. Hokkanen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Water Res.* **91** (2016) 156–173 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>)
120. L. H. Velazquez-Jimenez, A. Pavlick, J. R. Rangel-Mendez, *Ind. Crops Prod.* **43** (2013) 200–206 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.049>)
121. E. C. S. Filho, L. S. Santos, M. M. F. Silva, M. G. Fonseca, S. A. A. Santana, C. Airoidid, *Mater. Res.* **16** (2013) 79–87 (<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000147>)
122. C. Sun, J. Ni, C. Zhao, J. Du, C. Zhou, S. Wang, C. Xu, *Cellulose* **24** (2017) 5615–5624 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-017-1519-z>)
123. T. Saito, A. Isogai, *Carbohydr. Polym.* **61** (2005) 183–190 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.009>)
124. A. Henry, W. Francis, R. Albert, **29** (1942) 131–141
125. M. Foglarova, J. Prokop, M. Milichovsky, *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2009) 669–678 (<http://dx.doi.org/10.1002/app.29465>)
126. R. Batmaz, N. Mohammed, M. Zaman, G. Minhas, R. M. Berry, K. C. Tam, *Cellulose* **21** (2014) 1655–1665 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-014-0168-8>)
127. E. Maekawa, T. Koshijima, *J. Appl. Polym. Sci.* **40** (1990) 1601–1613 (<http://dx.doi.org/10.1002/app.1990.070400916>)
128. S. C. Fox, B. Li, D. Xu, K. J. Edgar, *Biomacromolecules* **12** (2011) 1956–1972 (<http://dx.doi.org/10.1021/bm200260d>)
129. T. S. Anirudhan, M. R. Unnithan, *Chemosphere* **66** (2007) 60–66 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.031>)
130. J. Široký, R. S. Blackburn, T. Bechtold, J. Taylor, P. White, *Carbohydr. Polym.* **84** (2011) 299–307 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.037>)
131. S. Hokkanen, E. Repo, T. Suopajarvi, H. Liimatainen, J. Niinimaa, M. Sillanpää, *Cellulose* **21** (2014) 1471–1487 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-014-0240-4>)
132. N. M. Noor, R. Othman, N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **78** (2017) 168–177 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.023>)
133. M. J. E. Zarandi, M. R. Sohrabi, M. Khosravi, N. Mansouriieh, M. Davallo, A. Khosravan, *Water Sci. Technol.* **74** (2016) 38–47 (<http://dx.doi.org/10.2166/wst.2016.152>)
134. Q. Chang, W. Lin, W. chi Ying, *J. Hazard. Mater.* **184** (2010) 515–522 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.066>)
135. J. He, H. Shang, X. Zhang, X. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **428** (2018) 110–117 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.123>)
136. J. Shang, J. Pi, M. Zong, Y. Wang, W. Li, Q. Liao, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **68** (2016) 289–294 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.012>)
137. R. Rusmin, B. Sarkar, T. Tsuzuki, N. Kawashima, R. Naidu, *Chemosphere* **186** (2017) 1006–1015 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.036>)
138. K. Shehzad, C. Xie, J. He, X. Cai, W. Xu, J. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **511** (2018) 155–164 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.110>)
139. B. Keochaiyom, J. Wan, G. Zeng, D. Huang, W. Xue, L. Hu, C. Huang, C. Zhang, M. Cheng, *J. Colloid Interface Sci.* **505** (2017) 824–835 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.056>)
140. E. Ghasemi, A. Heydari, M. Sillanpää, *Microchem. J.* **131** (2017) 51–56 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.11.011>)

141. K. Z. Elwakeel, A. S. Al-Bogami, *J. Hazard. Mater.* **342** (2018) 335–346 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.007>)
142. H. Vojoudi, A. Badiei, S. Bahar, G. Mohammadi Ziarani, F. Faridbod, M. R. Ganjali, *J. Magn. Magn. Mater.* **441** (2017) 193–203 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.065>)
143. X. Luo, J. Zeng, S. Liu, L. Zhang, *Bioresour. Technol.* **194** (2015) 403–406 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.044>)
144. Y. Li, M. D. Chen, X. Wan, L. Zhang, X. Wang, H. Xiao, *RSC Adv.* **7** (2017) 53899–53906 (<http://dx.doi.org/10.1039/c7ra09592a>)
145. Z. Liu, H. Wang, C. Liu, Y. Jiang, G. Yu, X. Mu, X. Wang, *Chem. Commun.* **48** (2012) 7350–7352 (<http://dx.doi.org/10.1039/c2cc17795a>)
146. S. B. Khan, K. A. Alamry, H. M. Marwani, A. M. Asiri, M. M. Rahman, *Compos. Part B Eng.* **50** (2013) 253–258 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.02.009>)
147. S. Bo, W. Ren, C. Lei, Y. Xie, Y. Cai, S. Wang, J. Gao, Q. Ni, J. Yao, *J. Solid State Chem.* **262** (2018) 135–141 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2018.02.022>)
148. C. Martins, R. F. Duarte, M. C. F. Magalhães, D. Evtuguin, *Mater. Sci. Forum* **730–732** (2013) 563–568 (<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.563>)
149. J. P. S. Aniceto, S. P. Cardoso, C. M. Silva, *Comput. Chem. Eng.* **90** (2016) 161–170 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.04.028>)
150. A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, D. Podstawczyk, A. Dawiec, K. Pokomeda, *Bioresour. Technol.* **160** (2014) 150–160 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.021>)
151. P. R. Rout, P. Bhunia, R. R. Dash, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **46** (2015) 98–108 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.09.006>)
152. S. A. Jafari, S. Cheraghi, M. Mirbakhsh, R. Mirza, A. Maryamabadi, *Clean - Soil, Air, Water* **43** (2015) 118–126 (<http://dx.doi.org/10.1002/clen.201300616>)
153. M. Iqbal, N. Iqbal, I. A. Bhatti, N. Ahmad, M. Zahid, *Ecol. Eng.* **88** (2016) 265–275 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.12.041>)
154. N. D. Koromilas, C. Anastasopoulos, E. K. Oikonomou, J. K. Kallitsis, *Polymers (Basel)*. **11** (2019) 1–20 (<http://dx.doi.org/10.3390/polym11010059>)
155. T. Yuan, J. Meng, X. Gong, Y. Zhang, M. Xu, *Desalination* **328** (2013) 58–66 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.020>)
156. S. Liu, J. Zeng, D. Tao, L. Zhang, *Cellulose* **17** (2010) 1159–1169 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9450-6>)
157. C. Ren, X. Ding, W. Li, H. Wu, H. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **62** (2017) 1865–1875 (<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.7b00198>)
158. Z. Veličković, G. D. Vuković, A. D. Marinković, M. S. Moldovan, A. A. Perić-Grujić, P. S. Uskoković, M. D. Ristić, *Chem. Eng. J.* **181–182** (2012) 174–181 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.052>)
159. M. Bozorgi, S. Abbasizadeh, F. Samani, S. E. Mousavi, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **25** (2018) 17457–17472 (<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-1936-z>)
160. M. A. Mahmoud, *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* **4** (2015) 142–149 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.05.008>)
161. E. I. Unuabonah, M. O. Omorogie, N. A. Oladoja, *Modeling in adsorption: Fundamentals and applications*, Elsevier Inc., 2018 (<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814132-8.00005-8>)
162. D. Kavak, *Desalin. Water Treat.* **51** (2013) 1720–1726 (<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.714652>)
163. Z. R. Guo, G. Zhang, J. Fang, X. Dou, *J. Clean. Prod.* **14** (2006) 75–79 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.01.005>)

164. L. Sellaoui, M. Bouzid, L. Duclaux, L. Reinert, S. Knani, A. Ben Lamine, *RSC Adv.* **6** (2016) 67701–67714 (<http://dx.doi.org/10.1039/c6ra03405e>)
165. L. Sellaoui, G. L. Dotto, J. O. Goncalves, L. Pinto, S. Knani, A. Ben Lamine, *J. Mol. Liq.* **222** (2016) 151–158 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.005>)
166. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1** (1949) 311–326
167. T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **33** (2012) 580–592 (<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.22885>)
168. James J. P. Stewart, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **4** (1990) 1–103
169. J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **19** (2013) 1–32 (<http://dx.doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>)
170. H. B. S. et al. M. J. Frisch, G. W. Trucks, *Wallingford CT* **46** (2016)
171. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, **7855** (1996) 33–38
172. A. Pedretti, L. Villa, G. Vistoli, (2004) 167–173
173. P. J. Goodford, *J. Med. Chem.* **28** (1985) 849–857 (<http://dx.doi.org/10.1021/jm00145a002>)
174. M. Pastor, G. Cruciani, I. Mclay, S. Pickett, S. Clementi, (2000) 3233–3243
175. K. H. Kim, K. Jeong, S. S. Kim, R. C. Brown, *Green Chem.* **21** (2019) 1099–1107 (<http://dx.doi.org/10.1039/c8gc02948b>)
176. G. Ghigo, S. Berto, M. Minella, D. Vione, E. Alladio, V. M. Nurchi, J. Lachowicz, P. G. Daniele, *New J. Chem.* **42** (2018) 7703–7712 (<http://dx.doi.org/10.1039/c7nj04903j>)
177. J. V. Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, J. Mendoza-Barron, *Adsorpt. Sci. Technol.* **31** (2013) 275–291 (<http://dx.doi.org/10.1260/0263-6174.31.2-3.275>)
178. Y. Du, G. Zheng, J. Wang, L. Wang, J. Wu, H. Dai, *Microporous Mesoporous Mater.* **200** (2014) 27–34 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.043>)
179. H. Voisin, L. Bergström, P. Liu, A. P. Mathew, *Nanomaterials* **7** (2017) (<http://dx.doi.org/10.3390/nano7030057>)
180. A. Demirbas, *J. Hazard. Mater.* **109** (2004) 221–226 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.002>)
181. A. Demirbaş, *Energy Sources* **27** (2005) 1449–1455 (<http://dx.doi.org/10.1080/009083190523352>)
182. X. Guo, S. Zhang, X. quan Shan, *J. Hazard. Mater.* **151** (2008) 134–142 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>)
183. S. M. Musyoka, J. C. Ngila, B. Moodley, L. Petrik, A. Kindness, *Anal. Lett.* **44** (2011) 1925–1936 (<http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2010.539736>)
184. S. R. Shukla, R. S. Pai, *Bioresour. Technol.* **96** (2005) 1430–1438 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.010>)
185. S. Yao, C. Gao, S. Nie, F. Niu, S. Wang, C. Qin, *BioResources* **12** (2017) 8986–9000 (<http://dx.doi.org/10.15376/biores.12.4.8986-9000>)
186. M. Korey, G. P. Mendis, J. P. Youngblood, J. A. Howarter, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **56** (2018) 1468–1480 (<http://dx.doi.org/10.1002/pola.29028>)
187. H. Kaco, K. W. Baharin, S. Zakaria, C. H. Chia, S. N. S. Jaafar, S. Y. Gan, M. S. Sajab, *Sains Malaysiana* **46** (2017) 623–628 (<http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2017-4604-15>)
188. D. M. Furlan, D. L. Morgado, A. J. A. D. Oliveira, Â. D. Faceto, D. A. D. Moraes, L. C. Varanda, E. Frollini, *J. Mater. Res. Technol.* **8** (2019) 2170–2179 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.005>)
189. N. Sun, R. P. Swatloski, M. L. Maxim, M. Rahman, A. G. Harland, A. Haque, S. K. Spear, D. T. Daly, R. D. Rogers, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 283–299 (<http://dx.doi.org/10.1039/b713194a>)

190. S. Lu, J. Hu, C. Chen, X. Chen, Y. Gong, Y. Sun, X. Tan, *Sep. Purif. Technol.* **174** (2017) 425–431 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.052>)
191. A. Munajad, C. Subroto, Suwarno, *Energies* **11** (2018) (<http://dx.doi.org/10.3390/en11020364>)
192. F. Ahangaran, A. Hassanzadeh, S. Nouri, *Int. Nano Lett.* **3** (2013) 3–7 (<http://dx.doi.org/10.1186/2228-5326-3-23>)
193. S. C. Boyatzis, G. Velivasaki, E. Malea, *Herit. Sci.* **4** (2016) 1–17 (<http://dx.doi.org/10.1186/s40494-016-0083-4>)
194. M. C. Popescu, C. M. Popescu, G. Lisa, Y. Sakata, *J. Mol. Struct.* **988** (2011) 65–72 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004>)
195. I. Bykov, *Construction* (2008) 43
196. C. Chung, M. Lee, E. K. Choe, *Carbohydr. Polym.* **58** (2004) 417–420 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.005>)
197. B. Esteves, A. V. Marques, I. Domingos, H. Pereira, *Maderas Cienc. y Tecnol.* **15** (2013) 245–258 (<http://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2013005000020>)
198. E. H. Qua, P. R. Hornsby, H. S. S. Sharma, G. Lyons, *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 6029–6045 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5565-x>)
199. F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, D. Wang, *Appl. Energy* **104** (2013) 801–809 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>)
200. M. F. Rosa, E. S. Medeiros, J. A. Malmonge, K. S. Gregorski, D. F. Wood, L. H. C. Mattoso, G. Glenn, W. J. Orts, S. H. Imam, *Carbohydr. Polym.* **81** (2010) 83–92 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>)
201. M. Szymańska-Chargot, J. Cybulska, A. Zdunek, *Sensors* **11** (2011) 5543–5560 (<http://dx.doi.org/10.3390/s110605543>)
202. P. T. C. Freire, F. M. Barboza, J. A. Lima, F. E. A. Melo, J. M. Filho, *Raman Spectrosc. Appl.* (2017) (<http://dx.doi.org/10.5772/65480>)
203. J. H. Wiley, R. H. Atalla, *Am. Chem. Soc.* **226** (1987) 151–168
204. P. Vitek, K. Klem, O. Urban, *Beskydy* **10** (2017) 41–48 (<http://dx.doi.org/10.11118/beskyd201710010041>)
205. O. N. Shebanova, P. Lazor, *J. Raman Spectrosc.* **34** (2003) 845–852 (<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1056>)
206. D. M. Popovic, V. Milosavljevic, A. Zekic, N. Romcevic, S. Daniels, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 10–13 (<http://dx.doi.org/10.1063/1.3543838>)
207. E. Xu, D. Wang, L. Lin, *Forests* **11** (2020) (<http://dx.doi.org/10.3390/f11010087>)
208. M. Bicchieri, M. Monti, G. Piantanida, F. Pinzari, A. Sodo, *Vib. Spectrosc.* **55** (2011) 267–272 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.12.006>)
209. B. Saha, R. J. Gill, D. G. Bailey, N. Kabay, M. Arda, *React. Funct. Polym.* **60** (2004) 223–244 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.03.003>)
210. G. D. Vuković, A. D. Marinković, M. Čolić, M. D. Ristić, R. Aleksić, A. A. Perić-Grujić, P. S. Uskoković, *Chem. Eng. J.* **157** (2010) 238–248 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.026>)
211. Q. Chen, Z. Luo, C. Hills, G. Xue, M. Tyrer, *Water Res.* **43** (2009) 2605–2614 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.007>)
212. M. M. Brbooti, B. a Abid, N. M. Al-shuwaiki, *Engineering Technol. J.* **29** (2011)
213. N. Ain Zainuddin, T. Azwan Raja Mamat, H. Imam Maarof, S. Wahidah Puasa, S. Rohana Mohd Yatim, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **551** (2019) (<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/551/1/012122>)
214. A. Özverdi, M. Erdem, *J. Hazard. Mater.* **137** (2006) 626–632 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.051>)
215. S. A. Mirbagheri, S. N. Hosseini, *Desalination* **171** (2005) 85–93

- (<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.022>)
216. G. Zelmanov, R. Semiat, *Sep. Purif. Technol.* **80** (2011) 330–337 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.05.016>)
 217. D. Budimirović, Z. S. Veličković, V. R. Djokić, M. Milosavljević, J. Markovski, S. Lević, A. D. Marinković, *Chem. Eng. Res. Des.* **119** (2017) 75–86 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.010>)
 218. Y. N. Zhu, X. H. Zhang, Q. L. Xie, D. Q. Wang, G. W. Cheng, *Water. Air. Soil Pollut.* **169** (2006) 221–238 (<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-006-2099-y>)
 219. L. Sellaoui, G. L. Dotto, A. Ben Lamine, A. Erto, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24** (2017) 19902–19908 (<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-9562-8>)
 220. L. Sellaoui, F. Edi Soetaredjo, S. Ismadji, É. C. Lima, G. L. Dotto, A. Ben Lamine, A. Erto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 25927–25937 (<http://dx.doi.org/10.1039/c7cp03770h>)
 221. A. Zach-Maor, R. Semiat, H. Shemer, *J. Colloid Interface Sci.* **363** (2011) 608–614 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.062>)
 222. C. P. Johnston, M. Chrysochoou, *Geochim. Cosmochim. Acta* **138** (2014) 146–175
 223. D. M. Sherman, S. R. Randall, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (2003) 4223–4230 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00237-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00237-0))
 224. A. Drah, N. Z. Tomić, Z. Veličić, A. D. Marinković, Ž. Radovanović, Z. Veličković, R. Jančić-Heinemann, *Ceram. Int.* **43** (2017) 13817–13827 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.102>)
 225. K. Taleb, J. Markovski, Z. Veličković, J. Rusmirović, M. Rančić, V. Pavlović, A. Marinković, *Arab. J. Chem.* (2016) (<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.006>)
 226. B. A. Manning, S. E. Fendorf, S. Goldberg, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2383–2388 (<http://dx.doi.org/10.1021/es9802201>)
 227. S. E. Cabaniss, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 3202–3209 (<http://dx.doi.org/10.1021/es102408w>)
 228. A. K. Silos-Llamas, G. Durán-Jiménez, V. Hernández-Montoya, M. A. Montes-Morán, N. A. Rangel-Vázquez, *J. Mol. Liq.* **298** (2020) 112069 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112069>)
 229. H. Patel, *Appl. Water Sci.* **9** (2019) 1–17 (<http://dx.doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>)
 230. A. Kardam, K. R. Raj, S. Srivastava, M. M. Srivastava, *Clean Technol. Environ. Policy* **16** (2014) 385–393 (<http://dx.doi.org/10.1007/s10098-013-0634-2>)
 231. A. Tabatabaeefar, Q. Yuan, A. Salehpour, M. Rajabi-Hamane, *Sep. Sci. Technol.* **0** (2019) 1–11 (<http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2019.1581218>)
 232. R. R. Aquino, M. S. Tolentino, R. M. P. D. Elacion, R. Ladrillono, T. R. C. Laurenciana, B. A. Basilia, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **191** (2018) 2–10 (<http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/191/1/012139>)
 233. R. Kumar, R. K. Sharma, *React. Funct. Polym.* **140** (2019) 82–92 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.04.014>)
 234. W. Shen, S. Chen, S. Shi, X. Li, X. Zhang, W. Hu, H. Wang, *Carbohydr. Polym.* **75** (2009) 110–114 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.07.006>)
 235. Y. Pei, G. Xu, X. Wu, K. Tang, G. Wang, *Polymers (Basel)*. **11** (2019) (<http://dx.doi.org/10.3390/polym11030548>)
 236. X. Liu, H. Zhu, C. Qin, J. Zhou, J. R. Zhao, S. Wang, *BioResources* **8** (2013) 2257–2269 (<http://dx.doi.org/10.15376/biores.8.2.2257-2269>)
 237. D. Kundu, S. K. Mondal, T. Banerjee, *J. Chem. Eng. Data* **64** (2019) 2601–2617 (<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.9b00088>)
 238. X. Zhang, X. Wang, *PLoS One* **10** (2015) 1–21

- (<http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0117077>)
239. N. A. Awang, W. N. Wan Salleh, A. F. Ismail, N. Yusof, F. Aziz, J. Jaafar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** (2019) 720–728 (<http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02366>)
 240. M. T. Olgúin, H. López-González, J. Serrano-Gómez, *Water. Air. Soil Pollut.* **224** (2013) (<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-013-1654-6>)
 241. V. E. Pakade, T. D. Ntuli, A. E. Ofomaja, *Appl. Water Sci.* **7** (2017) 3015–3030 (<http://dx.doi.org/10.1007/s13201-016-0412-5>)
 242. X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang, H. Liu, *Chem. Eng. J.* **241** (2014) 175–183 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.051>)
 243. Y. Zhou, Q. Jin, T. Zhu, Y. Akama, *J. Hazard. Mater.* **187** (2011) 303–310 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.025>)
 244. Q. Xu, Y. Wang, L. Jin, Y. Wang, M. Qin, *J. Hazard. Mater.* **339** (2017) 91–99 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.005>)
 245. A. B. Albadarin, S. Solomon, T. A. Kurniawan, C. Mangwandi, G. Walker, *J. Environ. Manage.* **204** (2017) 365–374 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.042>)
 246. S. Sharma, K. Balasubramanian, R. Arora, *Desalin. Water Treat.* **57** (2016) 9420–9436 (<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1042066>)
 247. N. Najib, C. Christodoulatos, *J. Hazard. Mater.* (2019) 256–266 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.067>)

Biografija

Jovana M. Perendija (rođena Nikolić), rođena je 22.01.1985. godine u Beogradu. Osnovnu školu i Gimnaziju „Sveti Sava“ završila je u Beogradu. Godine 2004. upisala je studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijska tehnologija, studijsko područje Farmaceutsko inženjerstvo i diplomirala 2012. godine sa prosečnom ocenom 8,51 i ocenom diplomskog rada 10,0. Doktorske akademske studije upisala je školske 2015/2016. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija. Ispite na doktorskim studijama je položila sa prosečnom ocenom 10,0.

Jovana M. Perendija je od 01.02.2015. godine zaposlena kao istraživač pripravnik, a od 01.02.2018. godine kao istraživač saradnik u Naučnoj ustanovi Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju. Bila je angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: OI 176018 „Geološka i ekotoksikološka istraživanja u identifikaciji geopatogenih zona toksičnih elemenata u akumulacijama vode za piće-istraživanje metoda i postupaka smanjivanja uticaja biogeohemijskih anomalija“. Tokom rada aktivno je angažovana kao analitičar u Analitičko-ekološkoj laboratoriji za ispitivanje voda i predmeta opšte upotrebe u okviru Centra za ekologiju i tehnoekonomiku, NU IHTM. Takođe, radi na poslovima vezanim za akreditaciju laboratorije po standardu SRPS ISO 17025. Ovo angažovanje uključuje uvođenje, razvijanje i primenu novih metoda analize, kao i njihovu validaciju i rad na konkretnim uzorcima. U periodu od 2018-2019. godine bila je angažovana na projektu bilateralne saradnje između Republike Kine i Republike Srbije: 04-10 „Ispitivanje mehanizama cvetanja azotofiksirajućih cijanobakterija izazvanih kruženjem azota u sedimentu plitkih jezera“.

Jovana M. Perendija je kao autor i koautor učestvovala u izradi i publikaciji šest radova kategorije M20 (2 M21, 2 M22, 2 M24), osam saopštenja kategorije M30 (2 M33, 6 M34), tri rada kategorije M50 (2 M51 i 1 M53), 7 saopštenja kategorije M60 (2 M63, 5 M64) i jednog tehničkog rešenja kategorije M80 (M82).

Iz oblasti istraživanja kojoj pripada predložena tema doktorske disertacije, kandidat je autor i koautor 3 rada (2M21 i 1 M53) i 2 saopštenja prikazanih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja (M34, M64).

Verifikacija naučnih radova i saopštenja proisteklih iz teze:

Objavljeni naučni radovi:

1. **Perendija, J.**, Veličković, Z. S., Cvijetić, I., Rusmirović, J. D., Ugrinović, V., Marinković, A. D., Onjia, A.: Batch and column adsorption of cations, oxyanions and dyes on a magnetite modified cellulose-based membrane, - *Cellulose*, vol. 27, no. 14, pp. 8215–8235, 2020 (**IF=4.210**) (ISSN:1572-882X)

<https://doi.org/10.1007/s10570-020-03352-x>

2. **Perendija, J.**, Veličković, Z. S., Cvijetić, I., Lević, S., Marinković, A. D., Milošević, M., Onjia, A.: Bio-membrane based on Modified Cellulose, Lignin, and Tannic acid for cation and oxyanion removal: experimental and theoretical study, - *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 147, pp. 609-625, 2021 (**IF=4.966**) (ISSN: 0957-5820)

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.027>

3. **Perendija, J.**, Rusmirović, J., Đolić, M., Karanac, M., Milošević, M., Vidović, M., Marinković, A.: “Adsorpcione karakteristike Fe₃O₄ funkcionalizovanih membrana na bazi celuloze/diatomita za uklanjanje Pb²⁺ jona iz vodenih rastvora”, -*Procesna tehnika*, 30 (2), str. 14-16, 2018 (ISSN 2217-2319).

Saopštenja:

1. **Perendija, J.**, Milošević, D., Bugarčić, M., Marinković, A.: “Removal of hexavalent chromium Cr(VI) from aqueous solutions using cellulose-magnetite membrane CelMag- M”, -7th *Conference of the Young Chemists of Serbia*, 2nd November, Belgrade, Serbia, 2019., p. 146 (ISBN 978-86-7132-076-4).

1. **Perendija, J.**, Marinković, A., Popović, M., Milošević, D., Ljubić, V., Milošević, M., Vasiljević, Lj.: “ Bio-renewable membranes based on modified cellulose, lignin, and tannic acid for difenoconazole and thiophanate-methyl removal”, -7th *International congress, Engineering, environment and materials in process industry EEM2021*, 17-19 March, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, 2021., p. 69 (ISBN 978-99955-81-38-1).

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora _____ Jovana M. Perendija _____

Broj indeksa _____ 4017/2015 _____

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora primenom adsorbenata

na bazi modifikovane celuloze

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Jovana M. Perendija

Broj indeksa 4017/2015

Studijski program Hemija

Naslov rada Uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora primenom adsorbenata na bazi modifikovane celuloze

Mentor Dr Antonije Onjia, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora primenom adsorbenata

na bazi modifikovane celuloze

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA) 4. Авторство – некомерцијално – делити под istim uslovima (CC BY-NC-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, _____

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

OCENA IZVEŠTAJA O PROVERI ORIGINALNOSTI DOKTORSKE DISERTACIJE

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu i nalaza u izveštaju iz programa iThenticate kojim je izvršena provera originalnosti doktorske disertacije „Uklanjanje toksičnih jona iz vodenih rastvora primenom adsorbenata na bazi modifikovane celuloze”, autora Jovane M. Perendije, diplomiranog inženjera tehnologije, konstatujem da utvrđeno podudaranje teksta iznosi 8%. Ovaj stepen podudarnosti pretežno je posledica upotrebljenih ličnih imena, bibliografskih podataka o korišćenoj literaturi, kao i prethodno publikovanih rezultata doktorandovih istraživanja, koji su proistekli iz njene disertacije što je u skladu sa članom 9. Pravilnika.

Na osnovu svega iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujemo da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti.

19.04.2021. god.

Mentor:



Dr Antonije Onjia, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet