

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Bojana M. Marković

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I  
PRIMENA MAKROPOROZNIH  
NANOKOMPOZITA GLICIDIL-  
METAKRILATA I MAGNETITA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Bojana M. Marković

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND  
APPLICATION OF MACROPOROUS  
NANOCOMPOSITES OF GLYCIDYL  
METHACRYLATE AND MAGNETITE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

**Mentori:**

---

Dr Enis Džunuzović, vanredni profesor  
Univerziteta u Beogradu  
Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Aleksandra Nastasović, naučni savetnik  
Univerziteta u Beogradu  
NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju  
Centar za hemiju  
Institut od nacionalnog značaja

**Članovi komisije:**

---

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

---

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

---

Dr Zorica Vuković, naučni savetnik  
Univerziteta u Beogradu  
NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju  
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo  
Institut od nacionalnog značaja

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## ZAHVALNICA

*Ova doktorska disertacija rezultat je dugogodišnjeg naučno-istraživačkog rada u okviru Grupe za polimere, Centra za hemiju, NU Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja, Univerziteta u Beogradu. Rezultati su ostvareni kroz projekat III43009 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kojim rukovodi dr Antonije Onjia, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Dr Antoniju Onjii se najiskrenije zahvaljujem na ukazanom poverenju i pomoći u izradi doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se mentoru dr Enisu Džunuzoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, kao i dr Aleksandru Marinkoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na sugestijama prilikom izrade ove doktorske disertacije.*

*Dr Zorici Vuković, naučnom savetniku NU Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerziteta u Beogradu se posebno zahvaljujem za mnogobrojna merenja urađena na živinom porozimetru kao i na pruženim savetima i korisnim sugestijama pri realizaciji ove doktorske disertacije.*

*Najveću zahvalnost dugujem mentoru, dr Aleksandri Nastasović, naučnom savetniku, NU Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za hemiju, Univerziteta u Beogradu, koja me je svojim iskustvom i nesebičnim zalaganjem uspešno vodila i usmeravala ka realizaciji ove doktorske disertacije. Njena stručna pomoć, sugestije i znanje koje mi je prenela, dragoceni su za mene kao istraživača i od velikog značaja za moj budući naučni rad i usavršavanje.*

*Zaposlenima u Anahemu, pre svega Zdravku Vranješuu, se zahvaljujem na pruženoj pomoći i mnogobrojnim merenjima na ICP-OES instrumentu.*

*Dr Aleksandri Dapčević, docentu Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu se zahvaljujem za rendgensko difrakcionu (XRD) i termogravimetrijsku (TGA) analizu uzoraka. Dr Danijeli Randelović, naučnom savetniku, NU Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za mikroelektronsku tehnologiju, Univerziteta u Beogradu, se zahvaljujem na AFM snimcima uzoraka. Bojanu Kostiću sa Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu zahvaljujem se za SEM-EDX analizu sintetisanih uzoraka.*

*Zahvaljujem se kolegama iz NU Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu za pomoć i podršku koju su mi pružili u toku izrade ove doktorske disertacije.*

*Od srca se zahvaljujem mojoj porodici, roditeljima, sestri i suprugu, bez čije podrške, strpljenja i razumevanja, a iznad svega pružene ljubavi izrada ove doktorske disertacije ne bi bila moguća. Njima je od srca i posvećujem.*

## Sinteza, karakterizacija i primena makroporoznih nanokompozita glicidilmetakrilata i magnetita

### SAŽETAK

Makroporozni umreženi kopolimeri i nanokompoziti glicidil-metakrilata (GMA) sa etilen glikol dimetakrilatom (EGDMA) ili trimetilolpropan trimetakrilatom (TMPTMA) sintetisani su metodom suspenzione kopolimerizacije. Makroporozni nanokompoziti dobijeni su *in-situ* suspenzionom kopolimerizacijom tako što su nanočestice magnetita dodate u početnu reakcionu smešu za sintezu nemagnetičnih uzoraka makroporoznih kopolimera. Modifikacija uzoraka nanokompozita izvršena je u reakciji nanokompozita sa dietilentriaminom pri čemu su dobijeni amino-funkcionalizovani nanokompoziti.

Dobijeni uzorci kopolimera i nanokompozita detaljno su analizirani infracrvenom spektroskopijom sa Furijevom transformacijom (FTIR), rendgenskom difrakcionom analizom (XRD), živinom porozimetrijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka (SEM-EDX), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), mikroskopijom atomskih sila (AFM), termogravimetrijskom analizom (TGA) i elementarnom analizom (CHN). Magnetna svojstva nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih makroporoznih nanokompozita analizirana su pomoću SQUID magnetometra.

Na uzorcima amino-funkcionalizovanih makroporoznih nanokompozita vršena je sorpcija i razdvajanje oksianjona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora. Ispitan je uticaj pH vrednosti rastvora, vremena kontakta, temperature i početne koncentracije jona metala na efikasnost i kapacitet sorpcije, kao i uticaj jonske jačine rastvora i koncentracije koegzistirajućih anjona i katjona na kapacitet sorpcije oksianjona Mo(VI) i Re(VII). Eksperimentalni rezultati korišćeni su za izučavanje mehanizma sorpcije primenom četiri kinetička modela: modeli pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda, model unutar-čestične difuzije i Bojdo model. Ravnotežni podaci su analizirani primenom Lengmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela izoterme.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da su amino-funkcionalizovani makroporoyni nanokompoziti pogodni kao sorbenti za selektivno

razdvajanje oksianjona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora. Pokazalo se da Lengmirov model adsorpcione izoterme najbolje opisuje sorpciju jona metala na amino-funkcionalizovanim nanokompozitima i da na ukupnu brzinu sorpcije utiče unutar-čestična difuzija uz izvestan uticaj difuzije kroz film.

**Ključne reči:** glicidil-metakrilat, etilen glikol dimetakrilat, trimetilolpropan trimetakrilat, polimerni makroporozni nanokompoziti, amino-funkcionalizacija, sorpcija, Mo(VI), Re(VII).

**Naučna oblast:** Hemija

**Uža naučna oblast:**

**UDK broj:**

# **Synthesis, characterization and application of macroporous nanocomposites of glycidyl methacrylate and magnetite**

## **ABSTRACT**

Macroporous crosslinked copolymers and nanocomposites of glycidyl methacrylate (GMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) or trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) were prepared by suspension copolymerization. The nanocomposites were synthesized with addition of magnetite nanoparticles in the reaction mixture used for synthesis of non-magnetic copolymer samples. The samples of amino-functionalized nanocomposites were prepared by modification of nanocomposite samples in reaction with diethylenetriamine.

The obtained samples were characterized in detail by elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy analysis (ATR-FTIR), X-ray diffractometry (XRD), mercury porosimetry, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA) and SQUID magnetometry.

The chosen amino-functionalized nanocomposite samples were tested as a potential sorbents for sorption and separation of Mo(VI) and Re(VII) oxyanions from aqueous solutions. The effects of pH, contact time, temperature and initial concentration of the metal ions on the sorption capacity and the sorption efficiency were investigated. Also, the influence of ionic strength and possible interfering of cations and anions on the sorption capacity was investigated.

The sorption behavior and rate controlling mechanisms were analysed using four kinetic models: pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion and Boyd models. Equilibrium data were analysed with Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models.

All results indicate that the amino-functionalized nanocomposites could be used as promising sorbents for sorption and separation of Mo(VI) and Re(VII) oxyanions from aqueous solutions. The isotherm data were best fitted Langmuir model for both amino-functionalized nanocomposites. The sorption kinetics was determined to be



governed by both the intraparticle diffusion and the external film diffusion to a lesser extent.

**Key words:** glycidyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, macroporous polymer nanocomposites, amino-functionalization, sorption, Mo(VI), Re(VII).

**Scientific field:** Chemistry

**Field of Academic Expertise:**

**UDC Number:**

## SPISAK SLIKA

**Slika 2.1.** Kristalna struktura magnetita<sup>13</sup>

**Slika 2.2.** Histerezisna petlja feromagnetnih i ferimagnetnih materijala<sup>30</sup>

**Slika 2.3.** Zavisnost koercitativnog polja od prečnika nanočestica<sup>32</sup>

**Slika 2.4.** Šematski prikaz tri tipa morfologije čestica nanokompozita polimer/magnetit: (a) polimer jezgro – magnetit omotač, (b) magnetit jezgro – polimer omotač i (c) magnetne čestice homogeno raspoređene u polimernoj matrici<sup>47</sup>

**Slika 4.1.** Histerezisna petlja magnetizacije pri temperaturi  $T = 300$  K za 2MAG-SGE80, 2MAG-SGE60 i 2MAG-SGE40 uzorke nanokompozita

**Slika 4.2.** Integralne krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za 10MAG-SGE40, 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGE80 uzorke nanokompozita

**Slika 4.3.** Histerezisna petlja magnetizacije pri temperaturi  $T = 300$  K za 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60 uzorke nanokompozita

**Slika 4.4.** Integralne krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60 uzorke nanokompozita

**Slika 4.5.** Histogrami sito analize sintetisanih uzoraka (a) SGE60, 10MAG-SGE60 i (b) SGT60, 10MAG-SGT60

**Slika 4.6.** FTIR spektri sintetisanih uzoraka sa umreživačem (a) EGDMA i (b) TMPTMA

**Slika 4.7.** Difraktogrami nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 sa prikazanim Milerovim (Miller) indeksima (hkl)

**Slika 4.8.** Integralna kriva raspodele zapremine pora po prečnicima pora za (a) SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

**Slika 4.9.** SEM mikrografije čestica uzoraka (a) SGE60, (b) SGT60, (c) 10MAG-SGE60, (d) 10MAG-SGT60, (e) 10MAG-SGE60-deta i (f) 10MAG-SGT60-deta pri uvećanju od  $300\times$  sa uvećanim delovima koji pokazuju SEM mikrografije površine čestica pri uvećanju od  $5000\times$

**Slika 4.10.** SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka (a) SGE60, (b) SGT60, (c) 10MAG-SGE60, (d) 10MAG-SGT60, (e) 10MAG-SGE60-deta i (f) 10MAG-SGT60-deta pri uvećanju od  $20000\times$

**Slika 4.11.** 2D AFM slike površine čestica uzoraka: (a) SGE60, (b) 10MAG-SGE60, (c) 10MAG-SGE60-deta, (d) SGT60, (e) 10MAG-SGT60 i (f) 10MAG-SGT60-deta

**Slika 4.12.** 3D AFM slike površine čestica uzoraka: (a) SGE60, (b) 10MAG-SGE60, (c) 10MAG-SGE60-deta, (d) SGT60, (e) 10MAG-SGT60 i (f) 10MAG-SGT60-deta

**Slika 4.13.** TEM mikrografije uzoraka (a) 10MAG-SGE60 i (b) 10MAG-SGT60 (uvećanje 40000×)

**Slika 4.14.** Histerezisna petlja za uzorke sa umreživačem EGDMA ( $T = 300$  K)

**Slika 4.15.** Histerezisna petlja za uzorke sa umreživačem TMPTMA ( $T = 300$  K)

**Slika 4.16.** TGA krive za uzorake (a) SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

**Slika 4.17.** DTG krive za uzorake (a) SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

**Slika 4.18.** Određivanje tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) za uzorke (a) 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60, 10MAG-SGT60-deta

**Slika 4.19.** Uticaj početne pH vrednosti vodenog rastvora na efikasnost uklanjanja i separacioni faktor Mo(VI) i Re(VII) pomoću (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298$  K)

**Slika 4.20.** Uticaj kontaktnog vremena na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta i  $\text{pH}_i = 6$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta)

**Slika 4.21.** Adsorpcione izoterme procesa sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta uzorku (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.22.** Adsorpcione izoterme procesa sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta uzorku (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Slika 4.23.** Grafički prikaz linearizovanih oblika (a) Lengmirove i (b) Frojndlihove adsorpcione izoterme za sorpciju Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.24.** Grafički prikaz linearizovanih oblika (a) Lengmirove i (b) Frojndlihove adsorpcione izoterme za sorpciju Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Slika 4.25.** Bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije jona Mo(VI) i Re(VII) za sorpciju na (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta i  $\text{pH}_i = 6$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta)

**Slika 4.26.** Uticaj temperature na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) na (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 4$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta i  $\text{pH}_i = 6$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta)

**Slika 4.27.** Kapacitet sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta uzorku nanokompozita u zavisnosti od vremena kontakta pri različitim temperaturama (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.28.** Kapacitet sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta uzorku nanokompozita u zavisnosti od vremena kontakta pri različitim temperaturama (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Slika 4.29.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta po modelu pseudo-prvog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.30.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta po modelu pseudo-prvog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Slika 4.31.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta po modelu pseudo-drugog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.32.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta po modelu pseudo-drugog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Slika 4.33.** Grafik Veber-Morisovog modela unutar-čestične difuzije za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.34.** Grafik Veber-Morisovog modela unutar-čestične difuzije za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i\text{ [Re(VII)]}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i\text{ [Mo(VI)]}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Slika 4.35.** Grafik Bojdovog modela za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i\text{ [Re(VII)]}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i\text{ [Mo(VI)]}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.36.** Grafik Bojdovog modela za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i\text{ [Re(VII)]}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i\text{ [Mo(VI)]}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Slika 4.37.** Uticaj jonske jačine rastvora na kapacitet sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i\text{ [Re(VII)]}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i\text{ [Mo(VI)]}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.38.** Uticaj koncentracije koegzistirajućih (a) anjona i (b) katjona na sorpciju jona Mo(VI) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i\text{ [Mo(VI)]}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.39.** Uticaj koncentracije koegzistirajućih (a) anjona i (b) katjona na sorpciju jona Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i\text{ [Re(VII)]}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Slika 4.40.** ATR-FTIR spektri uzorka 10MAG-SGE60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.41.** ATR-FTIR spektri uzorka 10MAG-SGT60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.42.** SEM mikrografije uzorka: (a) 10MAG-SGE60-deta pre sorpcije, (b) 10MAG-SGT60-deta pre sorpcije, (c) 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) i (d) 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pri uvećanju od 20000x

**Slika 4.43.** XPS spektri površine uzoraka (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.44.** HRES Fe 2p za 10MAG-SGE60-deta pre sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.45.** HRES Fe 2p za 10MAG-SGT60-deta pre sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.46.** HRES C 1s za uzorak 10MAG-SGE60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.47.** HRES N 1s za uzorak 10MAG-SGE60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.48.** HRES C 1s za uzorak 10MAG-SGT60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.49.** HRES N 1s za uzorak 10MAG-SGT60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.50.** HRES Mo 3d za uzorak 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.51.** HRES Mo 3d za uzorak 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.52.** HRES Re 4f za uzorak 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

**Slika 4.53.** HRES Re 4f za uzorak 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

## **SPISAK SHEMA**

**Shema 4.1.** Reakciona shema sinteze nanokompozita sa umreživačem EGDMA

**Shema 4.2.** Reakciona shema sinteze nanokompozita sa umreživačem TMPTMA

**Shema 4.3.** Reakciona shema amino-funkcionalizacije nanokompozita 10MAG-SGE60

**Shema 4.4.** Reakciona shema amino-funkcionalizacije nanokompozita 10MAG-SGT60

## SPISAK TABELA

**Tabela 3.1.** Sastav početnih reakcionih smeša za sintezu nanokompozita sa različitim masenim udelom EGDMA i nanočestica magnetita

**Tabela 4.1.** Parametri poroznosti nanokompozita sintetisanih sa različitim udelom umreživača EGDMA

**Tabela 4.2.** Parametri poroznosti za 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60

**Tabela 4.3.** Elementarni sastav nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita

**Tabela 4.4.** Procenat konverzije epoksidnih grupa, koncentracija liganda i koncentracija amino grupa za 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta

**Tabela 4.5.** Parametri poroznosti uzoraka SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta, SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

**Tabela 4.6.** Raspodela veličine pora po veličini njihovih prečnika u % za uzorke SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta, SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

**Tabela 4.7.** Rezultati SEM-EDX analize površine i poprečnog preseka čestica 10MAG-SGE60, 10MAG-SGT60, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta

**Tabela 4.8.** Topografski parametri dobijeni AFM analizom

**Tabela 4.9.** Magnetne karakteristike nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita

**Tabela 4.10.** Karakteristične temperature termičke degradacije i vrednosti suvog ostatka nakon 600 °C za navedene uzorke

**Tabela 4.11.** Uticaj početne koncentracije rastvora jona Mo(VI) i Re(VII) na efikasnost uklanjanja i ravnotežne kapacitete sorpcije pomoću uzorka 10MAG-SGE60-deta (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Tabela 4.12.** Uticaj početne koncentracije rastvora jona Mo(VI) i Re(VII) na efikasnost uklanjanja i ravnotežne kapacitete sorpcije pomoću uzorka 10MAG-SGT60-deta (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Tabela 4.13.** Karakteristični parametri za Lengmirovu i Frojndlihovu adsorpcionu izotermu za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )



**Tabela 4.14.** Karakteristični parametri za Lengmirovu i Frojndlihovu adsorpcionu izotermu za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Tabela 4.15.** Reakcioni kinetički parametri za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

**Tabela 4.16.** Reakcioni kinetički parametri za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 6$ )

**Tabela 4.17.** Rezultati SEM-EDX analize površine i poprečnog preseka čestica 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	3
2.1. Nanočestice magnetita .....	3
2.1.1. Sinteza nanočestica magnetita .....	4
2.1.1.1. Taloženje iz rastvora (ko-precipitacija).....	4
2.1.1.2. Termalna dekompozicija .....	5
2.1.1.3. Mikroemulziona metoda ili metoda obrnutih micela .....	5
2.1.2. Magnetna svojstva magnetita .....	5
2.2. Polimerni nanokompoziti.....	9
2.2.1. Dobijanje nanokompozita polimer/magnetit .....	9
2.2.1.1. In-situ sinteza nanočestica magnetita u polimeru .....	11
2.2.1.2. In-situ polimerizacija u prisustvu nanočestica magnetita .....	11
2.2.2. Nanokompoziti na bazi glicidil-metakrilata i magnetita .....	12
2.3. Molibden i renijum u vodi .....	14
2.3.1. Molibden i njegovo uklanjanje iz vodenih rastvora .....	14
2.3.2. Renijum i njegovo uklanjanje iz vodenih rastvora .....	15
2.3.3. Selektivno uklanjanje jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora.....	15
2.4. Adsorpcija .....	18
2.4.1. Adsorpcione izoterme.....	19
2.4.1.1. Model Langmirove adsorpcione izoterme.....	20
2.4.1.2. Model Frojndlihove adsorpcione izoterme .....	21
2.4.2. Kinetika sorpcije.....	21
2.4.2.1. Kinetički model pseudo-prvog reda .....	22
2.4.2.2. Kinetički model pseudo-drugog reda .....	22
2.4.2.3. Model unutar-čestične difuzije.....	23
2.4.2.4. Bojdov model .....	24
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	26
3.1. Korišćene hemikalije .....	26
3.2. Optimizacija sastava reakcione smeše za sintezu nanokompozita na bazi GMA i magnetita.....	27
3.3. Postupak sinteze kopolimera i nanokompozita GMA/magnetit .....	27

3.4.	Postupak amino-funkcionalizacije nanokompozita .....	28
3.5.	Metode karakterizacije.....	29
3.5.1.	Sito analiza .....	29
3.5.2.	Elementarna analiza.....	29
3.5.3.	Određivanje sadržaja dostupnih amino grupa u amino-funkcionalizovanim nanokompozitima .....	29
3.5.4.	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	30
3.5.5.	Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	30
3.5.6.	Metoda živine porozimetrije.....	30
3.5.7.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energodisperzivna spektroskopija X-zracima (EDX).....	31
3.5.8.	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	31
3.5.9.	Mikroskopija atomskih sila (AFM) .....	31
3.5.10.	Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	32
3.5.11.	Plamena atomska apsorpciona spektrometrija (FAAS).....	32
3.5.12.	SQUID magnetometar .....	32
3.5.13.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja nanokompozita ( $pH_{PZC}$ ) .....	32
3.6.	Sorpcija jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora na amino-funkcionalizovanim nanokompozitima.....	33
3.6.1.	Uticaj početne pH vrednosti rastvora .....	34
3.6.2.	Uticaj vremena kontakta.....	34
3.6.3.	Uticaj početne koncentracije jona metala u rastvoru.....	35
3.6.4.	Uticaj temperature .....	35
3.6.5.	Uticaj jonske jačine rastvora .....	36
3.6.6.	Uticaj koegzistirajućih anjona i katjona .....	36
3.7.	Karakterizacija amino-funkcionalizovanih nanokompozita nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora.....	36
3.7.1.	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) .....	37
4.	REZULTATI I DISKUSIJA .....	38
4.1.	Sinteza i karakterizacija makroporoznih kopolimera, nanokompozita i amino-funkcionalizovanih nanokompozita .....	38

4.1.1.	Optimizacija sastava početne reakcione smeše za sintezu nanokompozita GMA/magnetit .....	40
4.1.2.	Određivanje granulometrijskog sastava.....	45
4.1.3.	Određivanje elementarnog (hemijskog) sastava i sadržaja amino grupa .	47
4.1.4.	Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR).....	48
4.1.5.	Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	50
4.1.6.	Živina porozimetrija .....	51
4.1.7.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	54
4.1.8.	Mikroskopija atomskih sila (AFM).....	58
4.1.9.	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	60
4.1.10.	Ispitivanje magnetnih svojstava nanokompozita.....	61
4.1.11.	Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	64
4.1.12.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja amino-funkcionalizovanih nanokompozita .....	67
4.2.	Sorpcija jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita.....	68
4.2.1.	Uticaj pH rastvora.....	68
4.2.2.	Uticaj vremena kontakta.....	70
4.2.3.	Uticaj početne koncentracije jona metala u rastvoru.....	72
4.2.4.	Uticaj temperature .....	78
4.2.5.	Kinetička studija .....	79
4.2.6.	Uticaj jonske jačine rastvora .....	87
4.2.7.	Uticaj koegzistirajućih anjona i katjona .....	89
4.2.8.	Karakterizacija amino-funkcionalizovanih nanokompozita nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII).....	90
4.2.8.1.	Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR) ..	90
4.2.8.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	92
4.2.8.3.	Fotoelektronska spektroskopija pomoću X-zraka (XPS).....	94
5.	ZAKLJUČAK .....	103
6.	LITERATURA.....	107
7.	BIOGRAFIJA AUTORA.....	118
	Izjava o autorstvu.....	119

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	120
Izjava o korišćenju.....	121

## 1. UVOD

Za uklanjanje jona teških, prelaznih, refraktornih metala i metala retke zemlje iz vodenih rastvora ili otpadnih voda koriste se konvencionalni postupci kao što su elektroforeza, ultrafiltracija, ekstrakcija, reverzna osmoza, jonska izmena i hemijsko taloženje i sorpcija. Među pomenutim tehnikama sorpcija kao separaciona metoda zauzima jedno od najznačajnijih mesta, zbog jednostavnosti, efikasnosti, fleksibilnosti i ekonomičnosti. Poslednjih godina se poklanja sve više pažnje razvoju novih sorbenata sa poboljšanim karakteristikama, kao što su kapacitet, selektivnost, mogućnost regeneracije i višekratne upotrebe u dugom vremenskom periodu eksploatacije kao i mehanička stabilnost u uslovima primene. Polimerni materijali su se u oblasti uklanjanja jona različitih metala iz vodenih rastvora do sada pokazali kao veoma selektivni i efikasni sorbenti. Umreženi makroporozni kopolimeri na bazi glicidilmetakrilata, GMA, su od velikog interesa, kako sa praktičnog, tako i sa fundamentalnog aspekta, jer činjenica da se epoksidna grupa u molekulu GMA relativno lako može prevesti u keto, amino ili karboksilnu grupu, omogućava njihovu primenu u različite svrhe. Makroporozni kopolimeri na bazi GMA modifikovani aminima, zahvaljujući razvijenoj specifičnoj površini, a samim tim i velikom broju reaktivnih funkcionalnih grupa, spadaju u izuzetno zanimljive sorbente za selektivno uklanjanje i/ili regeneraciju određenih (jednog ili više) jona metala iz vodenih rastvora. U cilju lakšeg razdvajanja zasićenog sorbenta od tretiranog vodenog rastvora, u novije vreme se sintetišu i primenjuju magnetni sorbenti, kao kompoziti polimera i magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pokazano je da su ovi kompoziti podjednako dobri sorbenti i za neorganske i za organske zagađujuće materije. Optimizacijom procesa sinteze, odnosno izborom odgovarajućeg umreživača i njegove količine, kao i količine magnetita, može se uticati na fizičko-hemijska svojstva dobijenih kompozita, a samim tim i na njegova sorpciona svojstva.

Predmet ovog rada je dobijanje i karakterizacija makroporoznih polimernih nanokompozita na bazi GMA i magnetita. Uzorci makroporoznih magnetnih nanokompozita su dobijeni metodom *in situ* suspenzione kopolimerizacije GMA sa etilen glikol dimetakrilatom (EGDMA) ili trimetilolpropan trimetakrilatom (TMPTMA) u prisustvu nanočestica magnetita. Nakon sinteze, zahvaljujući prisustvu reaktivne epoksidne grupe, uzorci makroporoznih nanokompozita su funkcionalizovani

dietilentriaminom. Svi sintetisani uzorci su detaljno okarakterisani u pogledu strukture, termičkih, magnetnih i morfoloških svojstava.

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se dobijeni amino-funkcionalizovani magnetni makroporozni nanokompoziti ispituju kao sorbenti za efikasno uklanjanje i separaciju jona renijuma i molibdena iz vodenih rastvora.

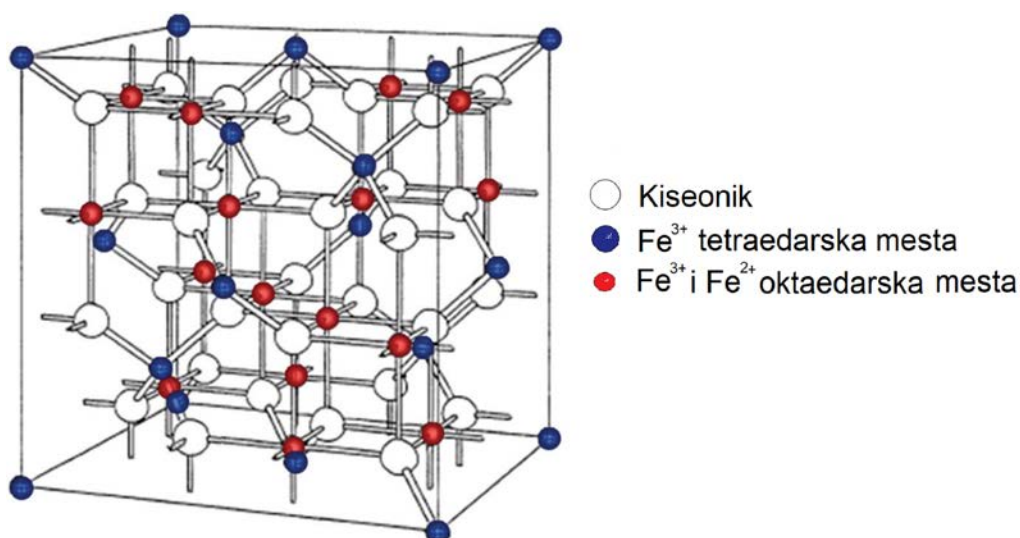
Pregled literature je pokazao da magnetni makroporozni nanokompoziti na bazi GMA sintetisani u ovom radu i upotrebljeni kao sorbenti za selektivno uklanjanje jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora do sada nisu bili predmet naučnih istraživanja.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Nanočestice magnetita

Poslednjih par decenija istraživanje nanočestica predstavlja jednu od prioritarnih tema u svetskoj nauci. Termin nanočestice podrazumeva čestica veličine od 1 do 100 nm. Ustanovljeno je da fizička i hemijska svojstva nanočestica zavise od načina sinteze i veličine čestica<sup>1,2</sup>. Zahvaljujući boljim ili potpuno novim optičkim, električnim, magnetnim, površinskim i mehaničkim svojstvima, nanočestice imaju veliku primenu u elektronici, fizici, biomedicini, dizajnu novih materijala itd.<sup>3-6</sup>. Mogućnost kontrolisane sinteze magnetnih nanočestica, u cilju dobijanja materijala određenih fizičko-hemijskih, a pre svega magnetnih svojstava, čini ove čestice veoma interesantnim i pogodnim za naučna istraživanja i primenu<sup>7-11</sup>.

U poslednje vreme velika pažnja je usmerena na nanočestice oksida gvožđa, koje su u odnosu na nanočestice čistog metala i druge magnetne materijale, hemijski stabilnije i prema Američkoj administraciji za hranu i lekove (*eng.* FDA - U.S. Food and Drug Administration) netoksične za ljudski organizam<sup>12</sup>. Dva najčešće korišćena oksida gvožđa su magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ili  $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) zbog njihovih magnetnih svojstava, hemijske stabilnosti i niske cene proizvodnje.



Slika 2.1. Kristalna struktura magnetita<sup>13</sup>



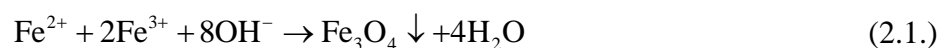
Magnetit je crni mineral koji sadrži  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  jone u stehiometrijskom odnosu 2:1. To je najmagnetičniji prirodni mineral na Zemlji sa jednim od najvećih nalazišta u severnoj Švedskoj <sup>14</sup>. Magnetit poseduje kristalnu strukturu inverznog spinela koja se sastoji od površinski centrirane kubne rešetke jona kiseonika sa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  katjonima koji zauzimaju 8 tetraedarskih i 16 oktaedarskih mesta (Slika 2.1.). Zbog stabilizacije energije kristalnog polja,  $\text{Fe}^{2+}$  joni se nalaze u oktaedarskim položajima, dok su  $\text{Fe}^{3+}$  joni ravnomerno raspoređeni između tetraedarskih i oktaedarskih položaja <sup>13</sup>.

### 2.1.1. *Sinteza nanočestica magnetita*

Cilj sinteze nanočestica je dobijanje čestica uniformne veličine i oblika. U literaturi je opisan određen broj metoda za sintezu nanočestica magnetita od kojih se najčešće koriste: metoda taloženjem iz rastvora (metoda ko-precipitacije) <sup>15,16</sup>, termalna dekompozicija <sup>17,18</sup> i mikroemulziona metoda ili metoda obrnutih micela <sup>19</sup>. Zajedničko za sve njih je da se polazi od rastvora hemijskog prekursora, a da u toku sinteze dolazi do hemijske reakcije u kojoj se formira čvrsta faza tj. nerastvorno jedinjenje. Ove metode su fokusirane na sintezu nanočestica veličine 2 – 20 nm sa superparamagnetnim svojstvima na sobnoj temperaturi. Pored pomenutih metoda, za sintezu nanočestica magnetita koriste se još i hidrotermalna <sup>20</sup> i sonohemijska metoda <sup>21</sup>, kao i sprej piroliza <sup>22,23</sup>.

#### 2.1.1.1. *Taloženje iz rastvora (ko-precipitacija)*

Metoda koprecipitacije se zasniva na taloženju nanočestica magnetita u baznom rastvoru  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona. Zbog osetljivosti magnetita na oksidaciju, sinteza se izvodi u atmosferi inertnog gasa <sup>15</sup>. Danas se većina komercijalnih nanočestica magnetita dobija ovom metodom. Hemijska reakcija dobijanja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  metodom koprecipitacije prikazana je jednačinom 2.1.



Na osnovu termodinamike prikazane reakcije, do potpunog taloženja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dolazi pri molskom odnosu  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona od 1:2 i pri pH vrednosti u opsegu od 8 do 14 <sup>24</sup>.

### 2.1.1.2. *Termalna dekompozicija*

Ova metoda se sastoji iz termalne dekompozicije organometalnih jedinjenja u organskim rastvaračima uz dodatak masnih kiselina i amina kao stabilizirajućih površinski aktivnih supstanci<sup>17,25,26</sup>. Veličina i oblik nanočestica se može kontrolisati variranjem reaktivnosti i koncentracije početnih komponenti. Termalna dekompozicija organskih prekursora omogućava sintezu dobro iskristalinskih uzoraka sa uskom raspodelom veličine i dobrom kontrolom veličine čestice.

Jedan od glavnih nedostataka ove metode je visoka reakciona temperatura koja je neophodna za nukleaciju i rast nanočestica oksida. Takođe, upotreba toksičnih stabilizirajućih površinski aktivnih supstanci i organskih prekursora ograničava primenu nanočestica dobijenih ovom metodom<sup>27</sup>.

### 2.1.1.3. *Mikroemulziona metoda ili metoda obrnutih micela*

Mikroemulzija je termodinamički stabilna izotropna mešavina dve nemešljive tečnosti koja se sastoji od nanostrukturnih domena jedne tečnosti u drugoj, između kojih se nalazi sloj površini aktivnih supstanci<sup>28</sup>. Međufazni film površinski aktivnih supstanci ograničava nukleaciju, rast i aglomeraciju dobijenih nanočestica. Kod sinteze nanočestica magnetita, soli gvožđa se rastvaraju u kapljicama vode ("vodeno jezgro") oko kojih se nalazi sloj hidrofobne površinski aktivne supstance. "Vodena jezgra" su homogeno dispergovana u uljanoj fazi i služe kao nanoreaktori u kojima se odvija sinteza nanočestica metodom ko-precipitacije. Veličina "vodenog jezgra" takozvane obrnute micelle je određena odnosom vode i površinski aktivne supstance<sup>29</sup>. Sintezom u mikroemulziji se mogu dobiti nanočestice uniformnog oblika i veličine. Ipak, potreba za velikom količinom rastvora, pri čemu se dobija mala količina nanočestica, čine ovu metodu ekonomski neisplativom.

### 2.1.2. *Magnetna svojstva magnetita*

Svi materijali u izvesnom stepenu poseduju magnetna svojstva i u skladu sa njima reaguju sa spoljašnjim magnetnim poljem. Ponašanje materijala u spoljašnjem magnetnom polju je posledica prirode nosilaca magnetizma i karaktera uzajamnog

dejstva među njima. Utvrđeno je da magnetno ponašanje materijala određuje magnetizam elektronskog omotača odnosno magnetna svojstva elektrona, jer je dokazano da je magnetizam elektronskog omotača nekoliko puta veći od magnetizma atomskog jezgra koji je određen magnetnim svojstvima nukleona<sup>30</sup>.

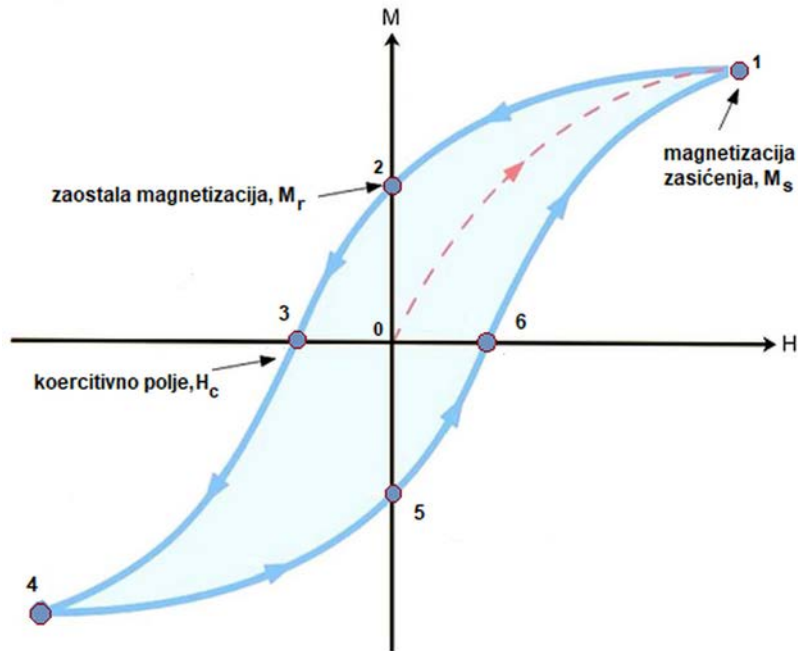
Prilikom unošenja materijala u magnetno polje u njemu dolazi do pojave magnetnog momenta, koji se najčešće izražava po jedinici zapremine i naziva se magnetizacijom –  $M$ . Zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja –  $M(H)$ , kao i zavisnost magnetizacije od temperature –  $M(T)$ , se koristi za analiziranje magnetnih svojstava materijala. U zavisnosti od svojih magnetnih svojstava, materijali se mogu podeliti na: dijamagnetne, paramagnetne, feromagnetne, ferimagnetne i antiferomagnetne materijale<sup>31</sup>.

Feromagnetni materijali poseduju stalni magnetni dipolni moment i karakteriše ih uređenost magnetnih dipolnih momenata izvan dejstva spoljašnjeg magnetnog polja odnosno spontana magnetizacija. Spontana magnetizacija nastaje kao posledica jakih interakcija između magnetnih momenata. Feromagnetni materijali su podeljeni na oblasti homogene magnetizacije tj. domene. unutar kojih su magnetni momenti orijentisani u istom pravcu i smeru. Domeni različito orijentisanih magnetnih momenata su razdvojeni domenskim zidom. Povišenje temperature dovodi do transformacije feromagnetnih u paramagnetne materijale (karakteriše ih haotična orijentacija magnetnih momenata izvan dejstva spoljašnjeg magnetnog polja usled termičkog kretanja). Ovaj prelaz se odvija na Kirijevoj (Curie) temperaturi ( $T_C$ ). Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja pri temperaturi ispod Kirijeve temperature, dolazi do promene orijentacije i veličine magnetnih domena<sup>32</sup>.

Ferimagnetni materijali isto kao i feromagnetni materijali poseduju spontanu magnetizaciju. Za razliku od feromagnetika u ferimagneticima magnetni momenti su antiparalelni, međutim oni se ne kompenzuju u potpunosti jer su različitih vrednosti. Slično kao kod feromagnetnih, spontana magnetizacija ferimagnetnih materijala se narušava iznad Kirijeve temperature. Voluminozni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  spada u grupu ferimagnetnih materijala ispod njegove Kirijeve temperature. Vrednost Kirijeve temperature za voluminozni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  iznosi 856 K<sup>33,34</sup>.

Feri- i feromagnetne materijale karakteriše postojanje histerezisne petlje (slika 2.2.) koja pokazuje ponašanje ovih materijala u spoljašnjem magnetnom polju ispod

Kirijske temperature ( $T < T_C$ ). Prilikom unošenja feri- i feromagnetnih materijala u spoljašnje magnetno polje, magnetni momenti njihovih domena se orijentišu u smeru spoljašnjeg magnetnog polja. Vrednost magnetizacije se povećava sa povećanjem jačine primenjenog spoljašnjeg magnetnog polja, što je na slici prikazano krivom od tačke 0 do tačke 1.

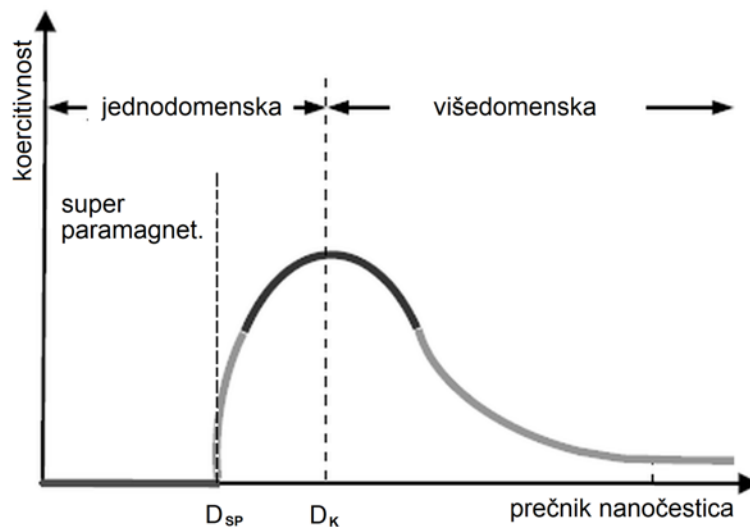


**Slika 2.2.** Histerezisna petlja feromagnetnih i ferimagnetnih materijala <sup>30</sup>

Kada se magnetni momenti svih domena postave u smeru spoljašnjeg magnetnog polja, magnetizacija dostiže svoju maksimalnu vrednost (tačka 1). Maksimalna vrednost magnetizacije se naziva saturaciona magnetizacija odnosno magnetizacija zasićenja –  $M_S$ . Kada se jačina primenjenog spoljašnjeg magnetnog polja smanji na nulu, magnetizacija uzorka još uvek postoji (tačka 2) usled zaustavljanja domenskih zidova u nekim metastabilnim stanjima. Ova magnetizacija se naziva remanentna odnosno zaostala magnetizaciju –  $M_r$ . Da bi se uklonila zaostala magnetizacija neophodno je primeniti spoljašnje magnetno polje suprotnog smera. Jačina magnetnog polja pri kojoj magnetizacija ima vrednost nula, naziva se koercitivno polje -  $H_C$  (tačka 3). Daljim povećanjem polja suprotnog smera postiže se maksimalna vrednost magnetizacije u suprotnom smeru (tačka 4). Ponovnim smanjivanjem jačine polja do vrednosti nula i povećanjem polja u suprotnom smeru magnetizacija uzorka raste i vraća se u tačku 1, u kojoj je uzorak maksimalno namagnetisan, te je time histerezisna petlja zatvorena.

Histerezisna petlja pokazuje da magnetizacija feri- i feromagnetnih materijala zavisi od istorije magnetizacije tj. od polja čijem delovanju materijal ranije bio izložen i od trenutnog primenjenog polja <sup>30</sup>.

Veličina, morfologija, način sinteze i mikrostruktura čestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  igraju ključnu ulogu u ponašanju magnetita pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja <sup>35</sup>. Za razliku od voluminoznog, nanočestice magnetita ispod kritične vrednosti dimenzije prečnika postaju jednodomenske, tj. imaju samo jedan magnetni domen, jer je to energetski povoljnije <sup>36</sup>. Kritična vrednost prečnika za sferne nanočestice magnetita je 128 nm <sup>37</sup>. U takvim jednodomenskim sistemima može doći do pojave superparamagnetizma odnosno, iznad temperature blokiranja -  $T_B$  magnetni momenti su slučajno orijentisani u svim pravcima, slično kao kod paramagnetnih materijala. Superparamagnetni materijali pokazuju sledeće karakteristike: zavisnost magnetnih svojstava od prethodnog tretmana, postojanje histerezisne petlje ispod  $T_B$  i njeno nepojavljivanje iznad  $T_B$ .



**Slika 2.3.** Zavisnost koercitivnog polja od prečnika nanočestica <sup>32</sup>

Na slici 2.3. je prikazana zavisnost jačine koercitivnog polja od veličine prečnika nanočestica. Kada je veličina čestica veća od određene kritične vrednosti prečnika –  $D_K$  materijal je sastavljen od više domena (višedomenska struktura), dok se jednodomenska struktura materijala javlja kod materijala čija je veličina čestica ispod kritične vrednosti prečnika. Kod nanočestica sa dimenzijama čestica ispod  $D_{SP}$ , materijal postaje superparamagnetni. Sa slike se vidi da koercitivnost raste sa smanjenjem veličine

čestica do kritične vrednosti, nakon čega počinje da opada i posle određene vrednosti  $D_{SP}$ , koercitivno polje je jednako nuli. Sa druge strane, za velike vrednosti prečnika čestica, vrednost koercitivnog polja teži konstantnoj vrednosti što je karakteristika voluminoznog materijala.

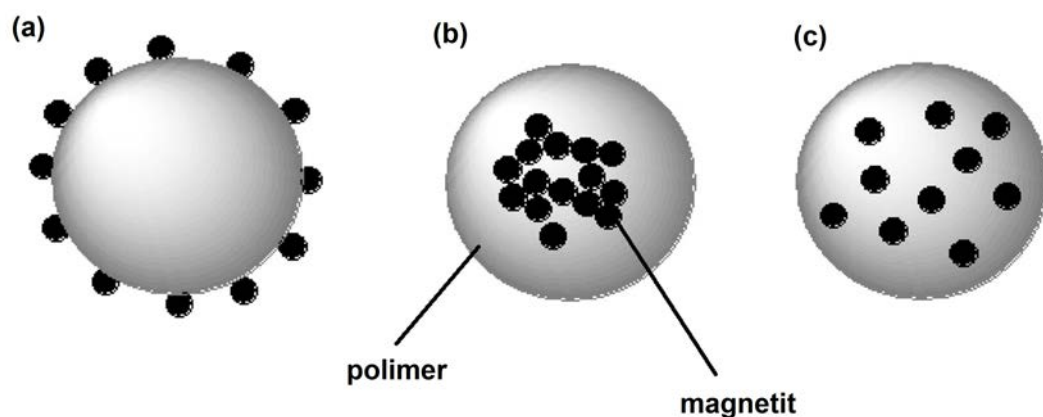
## 2.2. Polimerni nanokompoziti

Kompozitni materijali su dvofazni ili višefazni sistemi koji nastaju kombinovanjem dva ili više materijala. Polazni materijali imaju međusobno različita svojstva, a njihov spoj daje potpuno novi materijal, koji poseduje jedinstvena, sasvim nova i strukturno, hemijski ili termički poboljšana svojstva u odnosu na sastavne komponente <sup>38</sup>. Polazni materijali (komponente) se međusobno ne mešaju niti rastvaraju, tako da se unutar kompozita jasno razlikuju dve ili više faza. Osnovnu strukturu kompozitnih materijala izgrađuje kontinualna faza ili matrica i diskontinualna faza ili punilo. Svojstva kompozita zavise od svojstava matrice i punila, veličine i raspodele punila, zapreminskog udela komponenti, oblika komponenti, prirode i jačine veze među konstituentima. Novi pomak u razvoju kompozitnih materijala učinjen je početkom devedesetih godina prošlog veka, sa uvođenjem nanometarskih punila u polimernu matricu i pojavom nove grupe kompozitnih materijala, polimernih nanokompozita <sup>39</sup>. Pod polimernim nanokompozitima podrazumevaju se materijali kod kojih su punila ili ojačivači nanometarskih dimenzija raspršeni u polimernoj matrici <sup>40</sup>. U cilju postizanja željenih svojstava polimernih nanokompozita, neophodno je obezbediti homogenu i stabilnu disperziju nanopunila u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo, potrebno je razdvojiti čestice nanopunila koje se drže zajedno jakim međučestičnim silama i obezbediti dovoljno jake interakcije na graničnoj površini polimer/punilo. Tipična nanopunila koja se koriste kod polimernih nanokompozita su: slojevita punila (alumino-silikati), vlaknasta punila (nanocevi i nanovlakna) i nanočestice (čad,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ...).

### 2.2.1. Dobijanje nanokompozita polimer/magnetit

Poslednjih dvadeset godina, nanokompoziti polimer/magnetit privukli su veliku pažnju istraživača i pronašli široku primenu u raznim oblastima <sup>41-44</sup>. Nanokompoziti

polimer/magnetit, sastavljeni od magnetnih nanočestica ugrađenih u polimernu matricu, kombinuju strukturalna, fizička i hemijska svojstva neorganske i organske komponente <sup>45</sup>. Naime, magnetne nanočestice omogućavaju brzo i jednostavno odvajanje nanokompozitnih čestica primenom spoljašnjeg magnetnog polja, dok polimer stabilizuje magnetne nanočestice i sprečava njihovu agregaciju koja se javlja usled nerastvorljivosti i velike specifične površine <sup>46</sup>. Na osnovu načina na koji se nanočestice magnetita ugrađuju u polimernu matricu, postoje tri osnovna tipa morfologije nanokompozita polimer/magnetit koji su prikazani na slici 2.4.



**Slika 2.4.** Šematski prikaz tri tipa morfologije čestica nanokompozita polimer/magnetit: (a) polimer jezgro – magnetit omotač, (b) magnetit jezgro – polimer omotač i (c) magnetne čestice homogeno raspoređene u polimernoj matrici <sup>47</sup>

Prva dva tipa čestica nanokompozita polimer/magnetit karakteriše morfologija jezgro – omotač. Prvi tip morfologije čestica nanokompozita predstavlja jezgro sačinjeno od polimera oko koga se nalazi omotač nanočestica magnetita (slika 2.4.a). Kod drugog tipa morfologije, čestice nanokompozita su sastavljene od jezgra magnetita oko koga se nalazi polimerni omotač (slika 2.4.b). Treći tip morfologije čestica nanokompozita polimer/magnetit predstavlja homogeno raspoređene nanočestice magnetita u polimernoj matrici (slika 2.4.c).

Raspodela čestica magnetita u polimernoj matrici zavisi od načina dobijanja nanokompozita. Postoje tri metode za dobijanje nanokompozita polimer/magnetit. Prva metoda predstavlja *in-situ* formiranje nanočestica magnetita u polimeru, druga metoda obuhvata *in-situ* polimerizacija u prisustvu nanočestica magnetita i treća metoda

predstavlja dobijanje čestica nanokompozita iz prethodno formiranog polimera i nanočestica magnetita<sup>37</sup>. U nastavku su detaljno opisane metoda *in-situ* formiranje nanočestica magnetita u polimeru i metoda *in-situ* polimerizacija u prisustvu nanočestica magnetita koje se najčešće koriste za dobijanje nanokompozita polimer/magnetit.

#### 2.2.1.1. *In-situ sinteza nanočestica magnetita u polimeru*

Čestice nanokompozita polimer/magnetit mogu se pripremiti metodom *in-situ* sinteze nanočestica magnetita metodom ko-precipitacije soli  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  direktno u polimernoj matrici. Polimerna matrica ograničava rast čestica magnetita. Kao rezultat toga, čestice magnetita dobijene metodom ko-precipitacije u prisustvu polimera su manje veličine nego čestice magnetita dobijene istom metodom u odsustvu polimera<sup>48</sup>. Nanokompoziti polimer/magnetit na bazi polistirena<sup>49</sup>, poliakrilamida<sup>50</sup> i kopolimeri N-izopropilakrilamida i glicidilmetakrilata<sup>51</sup> uspešno su dobijeni postupkom *in-situ* sinteze nanočestica magnetita u polimernoj matrici. Ovom metodom moguće je dobiti sva tri tipa navedene morfologije nanokompozita polimer/magnetit prikazana na slici 2.4. Kod polimera kod kojih je onemogućeno prodiranje soli gvožđa unutar čestice polimera, koprecipitacija nanočestica magnetita se vrši na površini čestica polimera, što kao posledicu ima formiranje čestica nanokompozita sa morfologijom prikazanom na slici 2.4.a. Nanokompoziti sa morfologijom kod kojih jezgro čine nanočestice magnetita oko kojih se nalazi polimerni omotač (slika 2.4.b), uspešno se dobijaju prilikom sinteze nanočestica magnetita u rastvoru polimera. Kada se kao polimerna matrica koriste porozni polimeri kod kojih je omogućeno prodiranje soli gvožđa u unutrašnjost polimerne čestice, favorizovano je stvaranje strukture prikazane na slici 2.4.c.

#### 2.2.1.2. *In-situ polimerizacija u prisustvu nanočestica magnetita*

Druga metoda za dobijanje čestica nanokompozita polimer/magnetit zasniva se na ugradnji nanočestica magnetita u polimernu matricu u toku procesa polimerizacije. Na ovaj način, morfologiju čestica nanokompozita koju čini polimerno jezgro – magnetni omotač moguće je dobiti pomoću Pickering (Pickering) emulzije odnosno polimerizacijom monomernih kapljica koje su stabilizovane nanočesticama magnetita



<sup>52</sup>. Polimerizacije bazirane na Pickering emulziji uključuju Pickering miniemulzionu polimerizaciju, Pickering suspenzionu polimerizaciju, Pickering disperzionu polimerizaciju i Pickering emulzionu polimerizaciju transferom atoma (ATRP). Drugi tip morfologije nanokompozita polimer/magnetit, magnetno jezgro – polimerni omotač, obično se dobija polimerizacijom monomera i umreživača na površini nanočestica magnetita <sup>53,54</sup> ili inkapsulacijom nanočestica magnetita u blok-kopolimerne micelle <sup>55</sup>. Struktura nanokompozitnih čestica kod kojih su nanočestice magnetita homogeno dispergovane u polimernoj matrici može se dobiti *in-situ* emulzionom, suspenzionom, disperzionom, miniemulzionom i mikroemulzionom polimerizacijom <sup>47,56-61</sup>.

### **2.2.2. Nanokompoziti na bazi glicidil-metakrilata i magnetita**

Veliko interesovanje za polimerne nanokompozite na bazi glicidil-metakrilata (GMA, 2,3-epoksi propilmetakrilat), kako sa praktičnog, tako i sa fundamentalnog aspekta, proizilazi iz mogućnosti njihove primene kao reaktivnih nanokompozita. Reaktivna epoksidna grupa koja se nalazi u monomernom ostatku GMA može se relativno lako, reakcijom otvaranja prstena sa nukleofilnim i elektrofilnim reagensima, prevesti u amino, hidroksilnu, keto ili karboksilnu grupu što omogućava široku oblast primene ovih nanokompozita. U literaturi postoji veći broj radova posvećenih dobijanju reaktivnih nanokompozita na bazi kopolimera GMA i različitih komonomera za različite namene, od kojih će samo neki biti ovde pomenuti.

Bajramoglu (Bayramoğlu) i saradnici <sup>62</sup> su sintetisali superparamagnetni porozni nanokompozit u dva koraka polazeći od monomera GMA, metilmetakrilata (MMA) i etilen glikol dimetakrilata (EGDMA). U prvom koraku su sintetisali suspenzionom kopolimerizacijom feri-p-(GMA-MMA-EGDMA) čestice. U drugom koraku su konvencionalnom metodom ko-precipitacije oksida gvožđa sintetisali magnetni p(GMA-MMA-EGDMA) nanokompozit. Istovremeno sa sintezom magnetnog nanokompozita u drugom koraku izvršena je i njegova amino-funkcionalizacija u prisustvu amonijaka. Funkcionalizovani nanokompozit korišćen je za imobilizaciju enzima hloroperoksidaze <sup>63</sup> i uklanjanje jona žive iz vodenog rastvora <sup>64</sup>.

Grupa autora je metodom *in-situ* suspenzionizacije polimerizacije u prisustvu nanočestica magnetita stabilisanih oleinskom kiselinom sintetisala magnetni nanokompozit, polazeći od monomera MMA, GMA i divinilbenzena (DVB) <sup>65</sup>.

Dobijeni M-ko-poli(MMA-DVB-GMA) nanokompoziti sa različitim udelom GMA su naknadno reakcijom otvaranja epoksidnog prstena funkcionalizovani ca etilendiaminom (EDA). Oni su pokazali da sa povećanjem udela GMA u amino-funkcionalizovanim nanokompozitima raste prečnik dobijenih čestica i opada magnetizacija zasićenja. Amino-funkcionalizovani nanokompoziti sintetisani u ovom radu, korišćeni su za uklanjanje jona Cr(VI) iz vodenog rastvora.

U radu Pua (Pu) i saradnika uspešno je sintetisan nanokompozit na bazi kopolimera DVB i GMA <sup>66</sup>. Čestice nanokompozita sintetisani su metodom *in-situ* emulzione kopolimerizacije u prisustvu nanočestica magnetita srednjeg prečnika 10 nm stabilisanih oleinskom kiselinom. Nanočestice Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stabilizovane oleinskom kiselinom dobijene su metodom ko-precipitacije. Stabilizacija nanočestica magnetita oleinskom kiselinom rađena je u cilju sprečavanja agregacije nanočestica i očuvanja njihovih fizičko-hemijskih svojstava. Pu i saradnici su ovom metodom dobili čestice magnetičnog nanokompozita sa srednjim prečnikom čestica od 200 nm i visokom vrednošću magnetizacije zasićenja od 33,66 emu/g.

Metodom *in-situ* suspenzionzione polimerizacije Atia i saradnici <sup>67</sup> su uspešno sintetisali magnetični nanokompozit GMA sa hidrofilnim (*N,N'*-metilenbisakrilamid (MBA)) i hidrofobnim (divinilbenzen (DVB)) umreživačem. Dobijene nanokompozite su naknadno funkcionalizovali tetraetilenpentaminom i ispitivali proces sorpcije jona Mo(VI) iz vodenih rastvora pri statičkim i dinamičkim uslovima.

Lu i saradnici su metodom mikro-suspenzione kopolimerizacije sintetisali neporozni magnetični nanokompozit GMA i EGDMA sa strukturom čestica magnetično jezgro – polimerni omotač <sup>68</sup>. Ovom metodom dobili su superparamagnetičan nanokompozit sa vrednošću magnetizacije zasićenja od 19,9 emu/g i veličinom čestica u ospegu od 1000 nm do 10000 nm.

Zang (Zhang) i saradnici su uspešno sintetisali magnetni polimerni kompozit sa matricom na bazi kopolimera stirena (St) i GMA sa visokim sadržajem magnetita metodom disperzione kopolimerizacije <sup>47</sup>. U sintezi magnetnog polimernog kompozita korišćene su nanočestice magnetita stabilizovane oleinskom kiselinom i viniltrietoksisilanom. Na osnovu TG analize i merenjem magnetnih svojstava pomoću vibracionog magnetometra utvrđen je visok sadržaj magnetita (oko 70 %).

## 2.3. Molibden i renijum u vodi

### 2.3.1. Molibden i njegovo uklanjanje iz vodenih rastvora

Molibden (Mo) je srebrnobeo, tvrd prelazni metal, koji ima šestu najvišu temperaturu topljenja među svim poznatim elementima. Otkrio ga je švedski naučnik Karl Vilhelm Šele (Carl Wilhelm Scheele) 1778. godine. U prirodi se ne javlja u svom slobodnom (elementarnom) obliku. U Zemljinoj kori molibden je zastupljen u količini od 1,5 ppm u obliku svojih ruda od koje je najvažnija molibdenit<sup>69,70</sup>.

U niskim koncentracijama, molibden je biološki mikroelement koji ima važnu funkciju u aktivnostima ksantin-oksidge, sulfid-oksidge i aldehid-oksidge u ljudskom organizmu<sup>71,72</sup>. Takođe, jako je bitan element u metabolizmu životinja i biljaka<sup>73</sup>. Svetska zdravstvena organizacija (SZO) je 2011. godine preporučila referentnu vrednost molibdena u vodi za piće od 70 µg/L<sup>74</sup>. U morskoj vodi, molibden je jedan od najkoncentrovanijih mikroelemenata zahvaljujući svojoj stabilnosti i slaboj adsorpciji<sup>75</sup>. Molibden se može javiti u različitim oksidacionim stanjima u rasponu od +2 do +6, ali najstabilnija oksidaciona stanja su Mo(IV) i Mo(VI)<sup>76</sup>. U vodenim rastvorima, uglavnom se javlja u obliku molibdata (oksianjona sa šestovalentnim Mo) koji u zavisnosti od početne koncentracije metala i pH vrednosti vodenog rastvora može polimerizovati u polianjonski oblik<sup>77,78</sup>.

Visoka koncentracija molibdata (> 5 ppm) izaziva ozbiljan ekološki problem<sup>79</sup>. Stepentoksičnosti molibdena i njegovih jedinjenja rangira se između toksičnosti Zn(II) i Cr(III)<sup>80</sup>. U ljudskom organizmu, visoka koncentracija molibdena može izazvati zdravstvene probleme kao što su deformitet kostiju i zglobova, bolesti jetre i bubrega, anemija i sterilitet<sup>74</sup>.

Zbog brojnih problema koje izaziva u životnoj sredini, uklanjanje jona molibdena iz površinskih i podzemnih voda je od velikog značaja sa ekološke tačke gledišta. Takođe, neophodno je sačuvati ovaj mikroelement jer se njegovi resursi brzo iscrpljuju. Otuda je važno ukloniti i povratiti molibden iz vode. Postupci za uklanjanje molibdena iz površinskih i podzemnih voda zasnivaju se na različitim fizičkim i hemijskim metodama kao što su taloženje (koprecipitacija), reverzna osmoza i adsorpcija<sup>81-83</sup>. Metode taloženja i reverzne osmoze zahtevaju različite reagense i složenu opremu, tako da se sve češće pribegava uklanjanju jona Mo(VI) metodom adsorpcije<sup>67,83-86</sup>. U

literaturi je opisano uklanjanje Mo(VI) oksianjona pomoću različitih sorbenata, od kojih će samo neki biti pomenuti: hitozan<sup>69,87</sup>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>88</sup>, pirit<sup>75</sup>, magnetični kompoziti na bazi GMA funkcionalizovani aminom<sup>67</sup>.

### 2.3.2. Renijum i njegovo uklanjanje iz vodenih rastvora

Renijum (Re) je metal srebrno bele boje koji se nalazi u VIIB grupi periodnog sistema. On je jedan od najređe zastupljenih metala u Zemljinoj kori, zbog čega mu je i cena na svetskom tržištu jako visoka. Svetski resursi renijuma dostižu samo 6 miliona kg<sup>89</sup>. To je metal sa trećom najvišom tačkom topljenja odmah iza ugljenika i volframa, visoke tvrdoće i otpornosti na koroziju. Može se javiti u oksidacionim stanjima u rasponu od -1 do +7. Jedinjenja renijuma sa nižim oksidacionim stanjima manje su stabilna u odnosu na ona sa višim oksidacionim stanjima. Renijum se u prirodi nalazi u malim količinama u sulfidnim rudama bakra i molibdena čijom se preradom dobija kao sporedni proizvod<sup>90</sup>. Takođe, dobija se i regeneracijom iskorišćenih platinum-renijum katalizatora iz petrohemijske industrije. Platinum-renijum katalizatori se koriste za prečišćavanje ugljovodonika u proizvodnji goriva visokog oktanskog broja<sup>91</sup>.

Najčešće korišćene metode za rekuperaciju renijuma su koprecipitacija, ekstrakcija i adsorpcija. Prema dostupnim podacima u literaturi, adsorpcija je najčešće korišćena metoda zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i činjenice da se primenom ove metode ne stvaraju štetne supstance. U poslednjih nekoliko decenija, rađena je sorpcija renijuma na jakim baznim jonoizmenjivačima koji u svojoj strukturi sadrže kvaternarne amino grupe<sup>90</sup>, na kvaternizovanom kopolimeru na bazi 4-vinilpiridina (4-VP)<sup>92</sup> i amino-funkcionalizovanom makroporoznom kopolimeru<sup>93</sup>.

### 2.3.3. Selektivno uklanjanje jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora

Molibden se koristi u proizvodnji čelika velike izdržljivosti i otpornosti na visoke temperature kao legirajući element i inhibitor korozije<sup>94,95</sup>. Renijum se široko primenjuje u metalurgiji, vojnoj, petrohemijskoj i avio industriji<sup>96</sup>. Najvažnija mu je primena u medicini gde se koristi u imunoterapijske svrhe, u endokrinologiji i kao radioizotop u onkologiji. Primarni izvor renijuma je sulfidna ruda molibdena, molibdenit, u kojoj je koncentracija Re(VII) jona jako niska u odnosu na koncentraciju

Mo(VI) jona. Zahvaljujući sličnim jonskim radijusima i anjonskim vrstama ( $\text{ReO}_4^-$  i  $\text{MoO}_4^{2-}$ ), molibden i renijum poseduju slična hemijska svojstva zbog kojih je veoma teško razdvojiti jone ova dva metala iz vodenih rastvora<sup>89</sup>. Zbog svega navedenog, u novije vreme, sve više pažnje se poklanja selektivnom uklanjanju jona Mo(VI) i Re(VII). Za razdvajanje jona ova dva metala, koriste se različite tehnike kao što su ekstrakcija<sup>97,98</sup>, jonska izmena<sup>99</sup> i hemijska koprecipitacija<sup>100</sup>. U poslednjih nekoliko decenija, najčešće korišćena metoda za selektivno razdvajanje jona molibdena i renijuma je sorpcija. U literaturi je opisano uklanjanje jona renijuma i molibdena pomoću različitih selektivnih sorbenata, od kojih će samo neki biti pomenuti.

Zening (Zhening) i saradnici su u svojim istraživanjima ispitivali mogućnost upotrebe prirodnih materijala za selektivnu sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora. U jednom od svojih istraživanja funkcionalizovali su skrob dobijen iz stabljike kukuruza sa četiri amina (dimetilamin, dietilamin, di-*n*-oktilamin i di-2-etil-heksilamin) i ispitivali selektivnost dobijenog materijala prema jonima Mo(VI) i Re(VII)<sup>101</sup>. Ispitivali su uticaj pH vodenog rastvora metala i početne koncentracije metala na efikasnost uklanjanja analiziranih jona. Pokazali su da je najbolje razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) postignuto na uzorku gela kukuruznog stabla funkcionalizovanog sa di-*n*-oktilaminom u 1M rastvoru HCl. Prirodni materijal koji se, prema istraživanjima ove grupe autora, isto tako pokazao kao dobar selektivni sorbent za jone Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora je voće persimon (u Srbiji poznat pod nazivom japanska jabuka). Autori su prvo pripremili gel od skroba dobijenog iz otpada persimona, koji su naknadno funkcionalizovali amonijakom<sup>102</sup>. Čestice dobijenog amino-funkcionalizovanog skroba iz otpada persimona prečnika 100-150  $\mu\text{m}$  su koristili za ispitivanje selektivnog uklanjanja jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora. Ispitivali su uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na sorpciju analiziranih jona metala. Utvrdili su da amino-funkcionalizovan materijal poseduje visok afinitet za jone Mo(VI) i jako nizak afinitet (ispod 10 %) za jone Re(VII). Maksimalno razdvajanje jona analiziranih metala postignuto je pri  $\text{pH} = 1$ . Ista grupa autora ispitivala je mogućnost primene amino-funkcionalizovanog magnetičnog kompozita na bazi hitozana, dobijenog iz ljuštura krabe, za sorpciju Re(VII) iz Re-Mo binarne smeše<sup>103</sup>. Čestice ovog kompozita dobijene su postupkom *in-situ* polimerizacije hitozana sa glutaraldehydom u prisustvu nanočestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dobijeni kompozit naknadno je modifikovan *n*-oktilaminom, di-2-

etilheksilaminom, di-*n*-oktilaminom i tri-izo-oktilaminom posle čega je korišćen kao selektivni sorbenat za jone Mo(VI) i Re(VII) iz vodenog rastvora. Autori su analizirali uticaj sternih smetnji i vrste amino grupa (sekunadrni, terciarni amin i kvaternarna amonijum so) u kompozitu na selektivnost i kapacitet sorpcije jona Re(VII). Ispitali su uticaj početne pH vrednosti rastvora na efikasnost uklanjanja jona oba metala. Utvrdili su da je najbolje razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) postignuto na uzorku kompozita modifikovanom sa di-2-etilheksilaminom pri pH = 10. Metodom infracrvene spektroskopije i fotoelektronske spektroskopije pomoću X-zraka, ova grupa autora je utvrdila da se joni Re(VII) za aktivna mesta na korišćenom sorbentu vezuju mehanizmima jonske izmene i stvaranja kompleksa.

Nanočestice SiO<sub>2</sub> funkcionalizovane oktilaminom su takođe ispitivane kao adsorbent jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora <sup>104</sup>. Utvrđeno je da amino-funkcionalizovane nanočestice SiO<sub>2</sub> u opsegu pH vrednosti vodenog rastvora od 1 do 3 imaju jako visok afinitet prema okisanjonu ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> (uklonjeno je oko 92 % Re) i jako nizak afinitet prema oksianjonu MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. U opsegu početne pH vrednosti vodenog rastvora od 6 do 8 situacija je obrnuta, amino-funkcionalizovane nanočestice SiO<sub>2</sub> pokazuju jak afinitet prema jonima Mo(VI) i veoma nizak afinitet prema jonima Re(VII). Na osnovu dobijenih rezultata, Li i saradnici su pretpostavili da se joni Re(VII) za aktivna mesta na amino-funkcionalizovanim nanočesticama SiO<sub>2</sub> vezuju elektrostatički, dok je pretpostavka da se joni Mo(VI) vezuju preko vodoničnih veza.

Jia i saradnici ispitivali su mogućnost primene Merifild (Merrfiled) smole funkcionalizovane N-metilimidazolom za razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora <sup>105</sup>. Na osnovu eksperimentalnih rezultata najbolje razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) dobijeno je pri pH vrednosti vodenog rastvora od 6,25, pri kojoj je efikasnost uklanjanja jona Re(VII) iznosila 93,3 %, dok je pri istoj pH vrednosti efikasnost jona Mo(VI) iznosila svega 5,1 %.

Uspešno razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) izvedeno je i pomoću funkcionalizovanog 3-aminopropil-trietoksisilanom (APTES) mezoporoznog materijala na bazi poli(etilenoksid)-b-poli(propilenoksid)-b-poli(etilenoksid) <sup>106</sup>. Najbolje razdvajanje analiziranih jona metala postignuto je u slučaju kada je pH vrednost polaznog vodenog rastvora iznosila 1, pri čemu je tada uklonjeno oko 90 % jona Mo(VI) i nešto manje od 10 % jona Re(VII).

Grupa autora sa Hemijskog fakulteta, Liaoning Univerziteta ispitala je mogućnost separacije jona  $\text{MoO}_4^{2-}$  i  $\text{ReO}_4^-$  iz vodenog rastvora pomoću dietilamin funkcionalizovanog magnetičnog bakar-ferita ( $\text{NH}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )<sup>107</sup>. Na osnovu eksperimentalnih rezultata, utvrđeno je da je najbolja efikasnost uklanjanja  $\text{MoO}_4^{2-}$  i  $\text{ReO}_4^-$  postignuta u opsegu početne pH vrednosti vodenog rastvora od 1 do 4, dok je najbolje razdvajanje jona  $\text{MoO}_4^{2-}$  i  $\text{ReO}_4^-$  pomoću  $\text{NH}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$  postignuto u opsegu pH vrednosti od 5 do 8.

Na osnovu dosadašnjih saznanja, magnetični makroporozni nanokompoziti na bazi glicidilmetakrilata (GMA) sintetisani u ovom radu i upotrebljeni kao sorbenti za selektivno uklanjanje jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora do sada nisu bili predmet prethodnih istraživanja.

## 2.4. Adsorpcija

Na površinu čvrste faze, koja je u kontaktu sa gasovitom ili tečnom fazom, vezuju se molekuli, atomi ili joni iz gasovite ili tečne faze, jer privlačne sile između molekula, atoma ili jona na površini čvrste faze nisu uravnotežene. To vezivanje, odnosno povećanje koncentracije molekula, atoma ili jona na površini čvrste faze naziva se *adsorpcija*. Supstanca koja se vezuje na površinu druge supstance naziva se adsorbat, a supstanca na čiju površinu se vezuje adsorbat naziva se adsorbent. Često se dešava da sem adsorpcije neke supstance dolazi i do povećanja koncentracije te supstance po celoj zapremini čvrste faze, tj. da se odvija i *apsorpcija*. U tim slučajevima, kada se odvijaju istovremeno i adsorpcija i apsorpcija, ili kada se ne može sa sigurnošću reći o kom fenomenu se radi, koristi se termin *sorpcija*. Tada se supstanca koja se vezuje naziva sorbat, a supstanca na koju se vezuje sorbat naziva se sorbent. Proces adsorpcije na poroznom sorbentu odvija se u više stupnjeva i to: difuzijom u graničnom sloju, difuzijom u pore sorbenta, površinskom difuzijom i sorpcijom na površini pora.

U zavisnosti od vrste i prirode interakcija koje se uspostavljaju između adsorbata i adsorbenta, razlikuju se dva tipa adsorpcije: fizička ili fizisorpcija i hemijska ili hemisorpcija.

U slučaju fizičke adsorpcije, adsorbat se za površinu čvrstog adsorbenta vezuje Van der Valsovim (Van der Waals) silama i vodoničnim vezama što omogućava

višeslojnu adsorpciju. Van der Valsove sile spadaju u slabe sile, tako da je energija koja se oslobodi pri fizičkoj adsorpciji mala (manja od 40 KJ/mol)<sup>108</sup>. Vodonična veza je takođe slaba veza, a zasniva se na privlačenju između atoma vodonika i nekog nukleofilnog atoma koji sadrži slobodan elektronski par. Energija vodonične veze se kreće od 20 do 40 KJ/mol. Energija koja se oslobodi pri fizičkoj adsorpciji je mala, a oslobađa se kroz vibracije rešetke adsorbenta i biva rasuta kao toplota koju prihvataju čestice adsorbata. Čestice adsorbata u procesu fizičke adsorpcije zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru zbog čega je proces fizičke adsorpcije reverzibilan. Količina adsorbovane supstance zavisi uglavnom od svojstava adsorbata, manje od svojstava adsorbenta.

Nasuprot fizičkoj adsorpciji, kod hemijske adsorpcije vezivanje adsorbata za površinu adsorbenta zasniva se na jačim, hemijskim (jonskim, kovalentnim ili koordinacionim) vezama. Hemijska adsorpcija je monoslojna, specifična i ireverzibilna. Čestice adsorbata u procesu hemijske adsorpcije su pretrpele hemijske promene čime gube svoju početnu hemijsku strukturu i ne mogu se desorpcijom vratiti u rastvor. Količina adsorbovane supstance u procesu hemijske adsorpcije zavisi od svojstava adsorbata i adsorbenta. Vrednosti promene entalpije za hemisorpciju su više u odnosu na vrednosti promene entalpije za fizisorpciju i iznose od 80 do 200 KJ/mol<sup>109</sup>.

#### **2.4.1. Adsorpcione izoterme**

U stanju ravnoteže, pri konstantnoj temperaturi i ostalim fizičko-hemijskim parametrima sistema adsorbent/adsorbat, između količine adsorbata adsorbovane na adsorbentu,  $Q_e$  i koncentracije adsorbata u rastvoru koji je u kontaktu sa adsorbentom,  $C_e$  postoji zavisnost koja se prikazuje adsorpcionim izotermama<sup>110</sup>. U literaturi postoji nekoliko modela za opis i analizu adsorpcionih procesa, ali za diskusiju eksperimentalno dobijenih rezultata tokom ispitivanja sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) u okviru ove doktorske disertacije biće korišćeni modeli koji su postavljeni za čiste adsorpcione procese a to su: Lengmirov (Langmuir) i Frojndlihov (Freundlich) model adsorpcione izoterme.



### 2.4.1.1. Model Langmirove adsorpcione izoterme

Model Legmirove adsorpcione izoterme odnosi se na monoslojni proces adsorpcije adsorbata na površini adsorbenta, uz postojanje energentski ekvivalentnih aktivnih centara na površini adsorbenta i pri čemu adsorbovani molekuli adsorbata ne stupaju u međusobne interakcije<sup>111,112</sup>.

Lengmirova adsorpciona izoterma se prikazuje izrazom:

$$Q_e = \frac{Q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1.)$$

gde je  $Q_e$  ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mol/g),  $C_e$  je ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mol/dm<sup>3</sup>),  $Q_{maks}$  (mmol/g) je maksimalni adsorpcioni kapacitet (adsorpcioni kapacitet zasićenja) i  $K_L$  je Lengmirova konstanta (dm<sup>3</sup>/mol) koja predstavlja odnos konstante brzine adsorpcije i konstante brzine desorpcije adsorbata za adsorbent.

Linearizovani oblik Lengmirova adsorpcione izoterme prikazan je sledećom jednačinom:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{maks} K_L} + \frac{C_e}{Q_{maks}} \quad (2.2.)$$

Vrednost  $Q_{maks}$  i  $K_L$  se dobijaju iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti  $C_e/Q_e$  od  $C_e$ .

Jedna od najznačajnijih karakteristika Lengmirove adsorpcione izoterme je Lengmirov ravnotežni parametar,  $R_L$ , koja pokazuje da li je adsorpcija adsorbata na adsorbentu favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ).  $R_L$  je bezdimenziona konstanta i definiše se kao<sup>113</sup>:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (2.3.)$$

gde je  $C_i$  početna koncentracija adsorbata u rastvoru (mmol/dm<sup>3</sup>).

#### 2.4.1.2. Model Frojndlihove adsorpcione izoterme

Model Frojndlihove adsorpcione izoterme opisuje višeslojnu adsorpciju na heterogenoj površini adsorbenta <sup>114</sup>. Osnovna jednačina adsorpcione izoterme po Frojndlihovom modelu data je izrazom:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4.)$$

Linearni oblik Frojndlihove adsorpcione izoterme predstavljen je jednačinom:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5.)$$

gde je  $K_F$  empirijska konstanta Frojndlihove izoterme koja je povezana sa energijom veze i direktno je proporcionalna adsorpcionom kapacitetu,  $n$  je bezdimenzionalna empirijska konstanta Frojndlihove izoterme koja predstavlja meru adsorpcionog intenziteta ili površinske heterogenosti. Crtanjem grafika zavisnosti  $\ln Q_e$  od  $\ln C_e$  iz nagiba i odsečka prave dobijaju se vrednosti konstanti  $n$  i  $K_F$ . Vrednost odnosa  $1/n$  se kreće između 0 i 1 i što je bliži 0 to je intenzitet adsorpcije veći <sup>115</sup>.

#### 2.4.2. Kinetika sorpcije

Sorpcija je ravnotežni, vremenski zavisani proces koji obuhvata vezivanje sorbata za sorbent. Prenos mase iz rastvora do mesta sorpcije na čvrstom sorbentu ograničen je otporom prenosu mase koji određuje vreme potrebno za postizanje ravnoteže. Brzina kojom se sorbat prenosi iz rastvora na površinu sorbenta i tamo akumulira, određuje kinetiku sorpcije. Ispitivanje kinetike sorpcije podrazumeva praćenje eksperimentalnih uslova koji utiču na brzinu procesa i dostizanje ravnoteže sa ciljem da se odredi mehanizam sorpcije i korak koji određuje brzinu procesa. U literaturi postoji veliki broj modela za opis kinetike sorpcije, ali za analizu i diskusiju eksperimentalno dobijenih rezultata tokom ispitivanja sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) u okviru ove doktorske disertacije će biti korišćeni: model pseudo-prvog, model pseudo-drugog reda, model unutar-čestične difuzije i Bojdov (Boyd) model.

#### 2.4.2.1. Kinetički model pseudo-prvog reda

Lagergren (Lagergren) je 1898. godine postavio jednačinu pseudo-prvog reda za sorpciju u sistemu tečno/čvrsto koja se zasniva na kapacitetu čvrste faze <sup>116</sup>.

Diferencijalni oblik jednačine pseudo-prvog reda dat je izrazom:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (2.6.)$$

gde su  $Q_t$  i  $Q_e$  (mol/g) sorpcioni kapaciteti u vremenu  $t$  i u ravnoteži, a  $k_1$  je konstanta brzine pseudo-prvog reda ( $s^{-1}$ ).

Na osnovu jednačine 2.6. vidi se da je promena kapaciteta sorpcije sa vremenom,  $\frac{dQ_t}{dt}$  proporcionalna prvom stepenu pokretačke sile sorpcije ( $Q_e - Q_t$ ). Nakon integraljenja izraza 2.6. za granične uslove  $Q_t = 0$  za  $t = 0$  i  $Q_t = Q_t$  za  $t = t$ , dobija se integralni oblik jednačine kinetičkog modela pseudo-prvog reda:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.7.)$$

Model je primenljiv za opisivanje kinetike datog procesa sorpcije ako je zavisnost  $\log(Q_e - Q_t)$  od vremena  $t$  pravolinijska. Iz nagiba prave može se odrediti vrednost  $k_1$ , a vrednost odsečka na ordinati je jednaka  $Q_e$ .

U mnogim slučajevima, kinetički model pseudo-prvog reda ne može se primeniti tokom čitavog procesa sorpcije, već najbolje opisuje rane faze procesa <sup>117</sup>.

#### 2.4.2.2. Kinetički model pseudo-drugog reda

Ho (Ho) i saradnici razvili su kinetički model pseudo-drugog reda, koji može da opiše čitav period sorpcionog procesa i koji se izražava sledećom jednačinom <sup>118</sup>:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (2.8.)$$

gde je  $k_2$  konstanta brzine pseudo-drugog reda (g/mol s).

Na osnovu jednačine 2.8. vidi se da je promena kapaciteta sorpcije sa vremenom,  $\frac{dQ_t}{dt}$  proporcionalna drugom stepenu pokretačke sile sorpcije  $(Q_e - Q_t)^2$ . Integraljenjem jednačine 2.8. za granične uslove  $Q_t = 0$  za  $t = 0$  i  $Q_t = Q_t$  za  $t = t$ , dobija se integralni oblik jednačine pseudo-drugog reda <sup>119</sup>:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2.9.)$$

Prema jednačini 2.9. kinetički model pseudo-drugog reda je primenljiv za opisivanje kinetike sorpcionog procesa ukoliko je zavisnost  $\frac{t}{Q_t}$  od  $t$  linearna. Konstanta brzine pseudo-drugog reda kao i vrednost kapaciteta sorpcije se određuju iz odsečka na ordinati i nagiba dobijene linearne zavisnosti  $t/Q_t$  od  $t$ .

Početna brzina sorpcije,  $h$  (mol/g s) može se izraziti sledećom jednačinom <sup>118</sup>:

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (2.10.)$$

Na osnovu kinetičkog modela pseudo-drugog reda, poluvreme sorpcije  $t_{1/2}$  (s) je obrnuto proporcionalno proizvodu ravnotežnog kapaciteta i konstante brzine pseudo-drugog reda <sup>120</sup>:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Q_e} \quad (2.11.)$$

#### 2.4.2.3. Model unutar-čestične difuzije

Za porozne sorbente, difuzija u porama igra važnu ulogu u procesu sorpcije. Veber (Weber) i Moris (Morris) su razvili model unutar-čestične difuzije, uzimajući u obzir da je unutar-čestična difuzija jedini stupanj koji ograničava brzinu procesa sorpcije. Model je razvijen uz pretpostavku da je uticaj difuzije kroz granični sloj na brzinu procesa sorpcije zanemarljiv. Model unutar-čestične difuzije se prikazuje izrazom <sup>121</sup>:

$$Q_t = k_{id}t^{0.5} + C_{id} \quad (2.12.)$$

gde je  $k_{id}$  konstanta brzine unutar-čestične difuzije ( $\text{mol/g s}^{0.5}$ ), a vrednost  $C_{id}$  ( $\text{mol/g}$ ) je proporcionalna debljini graničnog sloja.

Vrednosti  $k_{id}$  i  $C_{id}$  se mogu odrediti iz nagiba i odsečka pravolinijske zavisnosti  $Q_t = f(t^{0.5})$ . Uticaj unutar-čestične difuzije na brzinu procesa sorpcije se može odrediti prema položaju zavisnosti prave u odnosu na koordinatni početak. Ukoliko prava linija prolazi kroz koordinatni početak, unutar-čestična difuzija je jedini stupanj koji određuje brzinu sorpcionog procesa. Ako prava linija ne prolazi kroz koordinatni početak, tada uticaj na brzinu sorpcije ima i difuzija kroz granični sloj, pri čemu je uticaj difuzije kroz granični sloj veći što je viša vrednost  $C_{id}$ <sup>122</sup>.

Često se primenom modela unutar-čestične difuzije dobija multilinearne zavisnosti  $Q_t = f(t^{0.5})$  što ukazuje da dva ili tri stupnja difuzije (u zavisnosti da li se pojavljuju dva ili tri linearna segmenta) utiču na brzinu sorpcionog procesa. Kod multilinearne zavisnosti, prvi linearni segment pripisuje se difuziji u masi odnosno transportu sorbata iz rastvarača do graničnog sloja i predstavlja najbrži stupanj sorpcije. Drugi linearni segment predstavlja postepenu sorpciju i pripisuje se unutar-čestičnoj difuziji, dok se treći segment pripisuje difuziji kroz mikropore i praćen je dostizanjem ravnoteže sorpcije<sup>121</sup>.

#### 2.4.2.4. Bojdov model

Bojdov (Boyd) model je difuzioni model tečnog filma koji pretpostavlja da je difuzija kroz granični sloj ili film stupanj koji određuje brzinu procesa sorpcije. Model se predstavlja jednačinom<sup>123</sup>:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_i t}{r^2}\right) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B t) \quad (2.13.)$$

gde je  $F$  frakciono dostizanje ravnoteže u trenutku  $t$  i definiše se kao:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \quad (2.14.)$$

Dok  $B$  predstavlja vremensku konstantu ( $s^{-1}$ ) koja se definiše kao:

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (2.15.)$$

gde je  $D_i$  efektivni koeficijent difuzije sorbata u fazu sorbenta ( $m^2/s$ ),  $r$  je poluprečnik čestice sorbenta (m),  $n$  je ceo broj koji definiše rešenje beskonačnog niza.

Vrednosti  $Bt$  za svako kontaktno vreme mogu se računati primenom sledećih jednačina:

$$Bt = \left( \pi^{1/2} - \left( \pi - \frac{\pi^2 F}{3} \right)^{1/2} \right), \quad F < 0,85 \quad (2.16.)$$

$$Bt = -0,4997 - \ln(1 - F), \quad F > 0,85 \quad (2.17.)$$

Uticaj difuzije kroz granični sloj ili film na brzinu procesa sorpcije se može odrediti crtanjem zavisnosti  $Bt$  od  $t$ . Ukoliko se dobija linearna zavisnost i prava linija prolazi kroz koordinatni početak, untarčestična difuzija je stupanj koji određuje brzinu sorpcionog procesa. Ako prava linija ne prolazi kroz koordinatni početak ili se dobija nelinearna zavisnost  $Bt$  od  $t$  tada uticaj na brzinu sorpcije ima i difuzija kroz granični sloj<sup>124</sup>.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. Korišćene hemikalije

Za sintezu makroporoznih kopolimera i nanokompozita korišćeni su monomer glicidil-metakrilat (GMA, p.a., Merck, Nemačka) i umreživači etilen glikol dimetakrilat (EGDMA, p.a., Sigma-Aldrich, Nemačka) i trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA, p.a., Sigma-Aldrich, Nemačka). Za sintezu nanokompozita korišćen je magnetit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (mešoviti Fe(II, III) oksid, veličina nanočestica < 50 nm (TEM), 98 % čistoće, Sigma-Aldrich, Nemačka). Kao stabilizator pri suspenzionoj kopolimerizaciji korišćen je poli(*N*-vinilpirolidon) (PVP, trgovački naziv Kollidon 90, molarne mase  $M_w=1 \times 10^6$  g/mol, BASF, Nemačka). Za pripremu inertne komponente korišćeni su alkoholi: cikloheksanol (C<sub>6</sub>, p.a., Merck, Nemačka) i tetradekanol (C<sub>14</sub>, p.a., Merck, Nemačka), za čije je ispiranje iz sintetisanih uzoraka korišćen tehnički etanol. Kao inicijator reakcije polimerizacije korišćen je 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN, 98 % čistoće, Sigma-Aldrich, Nemačka) prethodno prečišćen prekrizacijom u apsolutnom metanolu. Odabrani sintetisani uzorci nanokompozita funkcionalizovani su dietilentriaminom (DETA, p.a., Merck, Nemačka) u toluenu (p.a., Sigma-Aldrich, Nemačka) kao rastvaraču.

Rastvori za ispitivanje sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) na sintetisanim makroporoznim sorbentima pripremljeni su rastvaranjem soli (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (p.a., Sigma-Aldrich, Nemačka) i soli NaReO<sub>4</sub> (p.a., Sigma-Aldrich, Nemačka) u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivost 18 MΩ/cm). Za podešavanje pH vrednosti vodenih rastvora korišćeni su 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl (37 % HCl, Sigma-Aldrich, Nemačka) i 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH (98 % čistoće, Sigma-Aldrich, Nemačka). Rastvori za ispitivanje uticaja koegzistirajućih katjona i anjona na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pripremljeni su rastvaranjem odgovarajućih soli NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (p.a., Sigma-Aldrich, Nemačka), NaCl, NaNO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p.a., Sigma-Aldrich, Nemačka) u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivost 18 MΩ/cm).

### 3.2. Optimizacija sastava reakcione smeše za sintezu nanokompozita na bazi GMA i magnetita

Optimizacija sastava reakcione smeše za sintezu nanokompozita na bazi GMA i magnetita obuhvatala je ispitivanje uticaja masenog udela umreživača i magnetita u početnoj reakcionoj smeši na parametre porozne strukture i magnetna svojstva sintetisanih nanokompozita. U okviru optimizacije reakcione smeše pripremljeni su uzorci nanokompozita sa 20, 40 i 60 mas.% umreživača EGDMA u početnoj reakcionoj smeši i konstantnim udelom nanočestica magnetita (10 mas.%) (uzorci označeni kao 10MAG-SGE80, 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGE40). U oznaci uzoraka brojevi 80, 60 i 40 predstavljaju masene udele GMA u početnoj reakcionoj smeši. Pored toga, pripremljeni su uzorci sa 20, 40 i 60 mas.% umreživača EGDMA u početnoj reakcionoj smeši i konstantnim udelom nanočestica magnetita (2 mas.%) (uzorci označeni kao 2MAG-SGE80, 2MAG-SGE60 i 2MAG-SGE40). U tabeli 3.1. dat je prikaz sastava početnih reakcionih smeša sa različitim masenim udelom umreživača i nanočestica magnetita korišćenih za sintezu makroporoznih kompozita.

**Tabela 3.1.** Sastav početnih reakcionih smeša za sintezu nanokompozita sa različitim masenim udelom EGDMA i nanočestica magnetita

Oznaka uzorka	H <sub>2</sub> O,	PVP,	GMA,	EGDMA,	AIBN,	Cy <sub>6</sub> ,	C <sub>14</sub> ,	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,
	g	g	g	g	g	g	g	g
2MAG-SGE80			39,0	9,7				1,45
2MAG-SGE60			29,2	19,5				1,45
2MAG-SGE40			19,5	29,1				1,45
10MAG-SGE80	225	2,25	39,0	9,7	0,5	51,0	12,8	4,87
10MAG-SGE60			29,2	19,5				4,87
10MAG-SGE40			19,5	29,1				4,87

### 3.3. Postupak sinteze kopolimera i nanokompozita GMA/magnetit

Makroporozni kopolimeri i njihovi odgovarajući nanokompoziti sintetisani su na isti način postupkom suspenzione kopolimerizacije. Reakcija kopolimerizacije izvođena



je u troglom balonu od 500 cm<sup>3</sup>, koji je opremljen povratnim kondenzatorom, mehaničkom mešalicom i uvodnikom za azot uz zagrevanje u uljanom kupatilu. Sam postupak sinteze dat je na primeru sinteze nanokompozita sa 10 mas.% magnetita, za čiju sintezu je korišćeno 40 mas.% umreživača EGDMA ili TMPTMA.

U reakcionom balonu prvo je uneta vodena faza (225 ml) (vodeni rastvor PVP-a, 1 mas.%) i zagrejana na temperaturu od  $75 \pm 0,2$  °C. Zatim je u reaktor dodata smeša, koju čine monomerna faza (GMA (29,2 g) i umreživač EGDMA ili TMPTMA (19,5 g)), inicijator (AIBN (0,5 g)) i inertna komponenta (smeša cikloheksanola (51,0 g) i tetradekanola (12,8 g)), u kojoj je prethodno dispergovano 4,87 g magnetita (40 min u ultrazvučnom kupatilu) koja je uz mešanje (250 °/min) dispergovana u vodenoj fazi. Reakcija je izvođena dva sata na  $75 \pm 0,2$  °C, a zatim još dva sata na temperaturi  $80 \pm 0,2$  °C.

Sintetisani nanokompoziti GMA/magnetit su zatim preneti iz balona u čašu, istaloženi i dekantovanjem odvojeni od vodene faze, a zatim isprani vodom i etanolom i preko noći ostavljeni u etanolu. Potom su ceđenjem odvojeni iz etanola i sušeni u vakuum sušnici pri temperaturi od  $40 \pm 0,2$  °C, do konstantne mase. Osušeni nanokompoziti su zatim prosejani kroz sita i odvojene su odgovarajuće frakcije. Uzorak nanokompozita sa EGDMA označen je sa 10MAG-SGE60, dok je uzorak sa TMPTMA označen sa 10MAG-SGT60.

Istim postupkom i pod istim reakcionim uslovima, samo bez prisustva nanočestica magnetita, sintetisani su makroporozni kopolimeri sa istim udelom umreživača (40 mas.%) EGDMA i TMPTMA. Inertna komponenta je iz sintetisanih makroporoznih kopolimera, nakon sušenja u vakuum sušnici na temperaturi od  $40 \pm 0,2$  °C do konstantne mase, uklonjena ekstrakcijom sa etanolom u Soksletovom (Soxhlet) aparatu u trajanju od 24h. Uzorak makroporoznog kopolimera GMA i EGDMA označen je sa SGE60, dok je uzorak kopolimera GMA i TMPTMA označen sa SGT60.

### **3.4. Postupak amino-funkcionalizacije nanokompozita**

Za reakciju amino-funkcionalizacije nanokompozita sa dietilentriaminom (DETA) korišćena je frakcija 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 veličine čestica između 0,15 i 0,30 mm. U reakcionom balonu od 500 ml odmereno je 7,2 g izabranog uzorka, 31,4 g

dietilentriamina i 350 cm<sup>3</sup> toluena i ostavljeno na sobnoj temperaturi 24 h. Ovako pripremljena reakciona smeša je zatim zagrevana na uljanom kupatilu na temperaturi 80,0 ± 0,2 °C šest časova uz stalno mešanje (250 °/min). Nakon toga amino-funkcionalizovani uzorak nanokompozita je odvojen ceđenjem, opran nekoliko puta etanolom i osušen u vakuum sušnici pri temperaturi 40,0 ± 0,2 °C, do konstantne mase. Dobijeni uzorci amino-funkcionalizovanih nanokompozita su obeleženi sa 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta.

### 3.5. Metode karakterizacije

#### 3.5.1. Sito analiza

Granulometrijski sastav uzoraka makroporoznih kopolimera (SGE60 i SGT60) i njihovih nanokompozita GMA/magnetit (10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60) određen je sito analizom. Korišćena su sita sa otvorima prečnika,  $d$ : 1,0, 0,63, 0,3, 0,15 i 0,1 mm. Prosejavanje je vršeno ručno.

#### 3.5.2. Elementarna analiza

Na osnovu rezultata elementarne analize određen je hemijski sastav (maseni udeo C, H i N) nanokompozita i amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Merenja su rađena na instrumentu Vario EL III device (GmbH Hanau Instruments).

#### 3.5.3. Određivanje sadržaja dostupnih amino grupa u amino-funkcionalizovanim nanokompozitima

Za određivanje sadržaja dostupnih amino grupa amino-funkcionalizovanih nanokompozita korišćena je standardna metoda titracije<sup>125</sup>. U ovom postupku, 100 mg amino-funkcionalizovanog nanokompozita 10MAG-SGE60-deta, odnosno 10MAG-SGT60-deta je dovedeno u kontakt sa 5,2 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvora HCl tokom 24 h. Nakon filtracije, količina kiseline je određena titracijom 2,0 cm<sup>3</sup> filtrata 0,05 mol/dm<sup>3</sup> rastvorom NaOH u prisustvu fenoftaleina kao indikatora. Koncentracija amino-grupa ( $C_{AG}$ , mol/g) je izračunata prema jednačini<sup>126</sup>:

$$C_{AG} = \frac{(C_1V_1 - 2 \cdot C_2V_2)}{m} \quad (2.18.)$$

gde je  $C_1$  početna koncentracija rastvora HCl (0,1 mol/dm<sup>3</sup>),  $V_1$  početna zapremina rastvora HCl (5,2 cm<sup>3</sup>),  $C_2$  koncentracija rastvora NaOH (0,05 mol/dm<sup>3</sup>),  $V_2$  zapremina rastvora NaOH potrebna za neutralizaciju 5,2 cm<sup>3</sup> kiseline i  $m$  masa uzorka amino-funkcionalizovanog nanokompozita.

#### **3.5.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)**

Za određivanje sastava makroporoznih kopolimera i njihovih nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita korišćena je FTIR spektroskopija. FTIR spektri analiziranih uzoraka snimljeni su na Nicolet 6700 spektrometru, u ATR (*eng.* attenuated total reflectance) režimu u oblasti talasnih dužina od 400 do 4000 cm<sup>-1</sup>, sa rezolucijom od 4 cm<sup>-1</sup>.

#### **3.5.5. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)**

Identifikacija faznog sastava ispitivanih uzoraka nanokompozita izvršena je korišćenjem Ital Structure APD 2000 X-ray powder difraktometra sa Cu K $\alpha$  zračenjem ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Difraktogrami su snimani u opsegu  $2\theta$  od 10° do 80° sa korakom 0,02° i vremenom zadržavanja na svakom koraku od 1 s. Za određivanje veličine kristala korišćen je PowderCell softver.

#### **3.5.6. Metoda živine porozimetrije**

Za određivanje ukupne zapremine pora kao i raspodele zapremine pora po prečnicima pora u intervalu od 15000 do 7,5 nm za uzorke makroporoznih kopolimera i njihovih nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita korišćen je živin porozimetar (CARLO ERBA, model 2000) pri radnom pritisku od 0,1 do 200 MPa. Priprema uzoraka (desorpcija gasova i organskih supstanci niske molekulske

mase) vršena je na sobnoj temperaturi i pritisku od 0,5 Pa. Parametri porozne strukture izračunati su pomoću Milestone 200 softvera uz pretpostavku da su pore u uzorcima cilindričnog oblika.

### ***3.5.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energodisperzivna spektroskopija X-zracima (EDX)***

Morfologija površine i poprečnog preseka sintetisanih uzoraka nanokompozita analizirana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa Jeol JSM-6460LV nakon naparavanja uzoraka tankim filmom zlata pomoću uređaja za naparavanje (BAL-TEC SCD 005). Hemijska mikroanaliza površine i poprečnog preseka nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita izvršena je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa JEOL JSM-6610LV opremljenog EDX detektorom (model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCAEnergy 350 Microanalysis System).

### ***3.5.8. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)***

Morfologija i identifikacija faza nanokompozita ispitivani su pomoću transmisionog elektronskog JEM-1400 Plus Electron mikroskopa pri radnom naponu od 120 kV. Prethodno su uzorci zaliveni u epoksidnu smolu (Araldite), ohlađeni, isečeni na tanke listiće pomoću dijamantskog noža i zatim naneti na karbonske mrežice (Holey Carbon).

### ***3.5.9. Mikroskopija atomskih sila (AFM)***

Za ispitivanje topografije površine sintetisanih uzoraka nanokompozita korišćena je mikroskopija atomskih sila. Merenja su izvedena u nekontaktnom režimu u vazduhu na instrumentu AutoProbe CP-Research SPM (TM Microscope – Veeco) na površini skeniranja  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , sa rezolucijom  $256 \times 256$  tačaka po slici. Slike su kreirane i analizirane upotrebom dva softverska paketa: Image Processing Data Analysis Version

2.1.15 i Veeco DI SMPLab NT Version 6.0.2 softver. Analiza hrapavosti uzoraka izvršena je primenom softverskog paketa Image Analysis 2.1.2.

### **3.5.10. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Termička stabilnost sintetisanih uzoraka nanokompozita određena je na osnovu rezultata termogravimetrijske analize izvedene u inertnoj atmosferi azota pri protoku od  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Merenja su rađena na instrumentu SDT Q600 (TA Instruments) u temperaturnom opsegu od 25 do  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini zagrevanja od  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### **3.5.11. Plamena atomska apsorpciona spektrometrija (FAAS)**

Sadržaj magnetita u uzorcima nanokompozita određen je metodom plamene atomske apsorpcione spektrometrije (*eng.* Flame Atomic Absorption Spectrometry) pomoću instrumenta FAAS Perkin Elmer 3100 ZL. Priprema uzoraka za merenje je vršena metodom kisele digestije dispergovanjem poznate količine analiziranog uzorka (50 mg) u 1 ml carske vode.

### **3.5.12. SQUID magnetometar**

Merenje magnetnih svojstava nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita izvršeno je na Quantum Design magnetometru MPMS-XL-5. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja pri konstantnoj temperaturi merena je u intervalu od -5 T do 5 T na 300 K.

### **3.5.13. Određivanje tačke nultog naelektrisanja nanokompozita ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )**

Za određivanje  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  vrednosti površine nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita korišćena je pH drift metoda (metoda postepene promene pH vrednosti) <sup>127</sup>. U seriju erlenmajera je sipano po  $20 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3$  rastvora NaCl, pri čemu su početne pH vrednosti,  $\text{pH}_i$ , podešene u opegu od 2 do 10 pomoću odgovarajućih zapremina  $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  rastvora NaOH i HCl. Nakon toga, u svaki erlenmajer je dodato po 50 mg analiziranog uzorka i izmerene su pH vrednosti

NaCl rastvora ( $\text{pH}_f$ ) nakon 24 h. Na osnovu izmerenih vrednost pH, nacrtan je grafik  $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ . Vrednost  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  je dobijena kao presek eksperimentalnih krivih sa linijom  $\text{pH}_f = \text{pH}_i$ <sup>128</sup>. Početne i krajnje pH vrednosti su merene pomoću pH-metra (Hanna HI 2210, Hanna Instruments, India).

### **3.6. Sorpcija jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora na amino-funkcionalizovanim nanokompozitima**

Sorpcija jona molibdena i renijuma iz vodenih rastvora ispitana je na uzorcima 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta. Ispitan je uticaj početne pH vrednosti na simultano razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora. Varirani su različiti parametri (početna koncentracija jona metala, temperatura i vreme kontakta) kako bi se odredio njihov uticaj na kapacitet sorpcije jona metala. Analiziran je i uticaj jonske jačine rastvora i koncentracije konkurentnih anjona i katjona na sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta na 298 K.

Za ispitivanje sorpcije Mo(VI) i Re(VII) pripremljeni su rastvori jona koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  za Mo(VI), odnosno  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  za Re(VII). Rastvori su pripremljeni korišćenjem soli  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NaReO}_4$ . Svi eksperimenti su izvođeni pri šaržnim uslovima.

Koncentracija jona metala u vodenim rastvorima određivana je na osnovu rezultata optičke emisione spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (*eng.* Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Merenja su rađena na instrumentu ICP-OES Thermo Scientific model iCAP6500. Sva merenja su rađena tri puta, a rezultati su izraženi kao srednja vrednost.

Sorpcioni kapacitet, odnosno količina jona sorbovanih u trenutku  $t$  po jedinici mase ispitivanog sorbenta, efikasnost uklanjanja jona Mo(VI) i Re(VII), faktor raspodele kao i separacioni faktor određeni su primenom sledećih jednačina<sup>105,107</sup>:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (2.19.)$$

$$E(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2.20.)$$

$$D = \frac{Q_t}{C_e} \quad (2.21.)$$

$$\beta_{\text{Re/Mo}} = \frac{D_{\text{Re}}}{D_{\text{Mo}}} \quad (2.22.)$$

gde je  $Q_t$  sorpcioni kapacitet jona metala (mol/g) u vremenu  $t$ ,  $E$  efikasnost uklanjanja (%),  $D$  je faktor raspodele,  $\beta_{\text{Re/Mo}}$  je separacioni faktor,  $C_i$ ,  $C_t$  i  $C_e$  su početna koncentracija, koncentracija jona metala u određenom vremenu  $t$  i koncentracija jona metala u stanju ravnoteže (mol/dm<sup>3</sup>),  $V$  je korišćena zapremina rastvora jona metala (dm<sup>3</sup>) i  $m$  je masa sorbenta (g).

### ***3.6.1. Uticaj početne pH vrednosti rastvora***

Uticaj početne pH vrednosti vodenog rastvora koji sadrži obe vrste jona, Mo(VI) i Re(VII), na sorpcioni kapacitet i selektivnost 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta sorbenta ispitan je u opsegu pH vrednosti od 1 do 8, na temperaturi 298 K. Podešavanje početne pH vrednosti korišćenih rastvora vršeno je dodatkom odgovarajućih zapremina rastvora HCl koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> ili rastvora NaOH koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup>. Za svaku ispitivanu pH vrednost, uzorak amino-funkcionalizovanih nanokompozita mase 0,1 g je doveden u kontakt sa 10 cm<sup>3</sup> rastvora koji sadrži obe vrste jona u trajanju od 180 min.

### ***3.6.2. Uticaj vremena kontakta***

Za ispitivanje uticaja vremena kontakta na proces sorpcije jona Mo(VI) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozitnih sorbenata korišćen je vodeni rastvor početne koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, a za ispitivanje uticaja vremena kontakta na procesa sorpcije jona Re(VII) korišćen je vodeni rastvor početne koncentracije 0,005 mol/dm<sup>3</sup>. Ispitivanja su vršena pri temperaturi 298 K, u vremenskom inetrvalu od 0 do 360 min. Uzorak amino-funkcionalizovanih nanokompozita mase 0,3 g je doveden u kontakt sa 30,0 cm<sup>3</sup> rastvora jona metala početne pH = 4 za sorpciju pomoću 10MAG-

SGE60-deta odnosno pH = 6 za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta. U određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti (0,1 cm<sup>3</sup>) i analizirani pomoću ICP-OES.

### ***3.6.3. Uticaj početne koncentracije jona metala u rastvoru***

Uticaj početne koncentracije analiziranih jona na kapacitet sorpcije i efikasnost njihovog uklanjanja iz vodenih rastvora pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita ispitan je pri temperaturi 298 K tokom 24 h korišćenjem rastvora početnih koncentracija u opsegu od 0,002 do 0,02 mol/dm<sup>3</sup> za slučaj sorpcije Mo(VI) jona, dok su u slučaju sorpcije jona Re(VII) korišćeni rastvori početnih koncentracija ovog jona u opsegu od 0,001 do 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Eksperimenti su rađeni, tako što je u 10 cm<sup>3</sup> rastvora određene koncentracije jona metala (pH = 4 rastvora za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta odnosno pH = 6 rastvora za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta) dodata uvek ista količina sorbenta (0,1 g). Dobijeni ekperimentalni rezultati analizirani su pomoću Lengmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme.

### ***3.6.4. Uticaj temperature***

Da bi se ispitaio uticaj temperature na proces sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita urađena je serija eksperimenata na četiri različite temperature (298, 313, 328 i 343 K). Eksperimenti su izvedeni tako što je 0,3 g amino-funkcionalizovanog nanokompozita dodato u 30 cm<sup>3</sup> rastvora jona Mo(VI) ili Re(VII) i praćena je promena koncentracije rastvora analiziranih jona u vremenskom intervalu od 0 do 360 min. Početne koncentracije korišćenih rastvora Mo(VI) jona su iznosile 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, dok su početne koncentracije korišćenih rastvora Re(VII) jona iznosile 0,005 mol/dm<sup>3</sup>. Sorpcija jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta rađena je iz rastvora početne pH = 4 odnosno pH = 6 za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta. Na osnovu dobijenih rezultata o količini sorbovanih jona na amino-funkcionalizovanim nanokompozitima pri različitim tempeaturama, izračunati su kinetički parametri sorpcije.



### **3.6.5. Uticaj jonske jačine rastvora**

Uticaj jonske jačine rastvora na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora pomoću amino-funkcionalizovanog nanokompozita ispitivan je tako što je uzorak 10MAG-SGE60-deta (0,1 g) preliven sa 10,0 cm<sup>3</sup> rastvora (dobijen mešanjem 5 cm<sup>3</sup> rastvora NaCl određene koncentracije i 5 cm<sup>3</sup> rastvora koji sadrži jone Mo(VI) ili Re(VII)). Početna koncentracija korišćenog rastvora koji sadrži jone Mo(VI) bila je 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, a rastvora koji sadrži jone Re(VII) iznosila je 0,005 mol/dm<sup>3</sup>. Koncentracija rastvora soli NaCl je varirana u opsegu od 0 do 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Eksperimenti su rađeni u trajanju od 180 min na temperaturi 298 K, a na početku izvođenja eksperimenata pH vrednost korišćenih rastvora iznosila je 4.

### **3.6.6. Uticaj koegzistirajućih anjona i katjona**

Uticaj prisustva određenih koegzistirajućih anjona i katjona na kapacitet sorpcije Mo(VI) i Re(VII) pomoću sintetisanog amino-funkcionalizovanog nanokompozita ispitivan je tako što je u 10,0 cm<sup>3</sup> rastvora (dobijen mešanjem 5 cm<sup>3</sup> rastvora odabranog anjona ili katjona određene koncentracije i 5 cm<sup>3</sup> rastvora jona Mo(VI) ( $C_i = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>) ili rastvora jona Re(VII) ( $C_i = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>)) dodato 0,1 g 10MAG-SGE60-deta. Koncentracija rastvora katjona (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) je varirana u opsegu od 0 do 0,005 mol/dm<sup>3</sup> dok je koncentracija anjona (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) varirana u opsegu od 0 do 0,04 mol/dm<sup>3</sup>. Eksperimenti su rađeni u trajanju od 180 min na temperaturi 298 K, a pH vrednost korišćenih rastvora na početku izvođenja eksperimenata je bila 4.

## **3.7. Karakterizacija amino-funkcionalizovanih nanokompozita nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora**

Amino-funkcionalizovani nanokompoziti nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) su karakterisani primenom infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom (FTIR), skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energodisperzivnom spektroskopijom X-zracima (SEM-EDX) i rendgenskom fotoelektronskom

spektroskopijom (XPS). Priprema uzoraka za pomenute tehnike (FTIR i SEM-EDX) je bila ista kao i priprema uzoraka pre sorpcije jona analiziranih metala.

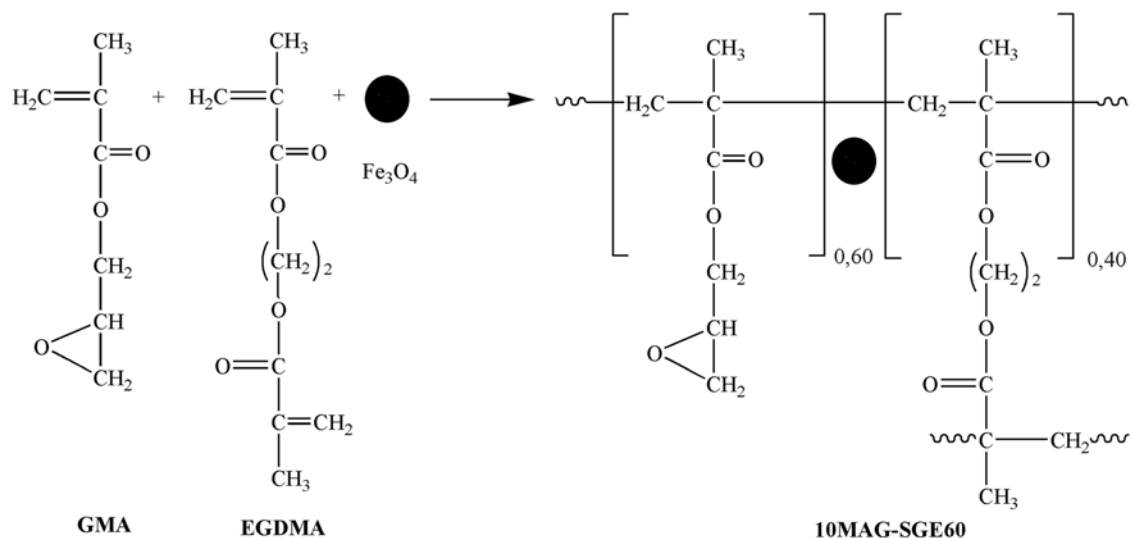
### ***3.7.1. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)***

Rendgenska fotoelektronska spektroskopska (XPS) analiza odabranih uzoraka nanokompozita pre i nakon sorpcije jona analiziranih metala urađena je na UHV (ultra-visokom vakuumskom) sistemu SPECS, koji čine PHOIBOS 100 spektrometar sa poziciono osetljivim detektorom, monohromatski izvor rendgentskog zračenja sa Al/Ag anodama i izvor sporih elektrona za kompenzaciju naelektrisanja u slučaju analize neprovodnih uzoraka. Spektri su dobijeni ekscitacijom pomoću Al K $\alpha$  linije čija energija fotona iznosi 1486,74 eV. Pregledni XPS spektri su snimljeni u režimu FAT 40 sa korakom od 0,5 eV i vremenom akvizicije od 0,2 s po kanalu. Spektri visoke rezolucije (HRES) su snimljeni u režimu FAT 20 sa korakom 0,1 eV i vremenom akvizicije od 1 s po kanalu.

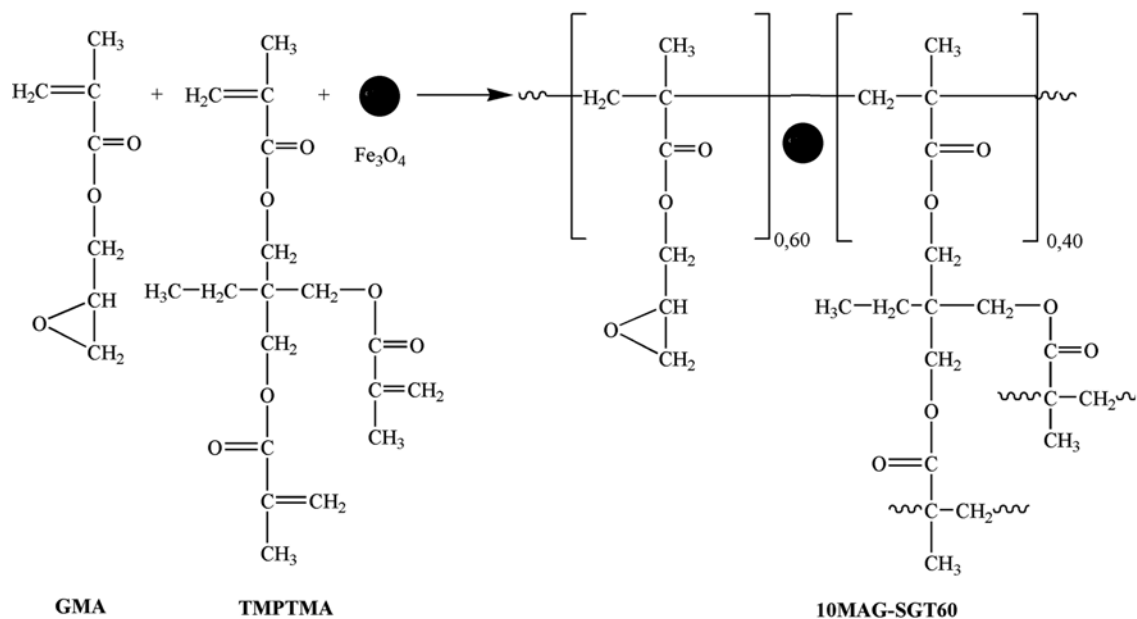
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Sinteza i karakterizacija makroporoznih kopolimera, nanokompozita i amino-funkcionalizovanih nanokompozita

U prvom delu ovog poglavlja su prikazani rezultati optimizacije reakcione smeše u cilju postizanja odgovarajućih parametara poroznosti i magnetnih svojstava nanokompozita. Nakon optimizacije reakcione smeše, sintetisani su uzorci makroporoznih kopolimera i nanokompozita na bazi GMA/magnetit sa dodatkom 10 mas.% nanočestica magnetita. Pri sintezi makroporoznih kopolimera i nanokompozita korišćene su dve vrste umreživača: dvofunkcionalni (EGDMA) i trofunkcionalni (TMPTMA). Uzorci makroporoznih kopolimera i njihovih odgovarajućih nanokompozita sintetisani su postupkom suspenzione polimerizacije preko slobodnih radikala u prisustvu AIBN kao inicijatora na način i pri uslovima detaljno opisanim u eksperimentalnom delu ovog rada. Reakcione sheme sinteze nanokompozita sa umreživačima EGDMA i TMPTMA prikazane su na Shemi 4.1 odnosno Shemi 4.2.

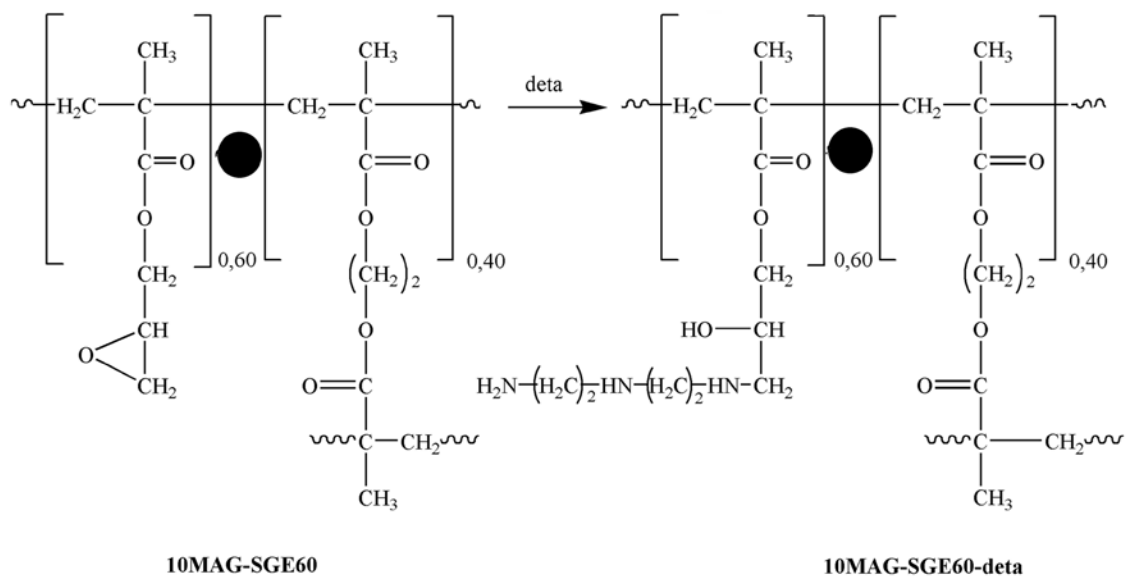


**Shema 4.1.** Reakciona shema sinteze nanokompozita sa umreživačem EGDMA

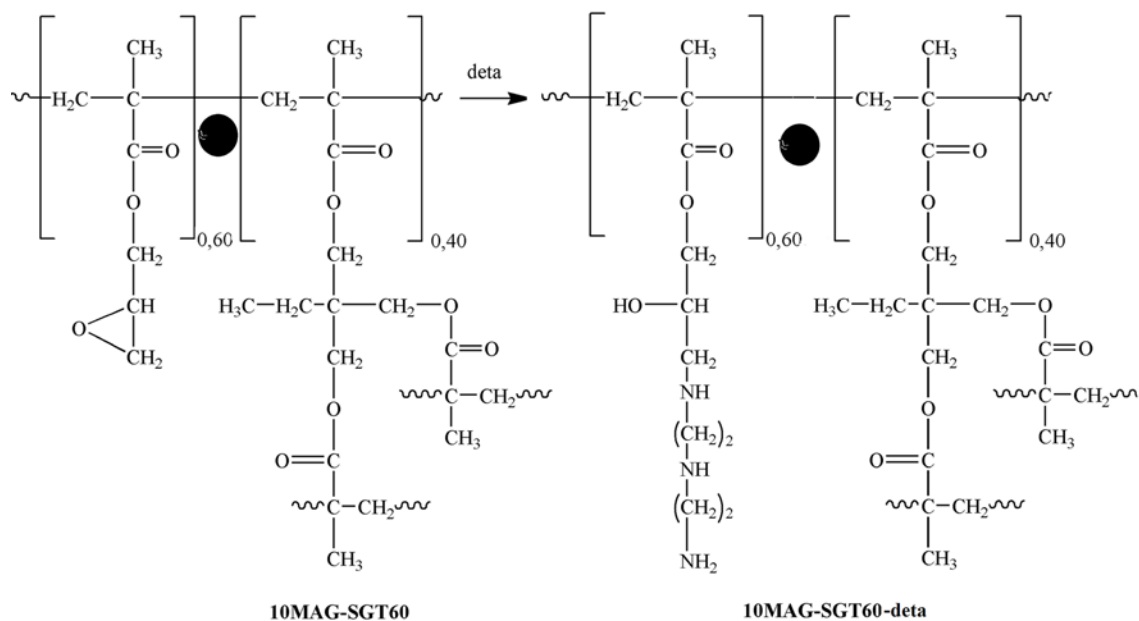


**Shema 4.2.** Reakciona shema sinteze nanokompozita sa umreživačem TMPTMA

Nakon sinteze, zahvaljujući prisustvu reaktivne epoksidne grupe, sintetisani nanokompoziti su funkcionalizovani dietilentriaminom (deta) na način i pri uslovima opisanim u eksperimentalnom delu ovog rada (poglavlje 3.3). Reakcione sheme amino-funkcionalizacije nanokompozita sa umreživačima EGDMA i TMPTMA prikazane su na Shemi 4.3 odnosno Shemi 4.4.



**Shema 4.3.** Reakciona shema amino-funkcionalizacije nanokompozita 10MAG-SGE60



**Shema 4.4.** Reakciona shema amino-funkcionalizacije nanokompozita 10MAG-SGT60

Svi sintetisani uzorci su detaljno okarakterisani u pogledu strukture kao i termičkih, magnetnih i morfoloških svojstava.

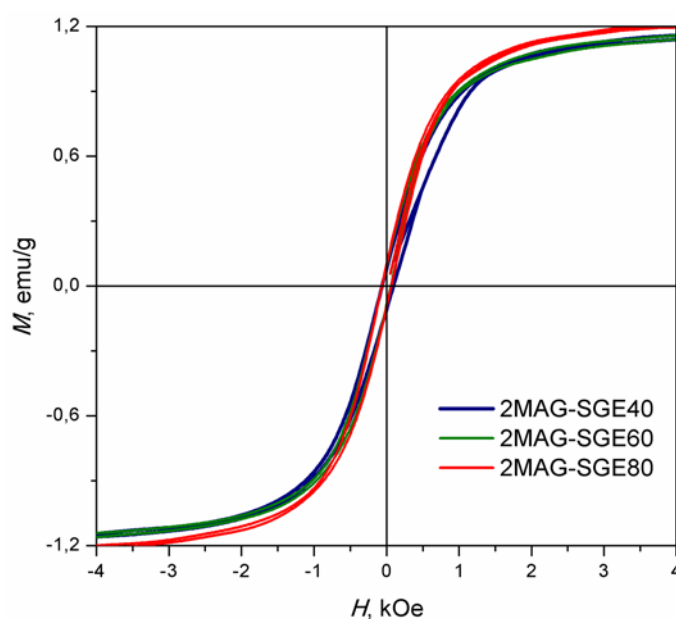
#### 4.1.1. Optimizacija sastava početne reakcione smeše za sintezu nanokompozita GMA/magnetit

U cilju optimizacije sastava početne reakcione smeše za sintezu nanokompozita GMA/magnetit, ispitan je uticaj masenog udela magnetita i umreživača u početnoj reakcionoj smeši na poroznu strukturu i magnetna svojstva dobijenog nanokompozita GMA/magnetit.

Da bi se ispitaio uticaj masenog udela umreživača u početnoj reakcionoj smeši na magnetna svojstva dobijenog nanokompozita, sintetisani su uzorci nanokompozita sa 2 mas.% magnetita u početnoj reakcionoj smeši i 20, 40 odnosno 60 mas.% EGDMA umreživača (uzorci 2MAG-SGE80, 2MAG-SGE60 i 2MAG-SGE40, redom). Uticaj masenog udela umreživača u početnoj reakcionoj smeši na magnetna svojstva dobijenih nanokompozita ispitan je pomoću SQUID magnetometra. Izvršena su merenja zavisnosti magnetizacije ispitivanih uzoraka od jačine primenjenog magnetnog polja u

intervalu od -5 T do +5 T pri konstantnoj temperaturi od 300 K. Rezultati merenja prikazani su na slici 4.1.

Dobijeni rezultati su pokazali da se histerezisne krive za sva tri ispitivana uzorka poklapaju odnosno da maseni udeo umreživača u početnoj reakcionoj smeši nema uticaj na magnetna svojstva sintetisanih nanokompozita.  $M(H)$  krive za sva tri ispitana uzorka pokazuju slabo izražen histerezis, sa dostizanjem magnetizacije zasićenja od 1,2 emu/g i zanemarljivo malim vrednostima zaostale magnetizacije ( $\sim 0,12$  emu/g), što je znak superparamagnetičnog ponašanja uzoraka <sup>129</sup>.

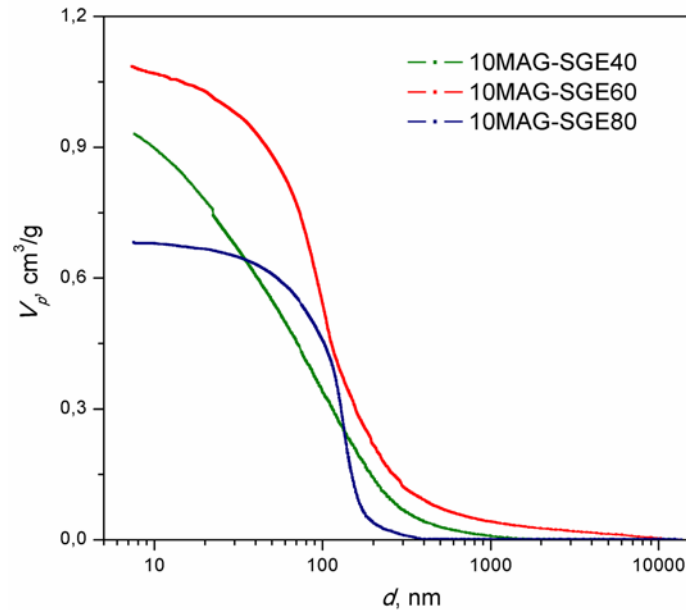


**Slika 4.1.** Histerezisna petlja magnetizacije pri temperaturi  $T = 300$  K za 2MAG-SGE80, 2MAG-SGE60 i 2MAG-SGE40 uzorke nanokompozita

U cilju ispitivanja uticaja različitog udela umreživača u monomernoj smeši na parametre porozne strukture nanokompozita, sintetisana su tri uzorka nanokompozita sa 10 mas.% nanočestica magnetita u početnoj reakcionoj smeši, 10MAG-SGE80, 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGE40, u kojima maseni udeo umreživača varira od 20 do 60 mas.%. Integralne krive raspodele specifične zapremine pora po veličini pora, dobijene metodom živine porozimetrije, za uzorke nanokompozita sa različitim sadržajem EGDMA prikazane su na slici 4.2.

Na slici 4.2. se može uočiti da integralna kriva raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za uzorak 10MAG-SGE80 poseduje plato u oblasti mezopora.

Postojanje platoa u ovoj oblasti ukazuje da ispitivani uzorak sa 20 mas.% umreživača nema pore manje od 7,5 nm. Za razliku od integralne krive za uzorak 10MAG-SGE80, integralne krive za 10MAG-SGE40 i 10MAG-SGE60 ne ulaze u plato u ovoj oblasti već se uočava blagi porast zapremine pora, što ukazuje na prisustvo mezopora i mikropora, koje bitno doprinose povećanju specifične površine.



**Slika 4.2.** Integralne krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za 10MAG-SGE40, 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGE80 uzorke nanokompozita

Na osnovu vrednosti parametara poroznosti prikazanih u tabeli 4.1, zapaženo je da sa promenom udela umreživača dolazi do značajnih promena vrednosti specifične površine i srednjeg prečnika pora. Sa povećanju udela umreživača EGDMA od 20 do 60 mas.%, dolazi do trostrukog uvećanja specifične površine  $S_{Hg}$  od 32 m<sup>2</sup>/g za uzorak 10MAG-SGE80 do 98 m<sup>2</sup>/g za uzorak 10MAG-SGE40. Nasuprot tome, vrednost srednjeg prečnika pora ( $d_{V/2}$ ) se skoro dvostruko smanjuje od 124 nm za 10MAG-SGE80 do 69 nm za 10MAG-SGE40.

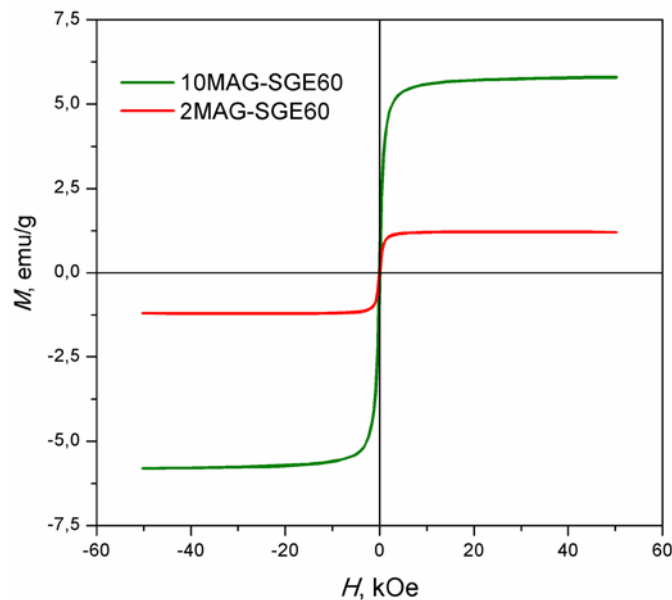
Iako se pokazalo da nanokompozit sa najvećim udelom umreživača u monomernoj smeši, 10MAG-SGE40, ima najveću specifičnu površinu i najmanji srednji prečnik pora, on nije pogodan za praktičnu primenu ovih nanokompozita s obzirom da ima samo 40 mas.% GMA što je nedovoljno za dalju funkcionalizaciju ovog nanokompozita (mora se uzeti u obzir da je određeni broj epoksidnih grupa koje potiču

iz GMA nedostupan za funkcionalizaciju). Umesto njega, za dalja istraživanja i sintezu nanokompozita izabran je uzorak sa 60 mas.% GMA, koji ima veći udeo dostupnih epoksidnih grupa i zadovoljavajuću vrednost specifične površine ( $S_{Hg}=68 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

**Tabela 4.1.** Parametri poroznosti nanokompozita sintetisanih sa različitim udelom umreživača EGDMA

Oznaka uzorka	$S_{Hg}$ , ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ , ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_{V/2}$ , (nm)	P, (%)
10MAG-SGE40	98	0,93	69	55
10MAG-SGE60	68	1,08	105	41
10MAG-SGE80	32	0,68	124	49

Za ispitivanje uticaja masenog udela nanočestica magnetita u početnoj reakcionoj smeši na magnetna svojstva i poroznu strukturu dobijenih nanokompozita, sintetisani su uzorci sa 2 mas.% i 10 mas.% nanočestica magnetita u početnoj reakcionoj smeši (uzorci 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60) pri konstantnom udelu GMA od 60 mas.%.

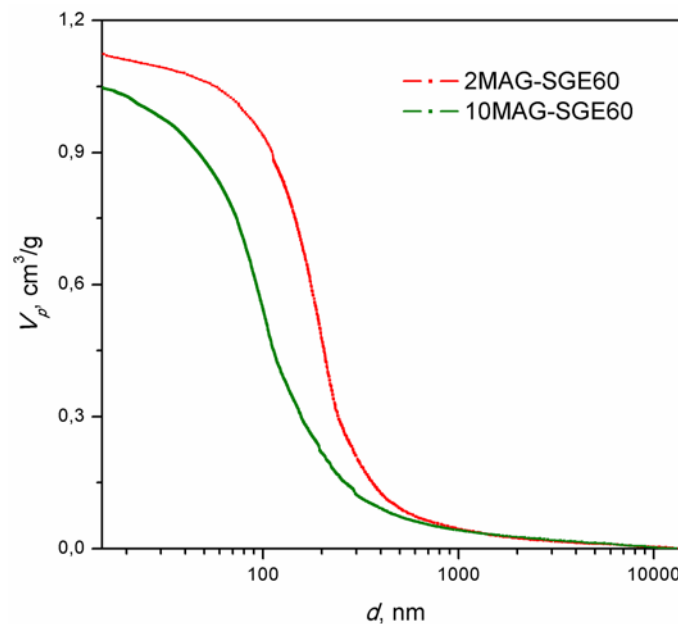


**Slika 4.3.** Histerezisna petlja magnetizacije pri temperaturi  $T = 300 \text{ K}$  za 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60 uzorke nanokompozita



Uticaj masenog udela nanočestica magnetita u početnoj reakcionoj smeši na magnetna svojstva sintetisanih nanokompozita ispitan je pomoću SQUID magnetometra u ospegu magnetnog polja od -5 T do +5 T, pri konstantnoj temperaturi od 300 K. Rezultati merenja zavisnosti magnetizacije od primenjenog magnetnog polja za uzorke nanokompozita dobijene pri različitom masenom udelu nanočestica magnetita u polaznoj reakcionoj smeši prikazani su na slici 4.3.

Kao što se može uočiti sa slike 4.3, udeo magnetita u polaznoj reakcionoj smeši ima značajan uticaj na magnetna svojstva dobijenih nanokompozita. Primećuje se da sa povećanjem sadržaja magnetita u reakcionoj smeši, vrednost magnetizacije zasićenja raste. Pri povećanju sadržaja magnetita sa 2 mas.% na 10 mas.% dolazi do približno petostrukog uvećanja vrednosti magnetizacije zasićenja od 1,2 emu/g za 2MAG-SGE60 do 5,8 emu/g za 10MAG-SGE60. Postignuti odnos u povećanju magnetizacije zasićenja, uz činjenicu da ne dolazi do promene vrednosti zaostale magnetizacije, ukazuje da sa povećanjem sadržaja nanočestica magnetita u nanokompozitu ne dolazi do njihove aglomeracije unutar čestica kopolimera, čime je očuvano njihovo superparamagnetično svojstvo.



**Slika 4.4.** Integralne krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60 uzorke nanokompozita

Metodom živine porozimetrije analiziran je uticaj količine magnetita u početnoj reakcionoj smeši na porozna svojstva sintetisanih nanokompozita. Rezultati ispitivanja su prikazani na Slici 4.4. Vrednosi parametara poroznosti analiziranih uzoraka dati su u Tabeli 4.2.

**Tabela 4.2.** Parametri poroznosti za 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60

Oznaka uzorka	$S_{Hg}$ , ( $m^2/g$ )	$V_p$ , ( $cm^3/g$ )	$d_{V/2}$ , (nm)	P, (%)
2MAG-SGE60	42	1,14	182	41
10MAG-SGE60	68	1,08	105	41

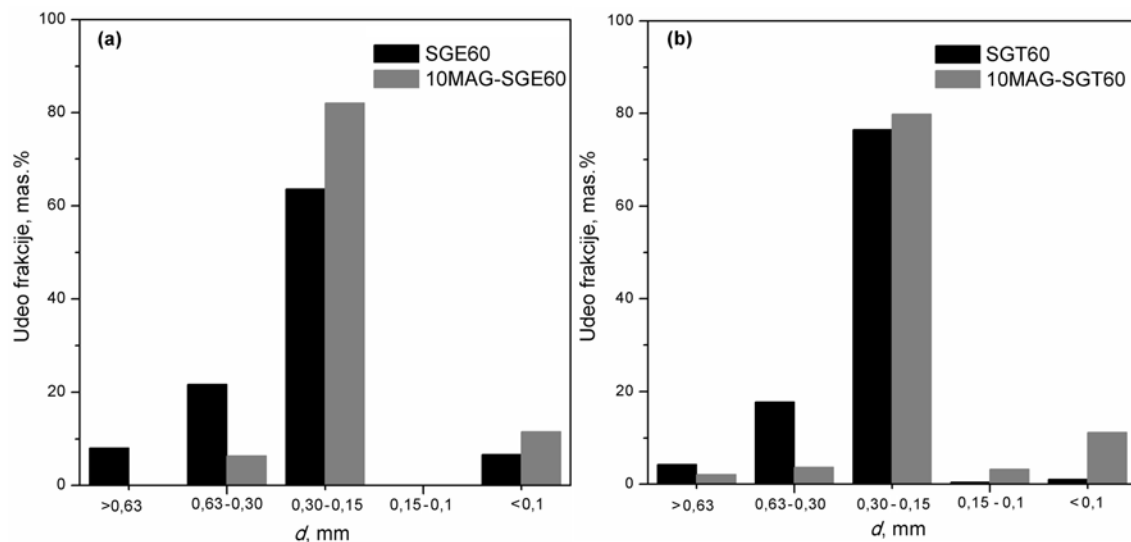
Integralne krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za 2MAG-SGE60 i 10MAG-SGE60 pokazuju da udeo nanočestica magnetita u početnoj reakcionoj smeši ima uticaj na poroznu strukturu sintetisanih nanokompozita. Zapaža se da sa porastom udela nanočestica magnetita u reakcionoj smeši dolazi do pomeranja krivih raspodele zapremine pora prema nižim vrednostima prečnika pora. Sa slike 4.4. se može uočiti da integralne krive ne ulaze u plato u oblasti mezopora (< 50 nm) što ukazuje na to da ispitivani uzorci nanokompozita poseduju mezopore i mikropore<sup>130</sup>.

Rezultati dobijeni pomoću SQUID magnetometra i metodom živine porozimetrije poslužili su za optimizaciju sastava početne reakcione smeše za sintezu nanokompozita GMA/magnetit. Zaključeno je da je nanokompozit odgovarajuće poroznosti i magnetnih svojstava dobijen sa udelom od 10 mas.% nanočestica magnetita u početnoj reakcionoj smeši i pri masenom udelu od 40 mas.% EGDMA umreživača u monomernoj smeši. Za dalja istraživanja i sintezu nanokompozita GMA/magnetit izabrana je početna reakciona smeša sa optimizovanim masenim udelima nanočestica magnetita i umreživača.

#### 4.1.2. Određivanje granulometrijskog sastava

Makroporoznim kopolimerima (SGE60 i SGT60) i njihovim nanokompozitima (10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60) određen je granulometrijski sastav sito analizom prosejavanjem kroz sita sa otvorima prečnika  $d$ : 0,63, 0,30, 0,15 i 0,10 mm. Rezultati dobijeni pomoću sito analize prikazani su na slici 4.5.

U prethodnim istraživanjima, sinteza makroporoznog kopolimera poli(GMA-ko-EGDMA) je optimizovana kako bi se dobile pretežno čestice čiji je prečnik u opsegu 0,30 – 0,15 mm<sup>131</sup>. Prikazani histogrami (slika 4.5.) pokazuju da je upravo ova frakcija čestica, u opsegu 0,30 – 0,15 mm, najdominantnija za sva četiri sintetisana uzorka. Ugrađivanjem nanočestica magnetita u makroporozni kopolimer SGE60 udeo ove frakcije se povećava sa 63 mas.% na 82 mas.%. Isti uticaj ugradnje nanočestica magnetita primećuje se i kod makroporoznog kopolimera SGT60 gde se udeo frakcije 0,30 – 0,15 mm povećava sa 77 mas.% na 80 mas.%. Međusobnim poređenjem rezultata sito analize dve serije sintetisanih uzoraka, primećuje se da dodatak magnetita ima manji uticaj na seriju uzoraka sintetisanih sa TMPTMA kao umreživačem.



**Slika 4.5.** Histogrami sito analize sintetisanih uzoraka (a) SGE60, 10MAG-SGE60 i (b) SGT60, 10MAG-SGT60

Na osnovu dobijenih rezultata određivanja granulometrijskog sastava može se zaključiti da dodatak magnetita u reakcionu smešu značajno sužava raspodelu veličina čestica i pomera je ka manjim frakcijama. Ovakav uticaj dodatka nanočestica magnetita u reakcionu smešu je poželjan, jer se pokazalo da su čestice kopolimera u ovom opsegu prečnika najpogodnije za dalju primenu kopolimera kao sorbenta<sup>132-135</sup>. Uzimajući u obzir ovu činjenicu, u daljim istraživanjima korišćena je frakcija kopolimera i nanokompozita u opsegu 0,30 – 0,15 mm.

#### 4.1.3. Određivanje elementarnog (hemijskog) sastava i sadržaja amino grupa

Hemijski sastav nefunkcionalizovanih (10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60) i amino-funkcionalizovanih (10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta) nanokompozita određen je elementarnom analizom. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.3 zajedno sa teorijski izračunatim vrednostima dobijenim na osnovu hemijske strukture analiziranih uzoraka i korišćenjem podatka da je 10 mas.% nanočestica magnetita ugrađeno u nanokompozite.

**Tabela 4.3.** Elementarni sastav nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita

Uzorak	Eksp. vrednost			Teor. vrednost			Razlika (Teor.-Eksp.)/Teor.		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N	% C	% H	% N
10MAG-SGE60	51,4	6,1	-	53,9	6,4	-	4,6	4,7	-
10MAG-SGE60-deta	50,9	7,4	5,9	50,6	7,8	10,0	-0,6	5,1	41,0
10MAG-SGT60	55,5	7,0	-	56,6	6,6	-	1,9	-6,1	-
10MAG-SGT60-deta	50,4	8,0	6,9	53,0	7,5	8,1	4,9	-6,7	14,8

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.3. može se zaključiti da je funkcionalizacija nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 uspešno izvedena. Razlike između eksperimentalno dobijenih i teorijski izračunatih vrednosti za C i H kod sva četiri analizirana uzorka su minimalne i nalaze se u okviru granice eksperimentalne greške. Veća odstupanja eksperimentalno dobijenih od teorijski izračunatih vrednosti primećuju se za azot kod amino-funkcionalizovanih uzoraka nanokompozita što ukazuje da je došlo do nepotpune konverzije epoksidnih grupa u amino grupe.

Iz podataka dobijenih elementarnom analizom (tabela 4.3.) izračunate su vrednosti koncentracije liganda, procenat konverzije epoksidnih grupa i koncentracije amino grupa u funkcionalizovanim uzorcima nanokompozita (10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta), a rezultati su prikazani u tabeli 4.4. zajedno sa vrednostima za koncentraciju amino grupa dobijenih metodom kiselo-bazne titracije.

**Tabela 4.4.** Procenat konverzije epoksidnih grupa, koncentracija liganda i koncentracija amino grupa za 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta

Oznaka uzorka	Konv. (%)	$C_{lig}$ (mmol/g)	$C_{AG}$ (mmol/g, iz elementarne analize)	$C_{AG}$ (mmol/g, na osnovu titracija)
10MAG-SGE60-deta	33	1,4	4,2	3,6
10MAG-SGT60-deta	39	1,6	4,9	4,8

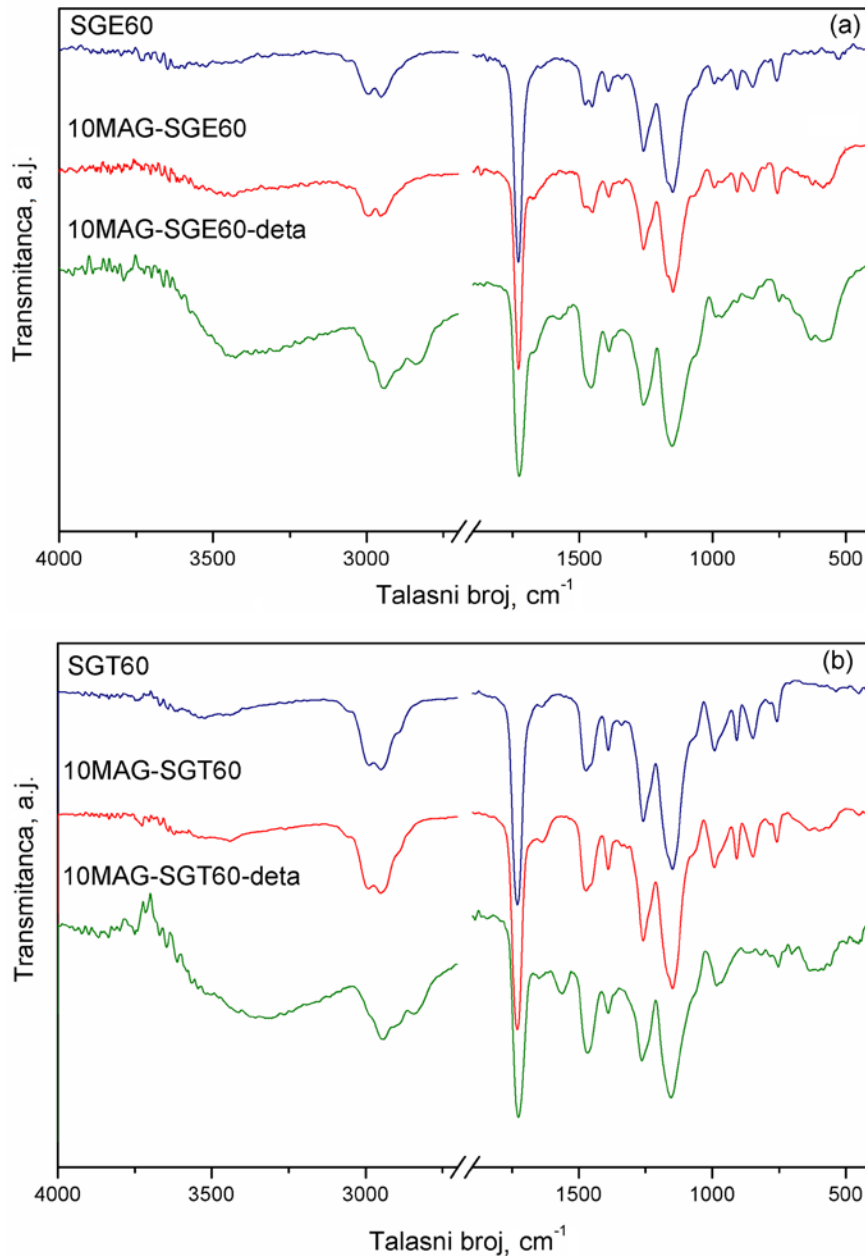
Vrednosti prikazane u tabeli 4.4, potvrđuju da nije došlo do potpune konverzije epoksidnih grupa u amino grupe. Uočava se da je vrednost stepena konverzije epoksidnih grupa kod 10MAG-SGE60-deta niža (33 %) u odnosu na 10MAG-SGT60-deta (39 %), iako je teorijski sadržaj epoksidnih grupa (4,2 mmol/g) jednak za oba nanokompozita. Ovo ukazuje na različitu dostupnost epoksidnih grupa, usled različite porozne strukture nanokompozita, što otežava njihovu reakciju sa dietilentriaminom. Vrednosti koncentracije amino grupa dobijene pomoću kiselo-baznih titracija za uzorke 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta niže su u poređenju sa vrednostima izračunatih iz elementne analize. Rezultati su u skladu sa činjenicom da su za kiselo-bazne titracije teže dostupne one grupe koje se nalaze na površini unutar pora tj. određen broj amino grupa ostaje zarobljen unutar pora i nisu dostupne za titracije<sup>136,137</sup>.

#### 4.1.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR)

Primenom ATR-FTIR spektroskopije izvršena je karakterizacija makroporoznih kopolimera, nanokompozita i amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Na slici 4.6. prikazani su ATR-FTIR spektri sintetisanih uzoraka sa umreživačima EGDMA i TMPTMA snimljeni u oblasti od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Na ATR-FTIR spektrima makroporoznih kopolimera SGE60 i SGT60 uočavaju se trake karakteristične za epoksidni prsten: na  $\sim 850$ ,  $\sim 910$  i  $\sim 1260$   $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama istezanja C-O veze ( $\nu_{C-O}$ ) i traka na  $\sim 1150$   $\text{cm}^{-1}$  koja potiče od vibracije istezanja C-O-C veze ( $\nu_{C-O-C}$ ). Apsorpcione trake na  $\sim 2990$   $\text{cm}^{-1}$  i  $\sim 2950$   $\text{cm}^{-1}$  potiču od asimetričnih ( $\nu_{\text{asym C-H}}$ ) i simetričnih ( $\nu_{\text{sym C-H}}$ ) vibracija istezanja C-H veze metil i metilenske grupe. Svaki spektar na  $\sim 1460$   $\text{cm}^{-1}$  i  $\sim 1390$   $\text{cm}^{-1}$  pokazuje apsorpcione trake koje potiču od asimetričnih ( $\delta_{\text{asym C-H}}$ ) i simetričnih ( $\delta_{\text{sym C-H}}$ ) vibracija savijanja C-H

veze metil i metilenske grupe. Na  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$  u ATR-FTIR spektrima makroporoznih kopolimera zapaža se traka jakog intenziteta koja potiče od vibracija istežanja estarske karbonilne grupe ( $\nu_{\text{C=O}}$ )<sup>138</sup>. Sve navedene trake prisutne u ATR-FTIR spektrima makroporoznih kopolimera, prisutne su i u spektrima njihovih odgovarajućih nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60.



**Slika 4.6.** FTIR spektri sintetisanih uzoraka sa umreživačem (a) EGDMA i (b) TMPTMA

ATR-FTIR spektri ispitivanih nanokompozita i amino-funkcionalizovanih nanokompozita potvrđuju prisustvo nanočestica magnetita. Prema podacima iz literature, prisustvo traka u opsegu talasnih dužina od  $575\text{ cm}^{-1}$  do  $650\text{ cm}^{-1}$  (u spektrima analiziranih uzoraka traka na  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ) može se pripisati vibracijama Fe-O veze<sup>139</sup>. Kod uzoraka nanokompozita se uočava pojava trake na  $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje O-H vibracijama savijanja pod uticajem neorganske komponente nanokompozita<sup>140</sup>.

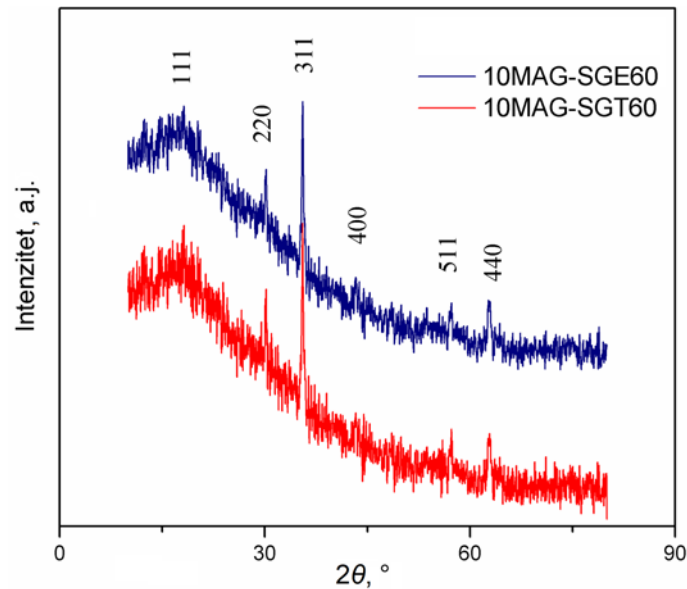
U spektrima amino-funkcionalizovanih uzorka nanokompozita, uočava se prisustvo novih apsorpcionih traka na  $1655\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  za 10MAG-SGE60-deta odnosno  $1655\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1570$  za 10MAG-SGT60-deta koje potiču od vibracija savijanja N-H veza ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) primarnih i sekundarnih amina<sup>141</sup>. Takođe, u ATR-FTIR spektrima dva amino-funkcionalizovana nanokompozita primećuje se slaba i široka traka u oblasti  $3700 - 3040\text{ cm}^{-1}$ , u kojoj se preklapaju vibracije istezanja N-H veza ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) primarnih i sekundarnih amina i vibracije istezanja O-H veze ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) hidroksilne grupe<sup>142</sup>. Karakteristične trake epoksidnog prstena na  $\sim 850$ ,  $\sim 910$  i  $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$  kao i traka na  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  nisu potpuno iščezle kod funkcionalizovanih nanokompozita, ukazujući na nepotpunu konverziju epoksidnih grupa, što je u skladu sa rezultatima dobijenih elementarnom analizom. Osim navedenih traka, ATR-FTIR spektri 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta sadrže sve karakteristične trake koje se javljaju u spektrima odgovarajućih nanokompozita.

Prisustvo novih apsorpcionih traka i smanjen intenzitet traka karakterističnih za epoksidni prsten u ATR-FTIR spektrima amino-funkcionalizovanih nanokompozita potvrđuje da je došlo do reakcije amino grupa iz dietilentriamina sa epoksidnim grupama prisutnim u nanokompozitu i da se dietilentriamin hemijski vezao za kopolimernu matricu.

#### **4.1.5. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)**

Strukturna analiza nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 ispitana je metodom difrakcije rendgenskih zraka (XRD). Na osnovu prisustva karakterističnih difrakcionih maksimuma izvršena je identifikacija kristalne faze, poređenjem položaja i intenziteta detektovanih difrakcionih maksimuma sa odgovarajućim referentnim JCPDS difraktogramima. Difraktogrami uzoraka 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60, snimljeni

u oblasti  $2\theta = 10 - 80^\circ$  dati su na slici 4.7. S obzirom na amorfnu strukturu, difraktogrami kopolimera SGE60 i SGT60 nisu prikazani.



**Slika 4.7.** Difraktogrami nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 sa prikazanim Millerovim (Miller) indeksima (hkl)

Analizom datih difraktograma se jasno uočavaju pikovi na  $2\theta$  uglovima:  $18.30^\circ$ ,  $30.10^\circ$ ,  $35.52^\circ$ ,  $43.20^\circ$ ,  $57.13^\circ$  i  $62.72^\circ$  koji se pripisuju Bragovim (Bragg) refleksijama sa kristalnih ravni (111), (220), (311), (400), (511) i (440)<sup>143-145</sup>. Poređenjem dobijenih difraktograma za ispitivane uzorke sa bazom podataka (JCPDS kartica # 89-0950) potvrđeno je prisustvo kristalne strukture spinela  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sa prostornom grupom  $Fd\bar{3}m$ . Dobijeni pikovi za  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  su niskog intenziteta i blago prošireni, što je direktna posledica kristalita male veličine.

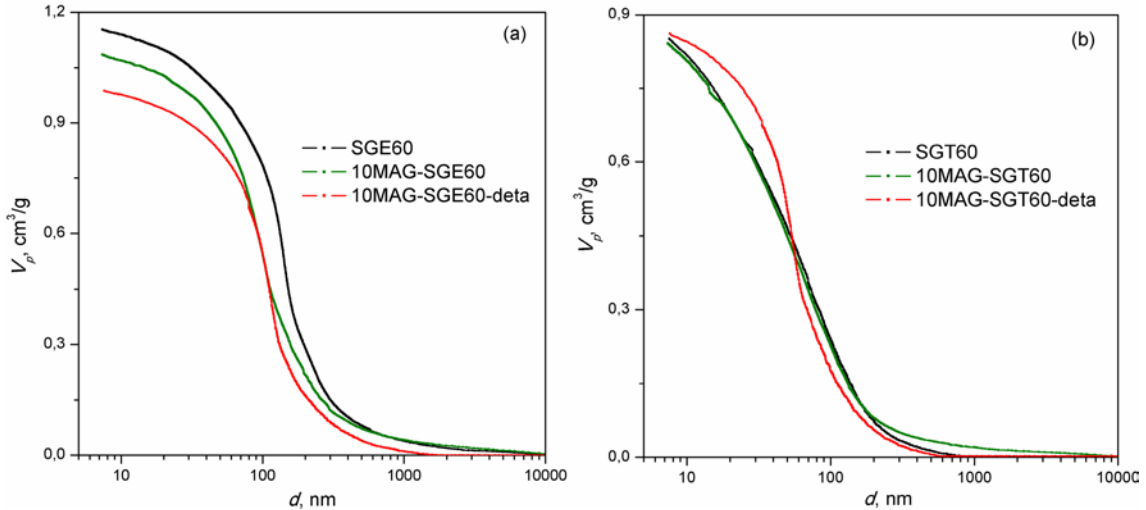
Na slici 4.7. se primećuje da najintenzivniji difrakcioni pik potiče od refleksije sa (311) ravni. Veličina kristalita izračunata pomoću difrakcionog maksimuma sa ravni (311) iznosi 26 nm za 10MAG-SGT60 odnosno 22 nm za 10MAG-SGE60.

#### 4.1.6. Živina porozimetrija

Raspodela zapremine pora po veličini njihovih prečnika kod makroporoznih kopolimera i njihovih nemodifikovanih i amino-modifikovanih nanokompozita



određena je metodom živine porozimetrije u oblasti prečnika pora 7,5 nm – 15000 nm. Integralne krive za ispitivane uzorke prikazane su na slici 4.8.



**Slika 4.8.** Integralna kriva raspodele zapremine pora po prečnicima pora za (a) SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

Integralne krive raspodele za sve ispitivane uzorke imaju inverzni S oblik. Sa slike 4.8. se primećuje da prikazane integralne krive raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika ne ulaze u plato već se zapaža blagi porast zapremine pora u mezopornoj oblasti (< 50 nm). Ovo ukazuje da svi ispitivani uzorci poseduju značajan udeo mikro- i mezopora. Ovaj porast zapremine pora je oštiji kod krivih za uzorke sa TMPTMA umreživačem, što ukazuje da ovi uzorci poseduju veći udeo mikropora i mezopora u odnosu na uzorke sa EGDMA umreživačem.

Parametri poroznosti ( $V_S$ ,  $S_{Hg}$  i  $d_{V/2}$ ) za makroporozne kopolimere i njihove odgovarajuće nefunkcionalizovane i amino-funkcionalizovane nanokompozite su izračunati na osnovu integralnih krivih raspodele zapremine pora po prečnicima pora kao što je opisano u literaturi<sup>146</sup>. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.5.

Iz tabele 4.5. može se primetiti da dodatak nanočestica magnetita i amino-funkcionalizacija nanokompozita kod uzoraka sa TMPTMA nema značajan uticaj na poroznu strukturu u odnosu na makroporozni kopolimer. Nasuprot tome, kod uzoraka sa EGDMA umreživačem, dodatak nanočestica magnetita u reakcionu smešu pomera krivu

raspodele zapremine pora prema nižim vrednostima pora. Ovo kao posledicu ima blago povećanje vrednosti  $S_{Hg}$  sa  $62 \text{ m}^2/\text{g}$  za SGE60 na  $68 \text{ m}^2/\text{g}$  za 10MAG-SGE60, odnosno smanjenja  $d_{V/2}$  sa  $136 \text{ nm}$  za SGE60 na  $105 \text{ nm}$  za 10MAG-SGE60. Na osnovu vrednosti  $d_{V/2} > 50 \text{ nm}$ , svi sintetisani uzorci se mogu klasifikovati kao makroporozni.

**Tabela 4.5.** Parametri poroznosti uzoraka SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta, SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

Oznaka uzorka	$S_{Hg}$ , ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ , ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_{V/2}$ , (nm)	P, (%)
SGE60	62	1,15	136	64
10MAG-SGE60	68	1,08	105	41
10MAG-SGE-deta	59	0,99	104	52
SGT60	99	0,85	54	50
10MAG-SGT60	98	0,84	55	34
10MAG-SGT-deta	83	0,86	55	66

Poređenjem rezultata iz tabele 4.5. zapaženo je da kopolimer, nanokompozit kao i amino-funkcionalizovan nanokompozit dobijeni u prisustvu umreživača sa tri dvostruke veze (TMPTMA) imaju veću specifičnu površinu (oko 1,5 puta) i manji prečnik pora (oko 2 puta) u odnosu na uzorke dobijene sa EGDMA umreživačem. Dobijeni rezultati su u skladu sa činjenicom da dužina i krutost molekulskog lanca između dve dvostruke veze u molekulima umreživača imaju uticaj na parametre porozne strukture<sup>147</sup>.

U tabeli 4.6. prikazani su rezultati raspodele veličine pora po veličini njihovih prečnika po određenim intervalima za sve sintetisane uzorke.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.6. uočava se razlika u udelu zastupljenosti pora manjeg prečnika kod uzoraka nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 u odnosu na uzorke makroporoznih kopolimera SGE60 i SGT60. Ova razlika je značajnija kod uzoraka sa EGDMA umreživačem, kod koga se udeo pora u intervalu od  $7,5 \text{ nm}$  do  $50 \text{ nm}$  sa  $15,7 \%$  za uzorak SGE60 povećao na  $18,5 \%$  za uzorak 10MAG-SGE60. Poređenjem udela zastupljenosti pora manjih prečnika u intervalu od  $7,5 \text{ nm}$  do  $50 \text{ nm}$  za uzorke sintetisane sa umreživačima EGDMA i TMPTMA, zapaža se da uzorci sa TMPTMA umreživačem imaju znatno veći udeo pora manjih prečnika,

što za posledicu ima veće vrednosti specifične površine ovih uzorka u odnosu na uzorke sintetisane sa EGDMA umreživačem.

**Tabela 4.6.** Raspodela veličine pora po veličini njihovih prečnika u % za uzorke SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta, SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

Oznaka uzorka	Interval prečnika pora (nm)					
	7,5-50	50-100	100-150	150-500	500-1000	>1000
SGE60	15,7	16,5	26,9	33,9	3,7	3,3
10MAG-SGE60	18,5	31,5	20,4	22,9	2,9	3,8
10MAG-SGE60-deta	17,2	28,3	29,3	21,2	3,1	0,9
SGT60	45,8	25,9	14,1	12,7	1,2	0,3
10MAG-SGT60	46,4	26,2	12,7	10,7	1,6	2,4
10MAG-SGT60-deta	41,9	37,7	9,8	9,9	0,5	0,2

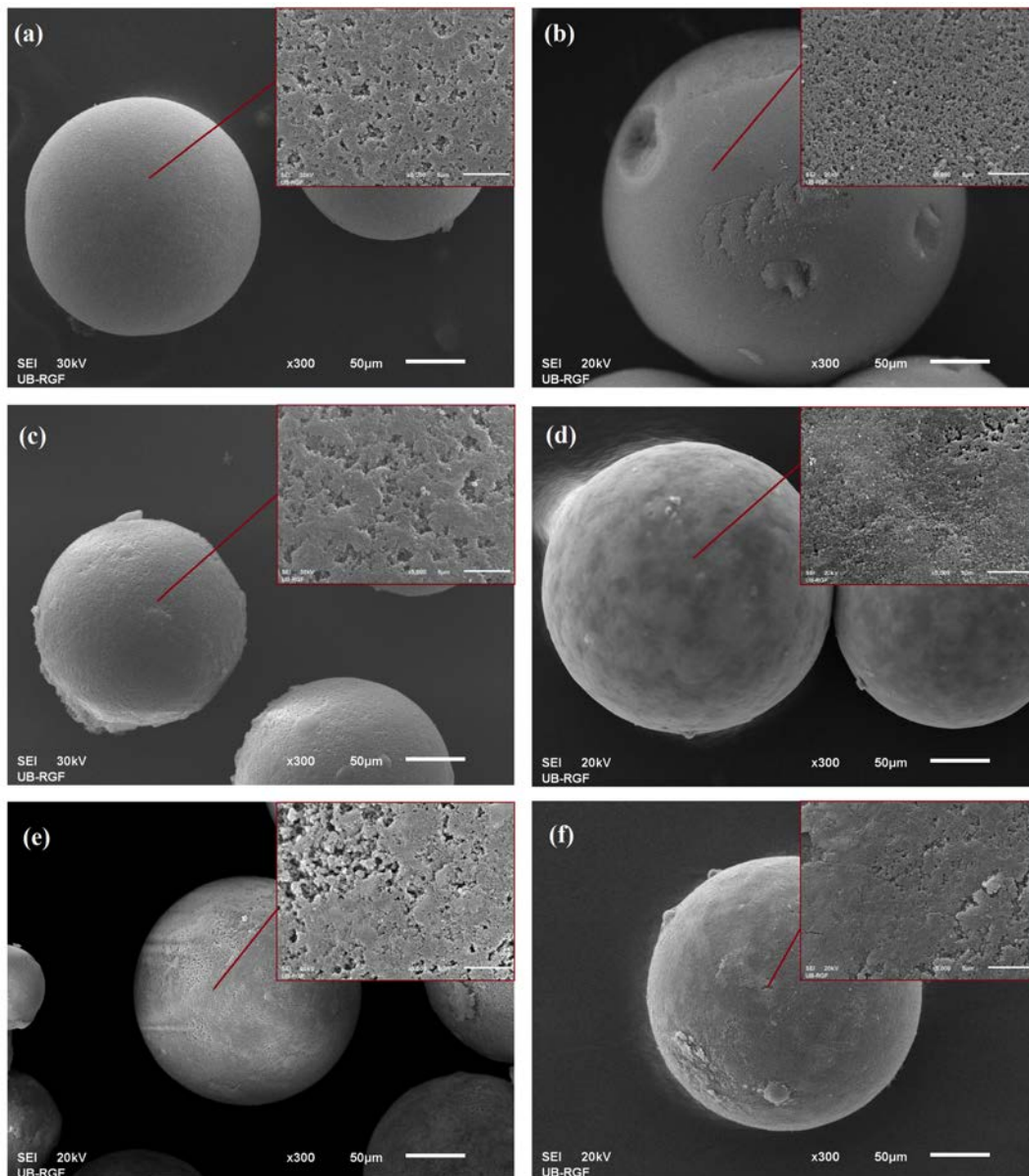
#### 4.1.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija površine čestica i poprečnog preseka uzoraka makroporoznih kopolimera SGE60 i SGT60, njihovih odgovarajućih nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 kao i amino-funkcionalizovanih nanokompozita 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta ispitana je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Dobijeni snimci su prikazani na slikama 4.9. i 4.10.

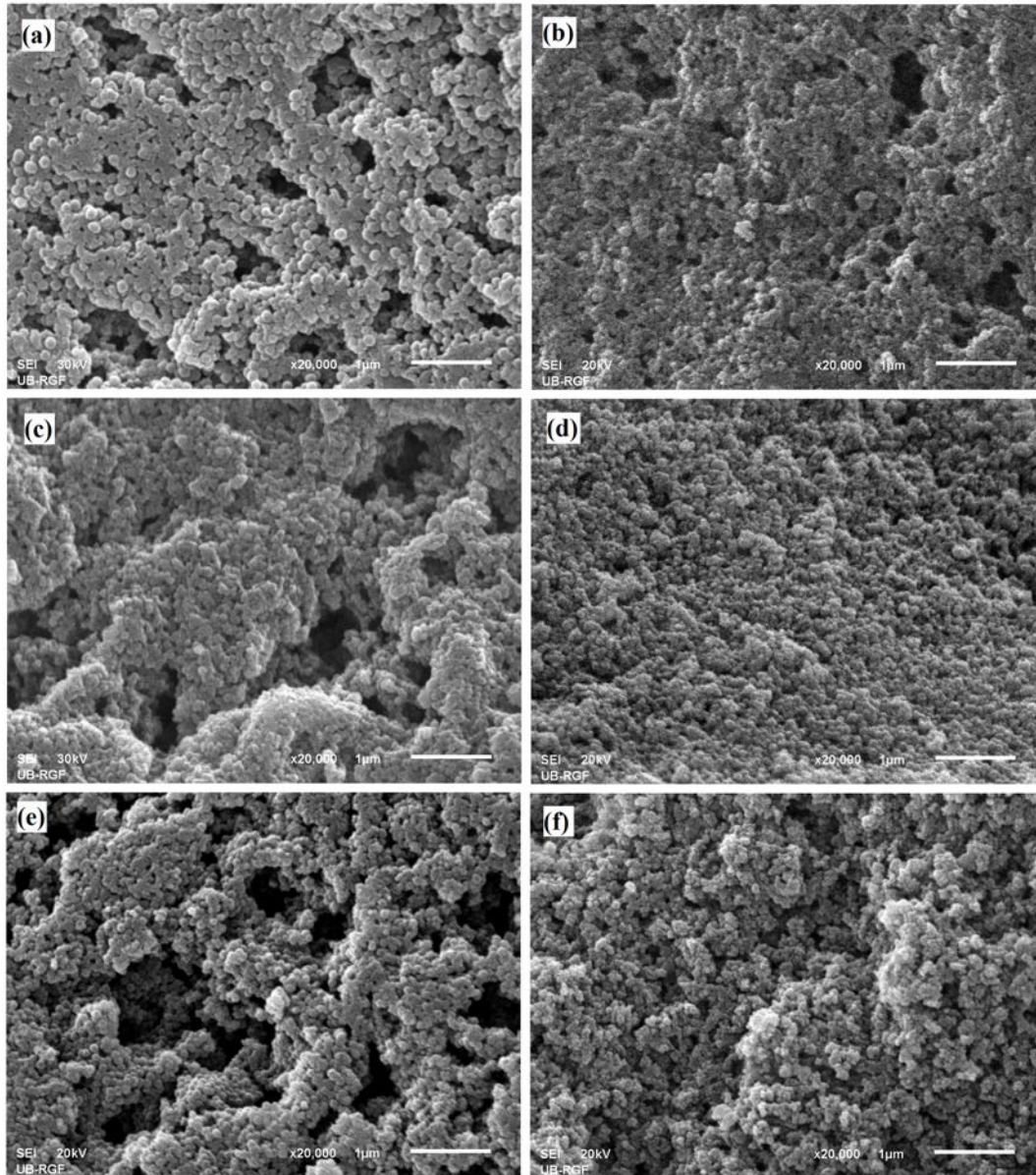
SEM mikrofografije prikazane na slici 4.9, pokazuju da su čestice analiziranih uzoraka pravilnog sfernog oblika, neprozirne i imaju hrapavu površinu koja se stvara kao posledica formiranja pora tokom procesa kopolimerizacije. Primećuje se da je hrapavost površine čestica nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 odnosno amino-funkcionalizovanih nanokompozita 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta manja nego hrapavost površine čestica odgovarajućih kopolimera.

Razlike u morfologiji makroporoznih kopolimera i njihovih odgovarajućih nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita se uočavaju na SEM mikrofografijama poprečnog preseka pri uvećanju od 20000× (slika 4.10.). Svi ispitivani uzorci poseduju trodimenzionalnu poroznu strukturu sastavljenu od aglomerata globula

razdvojenih širokim kanalima. Dodatak nanočestica magnetita u reakcionu smešu, verovatno dovodi do pomeranja tačke razdvajanja faza u toku procesa kopolimerizacije što za posledicu ima povećanje udela pora manjih prečnika. Takođe, primećuje se da amino-modifikacija nema značajan uticaj na morfologiju nanokompozita.



**Slika 4.9.** SEM mikrografije čestica uzoraka (a) SGE60, (b) SGT60, (c) 10MAG-SGE60, (d) 10MAG-SGT60, (e) 10MAG-SGE60-deta i (f) 10MAG-SGT60-deta pri uvećanju od 300× sa uvećanim delovima koji pokazuju SEM mikrografije površine čestica pri uvećanju od 5000×



**Slika 4.10.** SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka (a) SGE60, (b) SGT60, (c) 10MAG-SGE60, (d) 10MAG-SGT60, (e) 10MAG-SGE60-deta i (f) 10MAG-SGT60-deta pri uvećanju od 20000×

Međusobnim poređenjem uzoraka sintetisanih sa EGDMA i TMPTMA umreživačima uočava se da uzorci sa TMPTMA umreživačem poseduju “kompaktniju” strukturu, odnosno veći udeo manjih pora u odnosu na uzorke sa EGDMA umreživačem, što je u skladu sa rezultatima dobijenim živinom porozimetrijom.

Paralelno sa SEM analizom određen je elementarni sastav površine i poprečnog preseka uzorka nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 kao i amino-

funkcionalizovanih nanokompozita 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta pomoću sistema rendgenske energodisperzivne spektroskopije (SEM-EDX). SEM-EDX analiza omogućila je istraživanje distribucije elemenata u ispitivanim uzorcima na dubini od 100 nm do 1000 nm od površine. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.7.

**Tabela 4.7.** Rezultati SEM-EDX analize površine i poprečnog preseka čestica 10MAG-SGE60, 10MAG-SGT60, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta

Elementi	Uzorci			
	10MAG-SGE60	10MAG-SGE60-deta	10MAG-SGT60	10MAG-SGT60-deta
Površina čestice (mas.%)				
C-K	45,5	61,2	58,0	55,5
O-K	38,0	21,4	24,0	29,0
Fe-L	16,5	2,9	18,0	7,8
N-K	-	14,5	-	7,7
Poprečni presek (mas.%)				
C-K	70,3	75,6	55,5	64,4
O-K	27,3	14,9	29,0	20,3
Fe-L	2,4	1,5	7,8	0,3
N-K	-	8,1	-	15,0

SEM-EDX analiza potvrdila je prisustvo svih očekivanih elemenata (C, O, Fe i N) kako na površini čestica tako i na njihovom poprečnom preseku za sve analizirane uzorake.

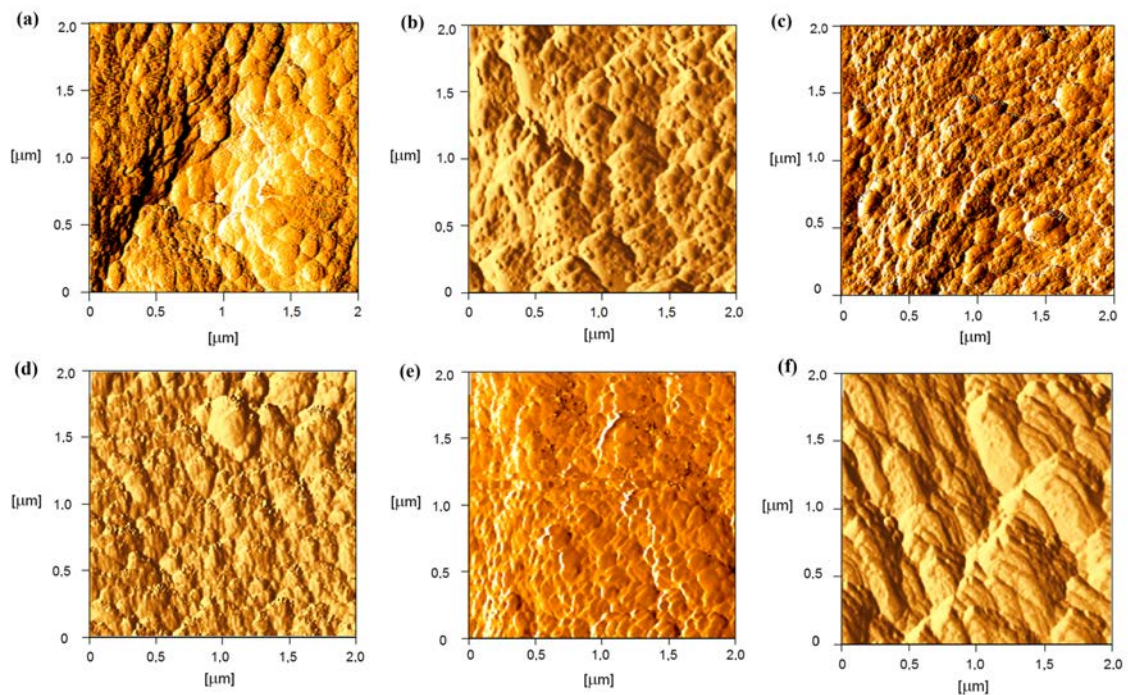
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.7. primećuje se da su nanočestice magnetita u znatno većoj meri prisutne na površini čestica nego na poprečnom preseku nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Takođe, može se primetiti da se veće količine magnetita na površini čestica primećuju kod nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita sa TMPTMA umreživačem. Kod uzorka 10MAG-SGE60-deta, procenat azota je veći na površini čestica nego na poprečnom preseku, što ukazuje da se reakcija epoksidnih grupa sa dietilentriaminom odigrava pretežno na površini čestica. Nasuprot tome, kod uzorka



10MAG-SGT60-deta primećen je veći procenat azota na poprečnom preseku nego na površini čestice, što govori da se reakcija amino modifikacije epoksidnog prstena pretežno odigrava u porama nanokompozita.

#### 4.1.8. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

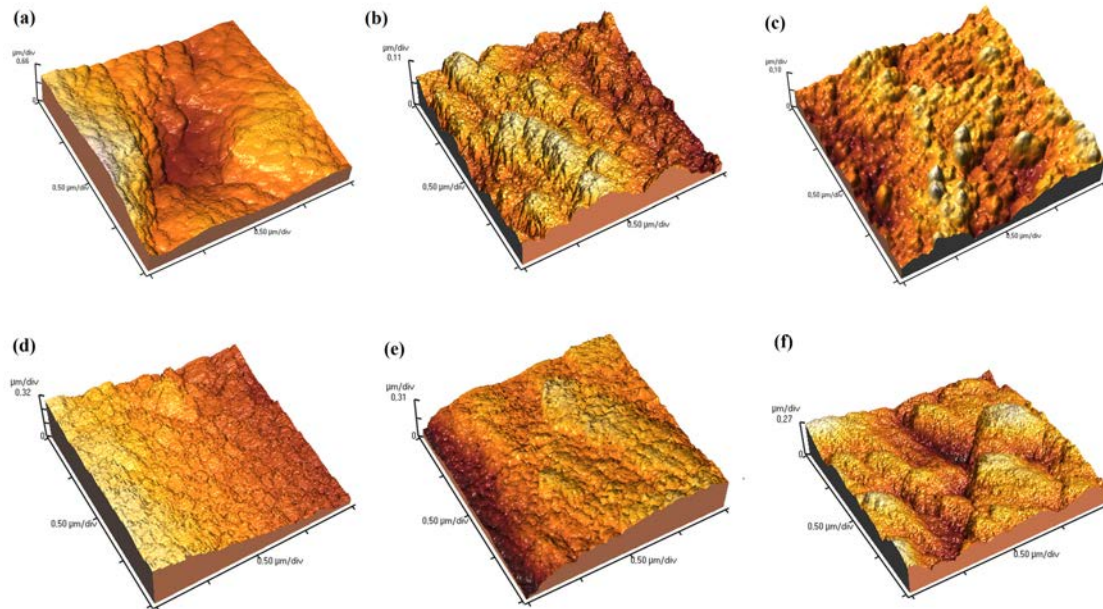
Morfologija površine čestica makroporoznih kopolimera i njihovih nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita je takođe ispitana pomoću mikroskopije atomskih sila (AFM). Na slikama 4.11 i 4.12 su prikazane 2D i 3D AFM slike površine čestica analiziranih uzoraka, u nekontaktnom režimu rada AFM mikroskopa na površini skeniranja  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Tabela 4.8. prikazuje topografske parametre analiziranih uzoraka dobijene AFM analizom.



**Slika 4.11.** 2D AFM slike površine čestica uzoraka: (a) SGE60, (b) 10MAG-SGE60, (c) 10MAG-SGE60-deta, (d) SGT60, (e) 10MAG-SGT60 i (f) 10MAG-SGT60-deta

Uzorke makroporoznih kopolimera SGE60 (slika 4.11.a i 4.12.a) i SGT60 (slika 4.11.b i 4.12.b) karakteriše reljefna struktura sa izraženim ispupčenjima. Nakon dodatka nanočestica magnetita kao i dodatnim uvođenjem amino grupa u nanokompozite dolazi

do promene u površinskoj topografiji makroporoznih uzoraka kopolimera. Sama površina nemodifikovanih i amino-modifikovanih uzoraka nanokompozita je homogenija što se može videti na 2D i 3D AFM slikama.



**Slika 4.12.** 3D AFM slike površine čestica uzoraka: (a) SGE60, (b) 10MAG-SGE60, (c) 10MAG-SGE60-deta, (d) SGT60, (e) 10MAG-SGT60 i (f) 10MAG-SGT60-deta

**Tabela 4.8.** Topografski parametri dobijeni AFM analizom

Oznaka uzorka	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]
SGE60	205	257
10MAG-SGE60	38,2	45,9
10MAG-SGE60-deta	26,6	32,9
SGT60	197,2	229,8
10MAG-SGT60	78,5	107
10MAG-SGT60-deta	35,8	44,9

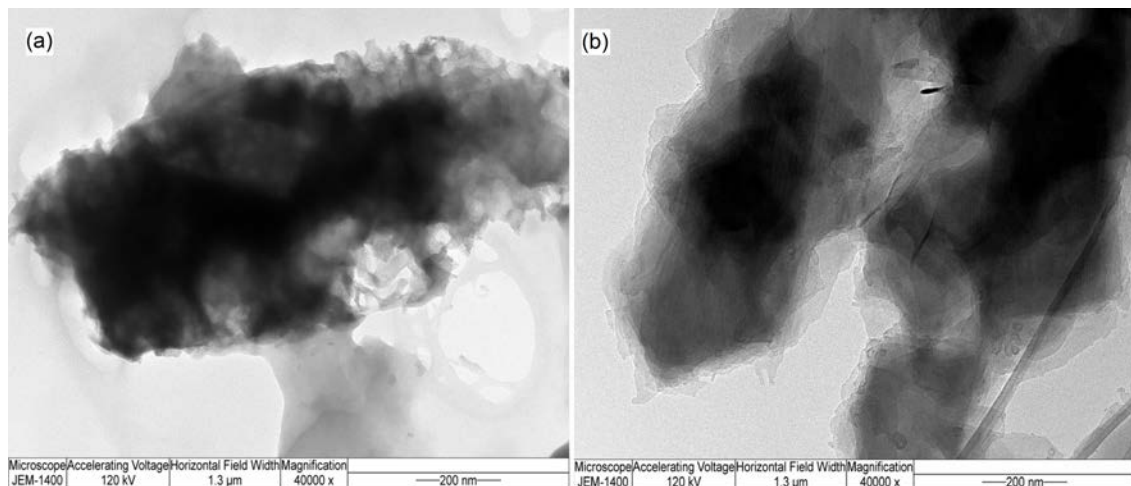
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.8., primećeno je da uzorci makroporoznih kopolimera SGE60 i SGT60 poseduju veću prosečnu hrapavost ( $R_a$ ) i RMS (*eng.* Root-Mean-Square) hrapavost ( $R_q$ ) u odnosu na odgovarajuće



nefunkcionalizovane i amino-funkcionalizovane nanokompozite, što je posledica veće poroznosti makroporoznih kopolimera. Takođe, vrednosti  $R_q$  za uzorke sintetisane sa EGDMA umreživačem su se kreću u opsegu 257 nm do 32,9 nm i više su u odnosu vrednosti  $R_q$  za uzorke sintetisane sa TMPTMA koje se nalazile u opsegu 229,8 nm do 44,9 nm. Ova podaci ukazuju da uzorci sintetisani sa EGDMA poseduje veću hrapavosti površine u odnosu na uzorke sintetisane sa TMPTMA što je u skladu sa rezultatima dobijenim SEM mikroskopijom.

#### 4.1.9. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Za određivanje morfologije nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) (slika 4.13).

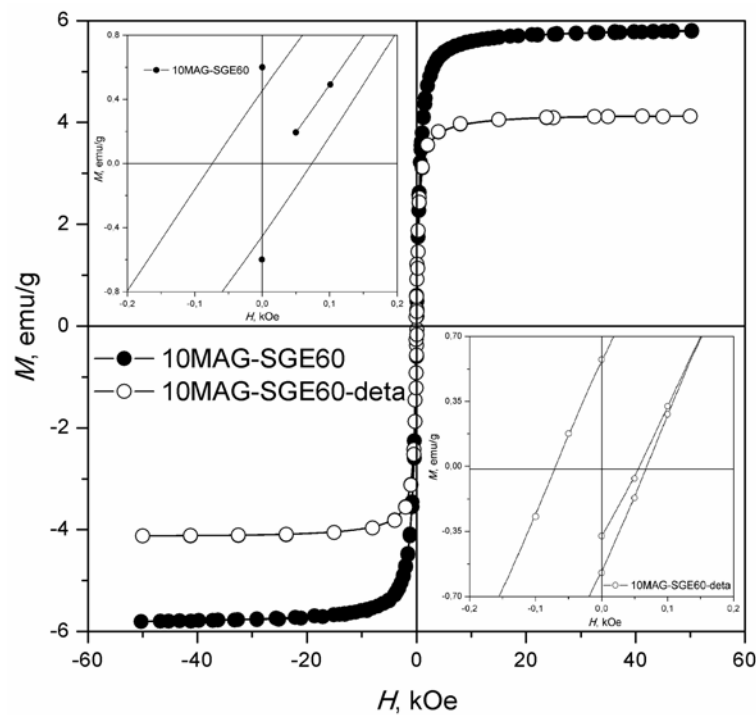


**Slika 4.13.** TEM mikrografije uzoraka (a) 10MAG-SGE60 i (b) 10MAG-SGT60 (uvećanje 40000×)

Na TEM mikrografijama uzoraka nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 se primećuje ravnomerna raspodela tamnih nanočestica magnetita kroz sivu kopolimernu matricu. Slični rezultati se mogu pronaći u literaturi za magnetični nanokompozit umreženog poli(metilakrilata)<sup>148</sup> kao i kod magnetičnog poli(MMA-*ko*-DVB)<sup>149</sup>.

#### 4.1.10. Ispitivanje magnetnih svojstava nanokompozita

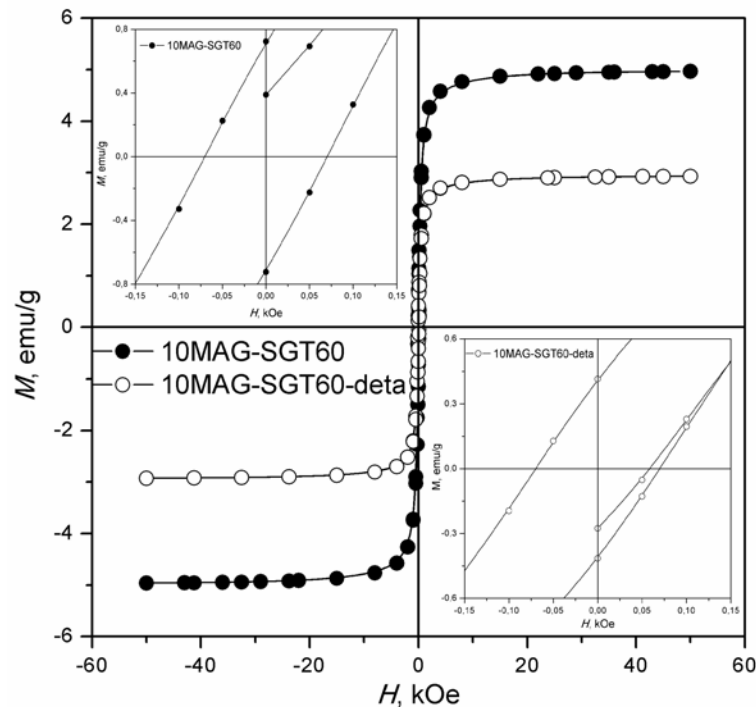
Magnetna svojstva nemodifikovanih nanokompozita 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 i amino-modifikovanih nanokompozita 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta ispitana su pomoću SQUID magnetometra. Zavisnost izotermalne magnetizacije od primenjenog magnetnog polja za analizirane uzorke merena je na temperature od 300 K, u opsegu jačine magnetnog poljima od -5 T do +5 T. Rezultati merenja prikazani su na slikama 4.14 i 4.15.



**Slika 4.14.** Histerezisna petlja za uzorke sa umreživačem EGDMA ( $T = 300$  K)

Zapaža se da histerezisne krive pri  $T = 300$  K za uzorke nanokompozita i amino-funkcionalizovanih nanokompozita pokazuju rast magnetizacije i pri vrednosti magnetnog polja od  $\sim 8$  kOe ulaze u plato odnosno dostižu magnetizaciju zasićenja. Dobijene vrednosti magnetizacije zasićenja pri  $T = 300$  K za 10MAG-SGE60, 10MAG-SGT60, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta iznose 5,8 emu/g, 5,0 emu/g, 4,1 emu/g i 2,9 emu/g. Niske vrednosti  $M_s$  za analizirane uzorke su posledica male koncentracije nanočestica magnetita u odnosu na polimernu matricu koja prigušuje

magnetne momente i smanjuje zapreminsku frakciju magnetne faze <sup>150</sup>. Uzimajući u obzir da je vrednost  $M_s$  za čist magnetit 92 emu/g za očekivati je da nefunkcionalizovani i amino-funkcionalizovani nanokompoziti koji se sastoje od približno 90 mas.% polimerne matrice i 10 mas.% magnetita, poseduju vrednosti  $M_s$  od približno 9,0 emu/g. Međutim, na osnovu izvršenih magnetnih merenja, pokazalo se da su vrednosti  $M_s$  nešto niže. Ovi rezultati ukazuju da, iako je bilo prisutno 10 mas.% magnetita u sastavu polazne reakcione smeše za sintezu nanokompozita, nije sva količina magnetita prisutnog u polaznoj reakcionoj smeši ugrađena u kopolimernu matricu već je deo ostao u vodi i/ili inertnoj komponenti koja je isprana iz čestica nanokompozita nakon sinteze.



**Slika 4.15.** Histerezisna petlja za uzorke sa umreživačem TMPTMA ( $T = 300$  K)

Stvaran sadržaj magnetita u sintetisanim uzorcima nanokompozita određen je uz pomoć plamene atomske apsorpcione spektrometrije (FAAS), tako što je određena masa uzorka dispergovana u određenoj zapremini carske vode da bi se rastvorio prisutni magnetit. Na osnovu dobijenih rezultata atomske apsorpcione spektrometrije utvrđeno je da sadržaj magnetita u uzorcima 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 iznosi 6,1 mas.% odnosno 5,8 mas.%. Rezultati dobijeni poređenjem magnetizacija zasićenja za uzorke nanokompozita sa magnetizacijom čistog magnetita, ukazuju da je sadržaj magnetita u

nanokompozitima oko 6 mas.%, što je u skladu sa rezultatima dobijenih primenom atomske apsorpcione spektrometrije.

Primećuje se da amino-funkcionalizovani nanokompoziti poseduju niže vrednosti magnetizacije zasićenja u odnosu na nefunkcionalizovane nanokompozite. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima <sup>151–153</sup>. Naime, prema radu Ren i saradnika, koji su ispitali uticaj amino-funkcionalizacije na magnetna svojstva  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  jezgro-ljuska magnetičnih nanokompozita, smanjenje magnetizacije zasićenja kod amino-funkcionalizovanih nanokompozita se objašnjava činjenicom da sa uvođenjem amino-grupa u nanokompozit dolazi do povećanja debljine ljuske nemagnetičnog dela nanokompozita odnosno do smanjenja udela magnetičnog  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  jezgra u odnosu na ukupnu masu nanokompozitu <sup>151</sup>.

Iako poseduju niže vrednosti magnetizacije zasićenja, uzorci 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta se mogu lako i brzo izdvojiti iz reakcione smeše pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja.

U tabeli 4.9. prikazane su vrednosti magnetizacije zasićenja i zaostale magnetizacije, koercitivnog polja i odnosa  $M_r/M_s$  za nefunkcionalizovane i amino-funkcionalizovane nanokompozite.

**Tabela 4.9.** Magnetne karakteristike nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita

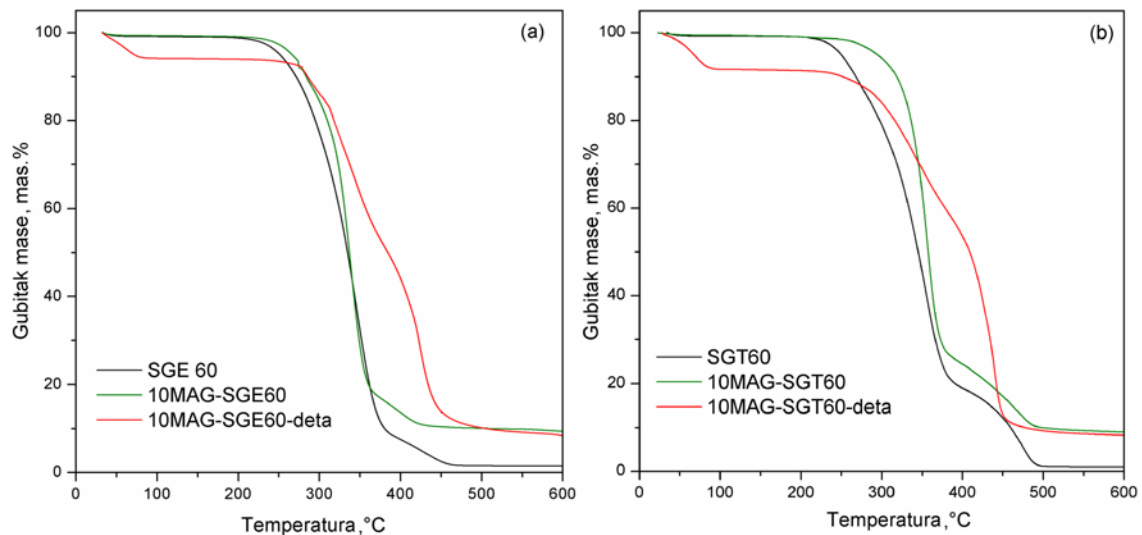
Uzorak	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (kOe)	$M_r/M_s$
10MAG-SGE60	5,8	0,602	0,084	0,104
10MAG-SGE60-deta	4,1	0,594	0,070	0,145
10MAG-SGT60	5,0	0,733	0,071	0,147
10MAG-SGT60-deta	2,9	0,405	0,071	0,140

Pri temperaturi od 300 K krive magnetizacije pokazuju neznatne vrednosti koercitivnog polja i zaostale magnetizacije, što je karakteristika superparamagnetičnog stanja <sup>154</sup>. Na osnovu odnosa  $M_r/M_s$  može se utvrditi magnetna struktura ispitivanih uzoraka nanokompozita. Vrednosti  $M_r/M_s$  se kreću od 0,104 za 10MAG-SGE60 do 0,147 za 10MAG-SGT60 i nalaze se u opsegu od 0,1 do 0,5 što ukazuje da uzorci

nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita imaju skoro uniformnu magnetizaciju<sup>150</sup>.

#### 4.1.11. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička stabilnost sintetisanih makroporoznih kopolimera, nemodifikovanih i amino-modifikovanih nanokompozita ispitana je termogravimetrijskom analizom, u inertnoj atmosferi azota u temperaturnom intervalu od 25 °C do 600 °C. Rezultati termogravimetrijske analize ispitivanih uzoraka prikazani su preko termogravimetrijskih krivih (TG) (slika 4.16) i diferencijalnih termogravimetrijskih krivih (DTG) (slika 4.17). Sa TG krivih analiziranih uzoraka očitane su vrednosti temperature početka degradacije ( $T_0$ ), temperature degradacije pri kojima dolazi do gubitka mase od 10, 20, 50 mas.% ( $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$ ,  $T_{50\%}$ ), temperatura završetka degradacije ( $T_{end}$ ), kao i udeo suvog ostatka na temperaturi od 600 °C. Temperature koje odgovaraju maksimalnoj brzini degradacije ( $T_{max}$ ) očitane su sa DTG krivih analiziranih uzoraka. Vrednosti karakterističnih temperatura degradacije prikazani su u tabeli 4.10.



**Slika 4.16.** TGA krive za uzorake (a) SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

Oblik TG i DTG krivih (slike 4.16 i 4.17) kod svih ispitivanih uzoraka ukazuje na složen mehanizam termičke degradacije. TG krive amino-funkcionalizovanih uzoraka

10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta pokazuju gubitak mase od ~ 10 mas.% u oblasti ispod 100 °C usled uklanjanja fizički zaostalog rastvarača<sup>155</sup>. Termička razgradnja svih ispitivanih uzoraka odvija se najvećim delom u temperaturnom opsegu od 200 do 500 °C. Svi uzorci imaju tipičan profil DTG krivih za polimetilmetakrilate koji su dobijeni reakcijom kopolimerizacije preko sobodnih radikala<sup>156,157</sup>.

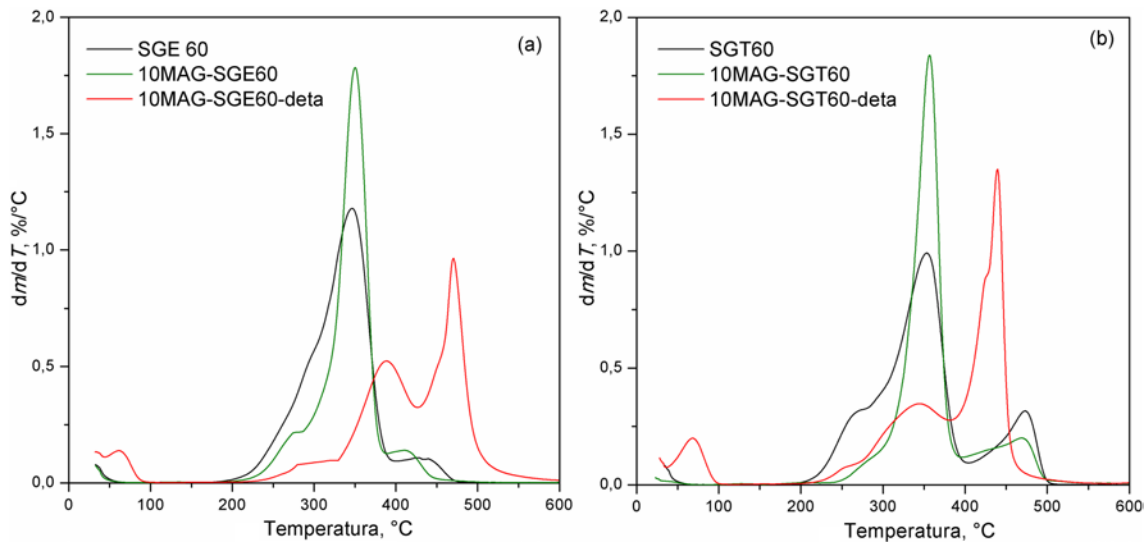
**Tabela 4.10.** Karakteristične temperature termičke degradacije i vrednosti suvog ostatka nakon 600 °C za navedene uzorke

Uzorak	$T_0$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	DTG <sub>max</sub> (°C)	m <sub>600 °C</sub> (%)
SGE60	192	271	292	334	470	258/346/430	~1
10MAG-SGE60	210	285	312	337	445	260/350/410	9,3
10MAG-SGE60-deta	220	283	319	382	530	287/388/470	8,8
SGT60	192	267	295	346	510	265/354/473	~1
10MAG-SGT60	210	318	335	358	505	270/357/469	9,2
10MAG-SGT60-deta	235	250	315	417	554	253/343/440	8,6

Iz tabele 4.10. jasno se vidi da sa dodatkom nanočestica magnetita u polimernu matricu dolazi do povećanja vrednosti karakterističnih temperatura degradacije  $T_0$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$ ,  $T_{50\%}$  i  $T_{end}$ . Dobijeni rezultati ukazuju na povećanu termičku stabilnost nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita u odnosu na makroporozne kopolimere. Ovo povećanje termičke stabilnosti se može objasniti činjenicom da se na površini nanočestica magnetita smanjuje pokretljivost polimernih lanaca usled interakcije magnetita sa polimernim lancima<sup>150,158</sup>. Amino-funkcionalizacija uzoraka nanokompozita sa dietilentriaminom blago pomera temperaturu početka degradacije ka višim temperaturama, i to za 10 °C u odnosu na 10MAG-SGE60, odnosno za 25 °C u odnosu na 10MAG-SGT60.

Analizom DTG krivih svih ispitivanih uzoraka uočava se postojanje tri maksimuma gubitka mase koji ukazuju da se proces termičke razgradnje odvija u tri stupnja. Prvi stupanj za sve analizirane uzorke je u temperaturnom opsegu između 200 °C i 300 °C što odgovara DTG pikovima u oblasti 258-287 °C za uzorke sa EGDMA umreživačem, odnosno 253-270 °C za uzorke sa TMPTMA umreživačem. Gubitak

mase u ovom stupnju može se pripisati kidanju veza u bočnim lancima, odnosno funkcionalnim grupama<sup>159</sup>. Drugi stupanj je u temperaturnom opsegu između 300 °C i 400 °C, gde dolazi do najvećeg gubitka mase za makroporozne kopolimere i nemodifikovane nanokompozite, sa pikovima u oblasti 346-388 °C za uzorke sa EGDMA umreživačem, odnosno 343-357 °C za uzorke sa TMPTMA umreživačem. U drugom stupnju dolazi do depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca<sup>159</sup>. Poslednji, treći stupanj termičke razgradnje sa maksimumima između 410 °C i 470 °C za seriju sa EGDMA, odnosno između 440 °C i 473 °C sa TMPTMA, odgovara procesu degradacije kopolimera uzrokovane nasumičnim kidanjem glavnog lanca.



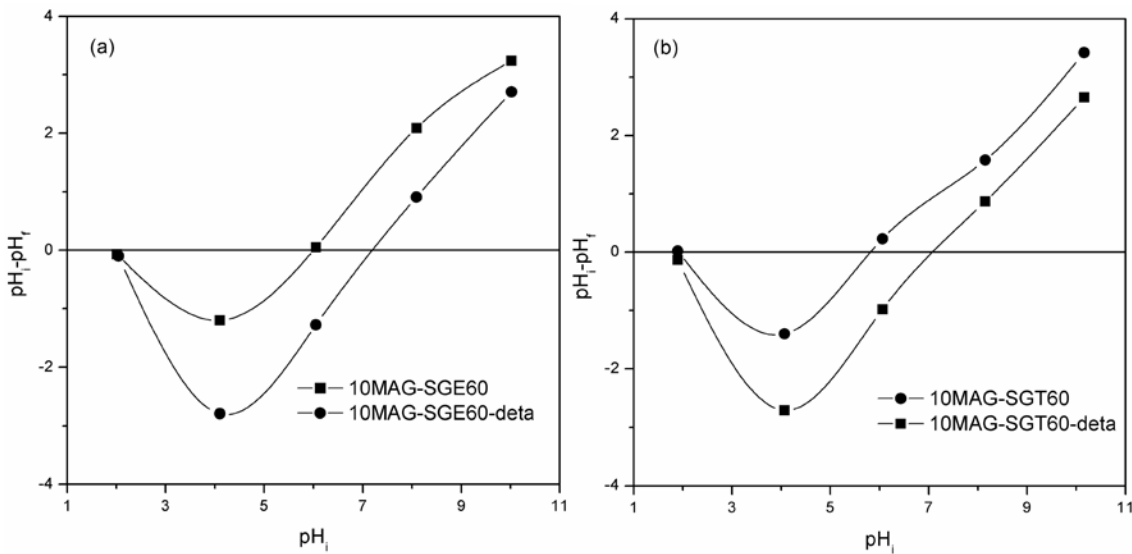
**Slika 4.17.** DTG krive za uzorke (a) SGE60, 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) SGT60, 10MAG-SGT60 i 10MAG-SGT60-deta

Termička degradacija uzoraka makroporoznih kopolimera skoro je potpuna s obzirom da je udeo suvog ostatka nakon 600 °C iznosio ~1 mas.%. Udeo suvog ostatka je znatno veći kod nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita, što nastaje kao posledica dodatka nanočestica magnetita koji je termički stabilan u ispitivanom temperaturnom opsegu<sup>160</sup>. Ovo ukazuje da magnetit učestvuje u formiranju većeg procenta suvog ostatka kod uzoraka nanokompozita. Udeo suvog ostatka nakon 600 °C kod uzoraka 10MAG-SGE60, 10MAG-SGT60, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta iznosi 9,3 mas.%, 9,2 mas.%, 8,8 mas.% i 8,6 mas.%. Ako se uzme u obzir da sadržaj magnetita u uzorcima 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60, određen na osnovu

rezultata atomske apsorpcione spektrometrije, iznosi 6,1 mas.% odnosno 5,8 mas.% , onda se vidi da je procenat suvog ostatka dobijen u toku termičke degradacije nanokompozita koji potiče od kopolimerne matrice (~ 3 mas.%) veći nego suvi ostatak koji se javlja u toku termičke degradacije čistih kopolimera (~ 1 mas.%), što ukazuje da prisustvo magnetita u kopolimernoj matrici ima uticaj na proces termičke degradacije nanokompozita.

#### 4.1.12. Određivanje tačke nultog naelektrisanja amino-funkcionalizovanih nanokompozita

Vrednosti tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{PZC}$ ) uzoraka 10MAG-SGE60, 10MAG-SGT60, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta određene su kao presek eksperimentalnih krivih sa linijom  $pH_f = pH_i$ . Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.18.



**Slika 4.18.** Određivanje tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{PZC}$ ) za uzorke (a) 10MAG-SGE60, 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60, 10MAG-SGT60-deta

Na osnovu slike 4.18, vidi se da vrednosti  $pH_{PZC}$  za nanokompozite 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 iznose 6,0 i 5,8, dok vrednosti  $pH_{PZC}$  za uzorke 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta iznose 7,2 i 7,1. Povišenje vrednosti  $pH_{PZC}$  uzoraka



funkcionalizovanih u odnosu na nefunkcionalizovane nanokompozite ukazuje na povećanje baznosti površine amino-funkcionalizovanih nanokompozita izazvane funkcionalizacijom dietilentriaminom.

#### **4.2. Sorpcija jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita**

U ovom delu rada detaljno je ispitana mogućnost primene dva amino-funkcionalizovana nanokompozita, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta kao sorbenata za simultano razdvajanje oksianjona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora. Imajući u vidu da sorpcija jona metala zavisi od velikog broja parametara, ispitan je uticaj pH vrednosti vodenog rastvora, vremena kontakta, temperature, početne koncentracije jona metala, kao i uticaj jonske jačine rastvora i koegzistirajućih anjona i katjona u vodenim rastvorima na proces uklanjanja jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Za analizu sorpcione ravnoteže i kinetike sorpcije korišćeni su različiti modeli adsorpcionih izoterma odnosno reakcioni i difuzioni kinetički modeli prikazani u Poglavlju 2.4. Karakterizacija amino-funkcionalizovanih nanokompozita pre i posle sorpcije jona metala Mo(VI) i Re(VII) izvršena je pomoću FTIR, SEM-EDX i XPS analiza.

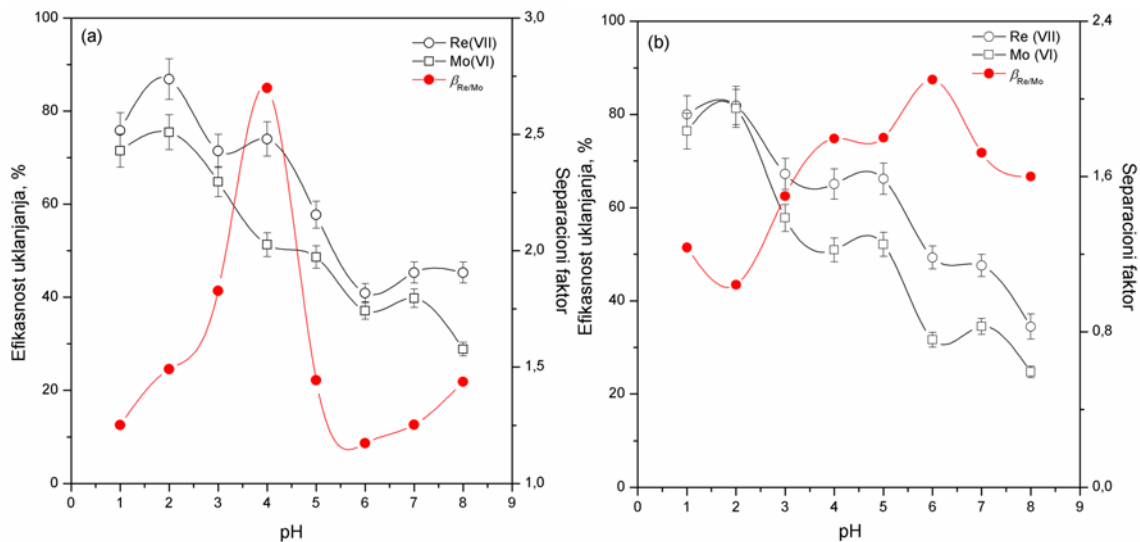
##### **4.2.1. Uticaj pH rastvora**

Vrednost pH sredine predstavlja jedan od kritičnih procesnih parametara u sorpciji jona metala iz vodenih rastvora<sup>65,101,161</sup>. Početna pH vrednost vodenog rastvora utiče kako na rastvorljivost jona metala, odnosno na njihov oblik u vodenom rastvoru, tako i na stanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini sorbenta<sup>162-164</sup>.

Uticaj početne pH vrednosti vodenog rastvora metala na efikasnost uklanjanja i separacioni faktor jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta, ispitan je, variranjem pH vrednosti vodenog rastvora ispitivanih metala u opsegu od 1 do 8. Rastvori koji sadrže obe vrste jona, i jone Re(VII) početne koncentracije 0,005 mol/dm<sup>3</sup> i jone Mo(VI) početne koncentracija 0,01 mol/dm<sup>3</sup> bili su u kontaktu sa uzorcima amino-

funkcionalizovanih nanokompozita 180 min, pri temperaturi 298 K. Na osnovu ovog eksperimenta dobijene su vrednosti efikasnosti uklanjanja i separacionog faktora koje su prikazane na slici 4.19.

Uočava se da sorpcija jona Mo(VI) i Re(VII) u velikoj meri zavisi od početne pH vrednosti vodenog rastvora. Pod ispitivanim eksperimentalnim uslovima, maksimalna efikasnost uklanjanja za Mo(VI) i Re(VII) pomoću oba amino-funkcionalizovana nanokompozita se postiže pri početnoj pH vrednosti 2. Kod uzorka 10MAG-SGE60-deta maksimalana efikasnost uklanjanja za Re(VII) iznosi ~ 90 %, dok za Mo(VI) iznosi ~ 70 %. Maksimalana efikasnost uklanjanja jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću uzorka 10MAG-SGT60-deta je približno jednaka i iznosi oko 80 %. Sa daljim porastom pH vrednosti vodenih rastvora, zapaža se da procenat efikasnosti uklanjanja opada do pH vrednosti 6.



**Slika 4.19.** Uticaj početne pH vrednosti vodenog rastvora na efikasnost uklanjanja i separacioni faktor Mo(VI) i Re(VII) pomoću (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ )

Za razumevanje ovakvog uticaja početne pH vrednosti na efikasnost uklanjanja jona ispitivanih metala neophodno je uzeti u obzir vrednosti  $pH_{PZC}$  za amino-funkcionalizovane nanokompozite i distribuciju jonskih vrsta Mo(VI) i Re(VII) u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Za razliku od Re(VII) koji je stabilan u obliku

perrenatnog anjona,  $\text{ReO}_4^-$ , u širokom opsegu pH vrednosti vodenih rastvora od 1 do 10<sup>105</sup>, Mo(VI) u zavisnosti od vrednosti pH se može javiti u obliku anjonskih mononuklearnih i polinuklearnih vrsta<sup>77</sup>. U vodenim rastvorima u opsegu pH od 5 do 9, oksianjoni Mo(VI) postoje u obliku  $\text{MoO}_4^{2-}$ , dok u opsegu pH od 1 do 5, preovlađuje heptamolibdatni anjon,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ <sup>105</sup>, koji pri niskim pH vrednostima biva protonovan u polinuklearne hidrolizovane anjonske vrste kao što su  $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$  i  $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$ <sup>73,165</sup>. Na osnovu vrednosti  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  koje iznose 7,2 i 7,1 za uzorke 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta, redom (slika 4.18), može se zaključiti da pozitivno naelektrisana površina amino-funkcionalizovanih nanokompozita pri  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , elektrostatički privlači negativno naelektrisane jone i tako prouzrokuje visok procenat efikasnosti uklanjanja ispitivanih jona metala. Nasuprot tome, negativno naelektrisana površina amino-funkcionalizovanih nanokompozita ne promovira sorpciju anjona Mo(VI) i Re(VII), zbog elektrostatičkog odbijanja, što doprinosi smanjenju efikasnosti uklanjanja jona ispitivanih metala pri  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ .

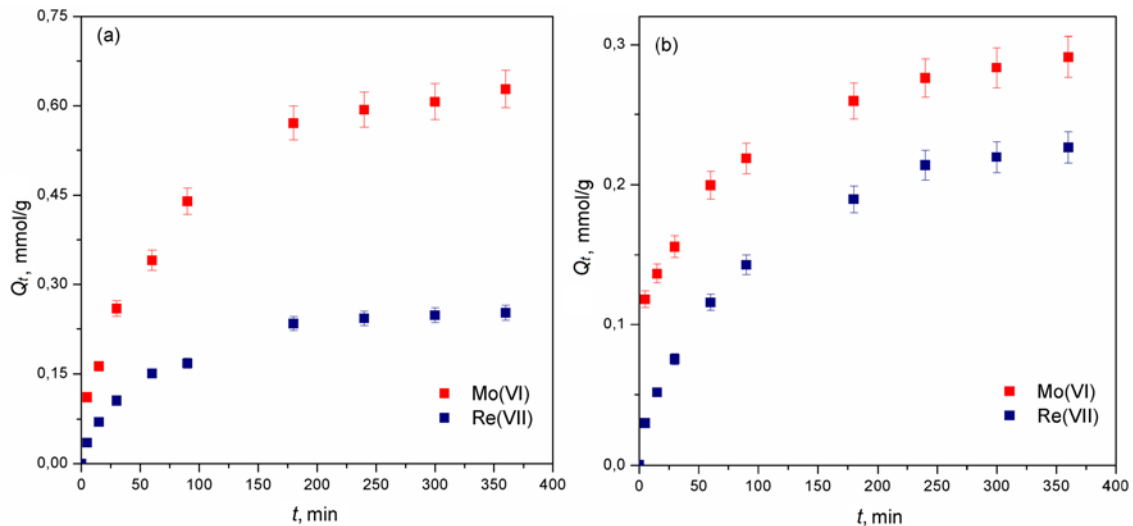
Iako je maksimalna efikasnost uklanjanja jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita postignuta pri početnoj pH vrednosti od 2 sa slike 4.19 se može videti da separacioni faktor,  $\beta_{\text{Re/Mo}}$ , dostiže svoj maksimum pri pH vrednosti 4 kod sorpcije pomoću 10MAG-SGE60-deta, odnosno pri pH vrednosti 6 kod sorpcije pomoću 10MAG-SGT60-deta. Takođe, primećuje se da je bolje razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) postignuto pomoću uzorka 10MAG-SGE60-deta.

Veliki broj autora je ispitivao uticaj pH na efikasnost uklanjanja i razdvajanje Mo(VI) i Re(VII) na različitim sorbentima<sup>89,105,107</sup>. U svim ovim studijama je uočeno da se maksimalni kapaciteti sorpcije postiže pri pH vrednostima između pH 4 i 8. Na osnovu dobijenih rezultata, a u cilju postizanja dobre selektivnosti, svi dalji eksperimenti su rađeni pri pH 4 za sorpciju Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta, odnosno pri pH 6 za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta.

#### 4.2.2. Uticaj vremena kontakta

Uticaj vremena kontakta na kapacitet sorpcije jona analiziranih metala primenom amino-funkcionalizovanih nanokompozita je ispitan na temperaturi 298 K u vodenim rastvorima pojedinačnih jona metala pri čemu je početna koncentracija rastvora jona

Re(VII) iznosila  $0,005 \text{ mol/dm}^3$ , dok je početna koncentracija korišćenih rastvora jona Mo(VI) iznosila  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Vreme kontakta je varirano u opsegu od 0 do 360 min, pri početnoj  $\text{pH} = 4$  za sorpciju ispitivanih metala pomoću 10MAG-SGE60-deta, odnosno  $\text{pH} = 6$  za sorpciju ispitivanih metala pomoću 10MAG-SGT60-deta. Rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na kapacitet sorpcije prikazani su na slici 4.20.



**Slika 4.20.** Uticaj kontaktnog vremena na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i[\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i[\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}_i = 4$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta i  $\text{pH}_i = 6$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta)

Dobijeni rezultati pokazuju da kapacitet sorpcije jona ispitivanih metala primenom amino-funkcionalizovanih nanokompozita raste sa porastom vremena kontakta. Vremenski profili sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) imaju izgled glatkih, kontinualno rastućih krivih, koje dostižu plato, što znači da dolazi do zasićenja i uspostavljanja ravnoteže (slika 4.20). Nagli porast količine sorbovanih jona ispitivanih metala može se objasniti činjenicom da je broj slobodnih aktivnih centara na površini čestica amino-funkcionalizovanih nanokompozita dostupnih za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) najveći na početku sorpcionog procesa te da se sa porastom vremena kontakta njihov broj postepeno smanjuje. Dobijeni rezultati sugerišu da se sorpcija jona ispitivanih metala na početku procesa sorpcije uglavnom odvija na spoljašnjoj površini

čestica amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Ravnotežni kapacitet sorpcije jona ispitivanih metala postignut je nakon vremena kontakta od 180 min za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta, odnosno nakon 240 min za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta.

#### 4.2.3. Uticaj početne koncentracije jona metala u rastvoru

Promenom početne koncentracije rastvora koji sadrži jone Re(VII) u opsegu od 0,001 do 0,01 mol/dm<sup>3</sup> i početne koncentracije rastvora koji sadrži jone Mo(VI) u opsegu od 0,002 do 0,02 mol/dm<sup>3</sup> ispitan je uticaj početne koncentracije jona metala na sorpciju Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta. Dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 4.11 i 4.12.

**Tabela 4.11.** Uticaj početne koncentracije rastvora jona Mo(VI) i Re(VII) na efikasnost uklanjanja i ravnotežne kapacitete sorpcije pomoću uzorka 10MAG-SGE60-deta (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )

	$C_{i [\text{Mo(VI)}]}, \text{ mol/dm}^3$				$C_{i [\text{Re(VII)}]}, \text{ mol/dm}^3$			
	0,002	0,005	0,01	0,02	0,001	0,002	0,005	0,01
$E, \%$	89,5	85,1	74,1	61,4	92,7	81,5	51,2	33,1
$Q_e, \text{ mmol/g}$	0,12	0,45	0,79	1,25	0,07	0,15	0,19	0,26

**Tabela 4.12.** Uticaj početne koncentracije rastvora jona Mo(VI) i Re(VII) na efikasnost uklanjanja i ravnotežne kapacitete sorpcije pomoću uzorka 10MAG-SGT60-deta (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 6$ )

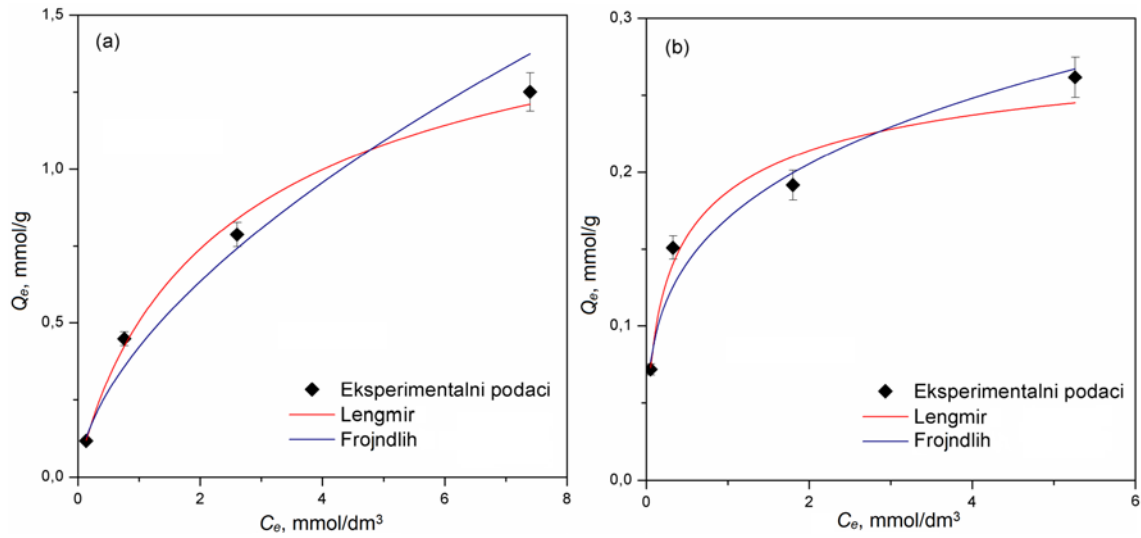
	$C_{i [\text{Mo(VI)}]}, \text{ mol/dm}^3$				$C_{i [\text{Re(VII)}]}, \text{ mol/dm}^3$			
	0,002	0,005	0,01	0,02	0,001	0,002	0,005	0,01
$E, \%$	70,1	48,7	35,6	20,0	73,8	65,3	53,1	39,3
$Q_e, \text{ mmol/g}$	0,15	0,25	0,35	0,40	0,07	0,12	0,26	0,40

Efikasnost uklanjanja jona ispitivanih metala kao i ravnotežni kapacitet sorpcije jona ispitivanih metala pomoću uzoraka 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta zavise od početne koncentracije jona metala u vodenom rastvoru kao što se vidi iz rezultata prikazanih u tabelama 4.11 i 4.12. Sa povećanjem početne koncentracije jona Mo(VI) i Re(VII) efikasnost uklanjanja opada i to od 89,5 do 61,4 % za sorpciju jona Mo(VI), odnosno od 92,7 do 33,1 % za sorpciju jona Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta. Isti trend uočava se i kod sorpcije pomoću 10MAG-SGT60-deta, gde efikasnost uklanjanja opada od 70,1 do 20,0 % za sorpciju jona Mo(VI), odnosno od 73,8 do 39,3 % za sorpciju jona Re(VII).

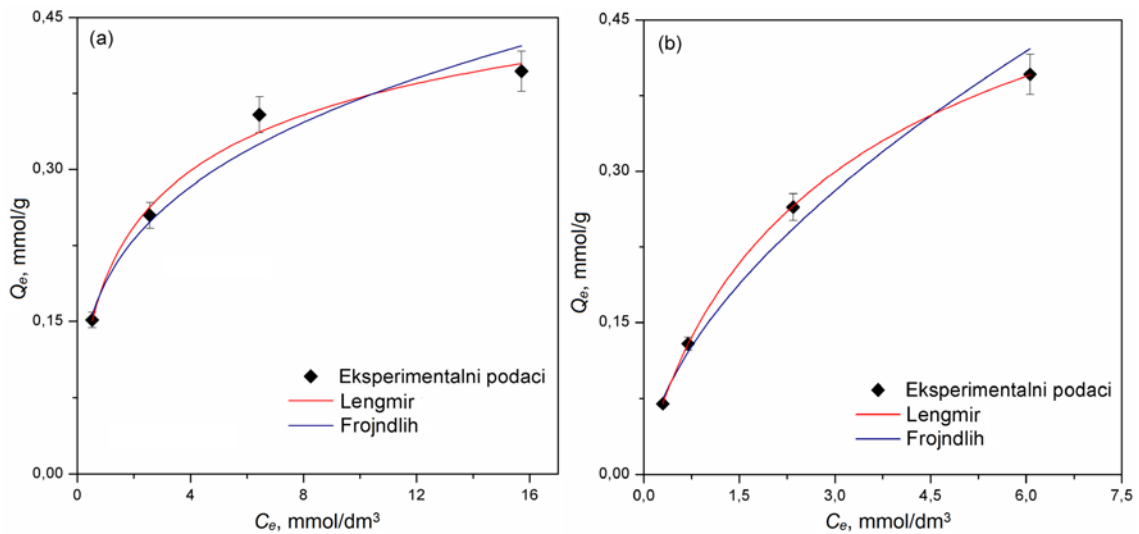
Nasuprot tome, sa povećanjem početne koncentracije rastvora jona ispitivanih metala raste ravnotežni kapacitet sorpcije i to od 0,12 do 1,25 mmol/g za sorpciju jona Mo(VI), odnosno od 0,07 do 0,26 mmol/g za sorpciju jona Re(VII) pomoću uzorka amino-funkcionalizovanog nanokompozita 10MAG-SGE60-deta. Isti uticaj povećanja početne koncentracije rastvora jona ispitivanih metala primećuje se i kod sorpcije pomoću uzorka amino-funkcionalizovanog nanokompozita 10MAG-SGT60-deta. Sa povećanjem početne koncentracije rastvora ispitivanih metala raste ravnotežni kapacitet sorpcije i to od 0,15 do 0,40 mmol/g za sorpciju jona Mo(VI), odnosno od 0,07 do 0,40 mmol/g za sorpciju jona Re(VII) na uzorku amino-funkcionalizovanog nanokompozita 10MAG-SGT60-deta. Ovo se može objasniti činjenicom da se sa povećanjem početne koncentracije rastvora jona metala, povećava gradijent koncentracije što dovodi do veće verovatnoće sudara između jona ispitivanih metala i aktivnih centara amino-funkcionalizovanih nanokompozita<sup>166</sup>.

Adsorpcione izoterme su veoma bitne za procenu maksimalnog kapaciteta sorpcije kao i za opisivanje prirode interakcije između adsorbata i adsorbenta<sup>167-169</sup>. Ravnotežni podaci za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita prikazani u tabelama 4.11 i 4.12. su analizirani primenom Lengmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela izoterme.

Nelinearizovani oblici Lengmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela izoterme za proces adsorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora pomoću uzoraka amino-funkcionalizovanih nanokompozitna 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta prikazani su na slikama 4.21 i 4.22.

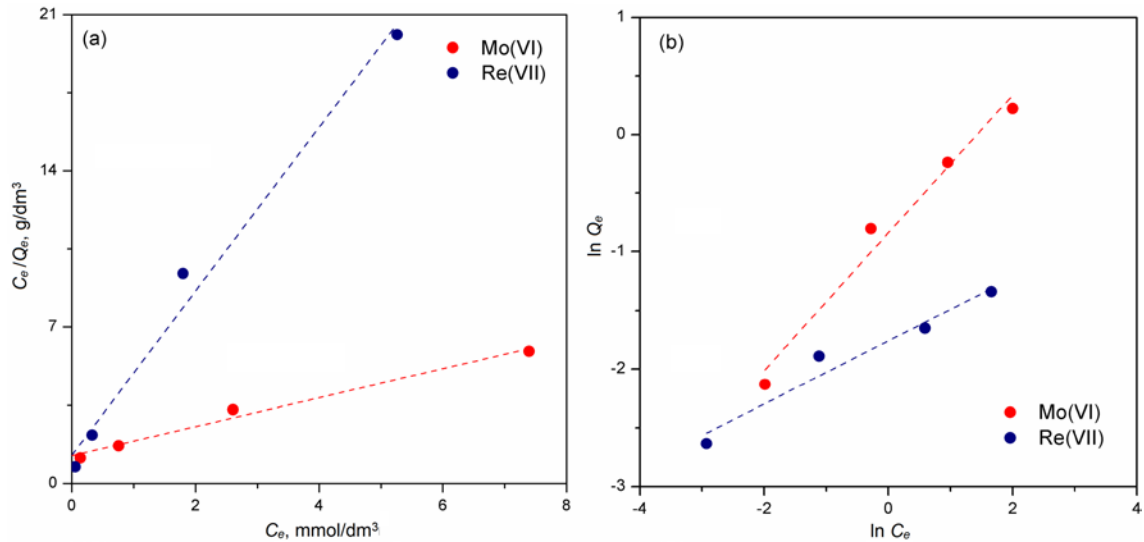


**Slika 4.21.** Adsorpcione izoterme procesa sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta uzorku (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )

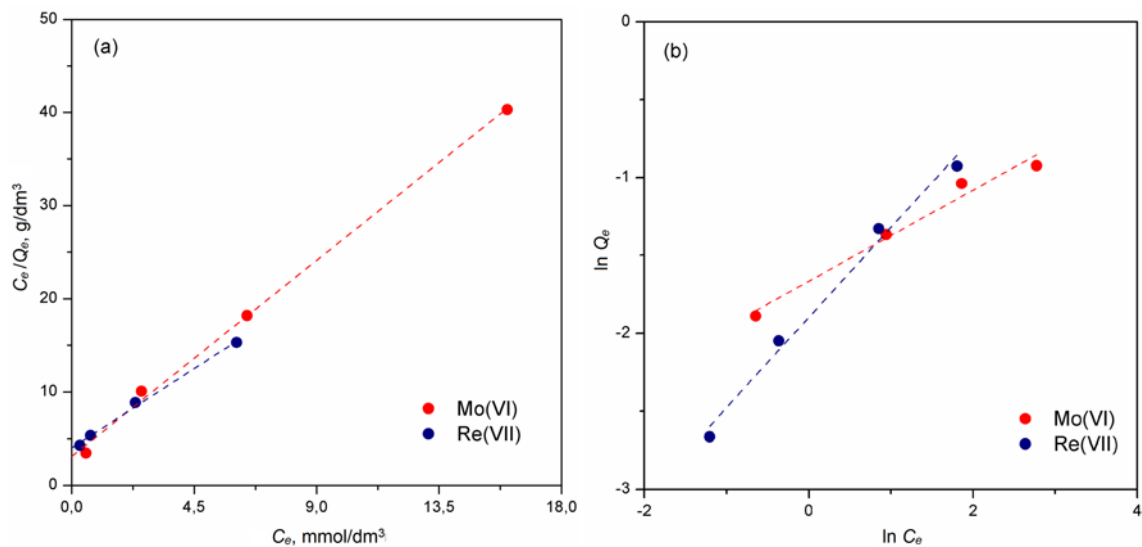


**Slika 4.22.** Adsorpcione izoterme procesa sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta uzorku (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 6$ )

Linearizovani oblici Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme dobijene za proces sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora na 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta sorbentu prikazani su na slikama 4.23 i 4.24.



**Slika 4.23.** Grafički prikaz linearizovanih oblika (a) Lengmirove i (b) Frojndlihove adsorpcione izoterme za sorpciju Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )



**Slika 4.24.** Grafički prikaz linearizovanih oblika (a) Lengmirove i (b) Frojndlihove adsorpcione izoterme za sorpciju Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 6$ )

Vrednosti karakterističnih parametara za Lengmirovu i Frojndliovu izotermu procesa sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta sorbentu, određene iz linearizovanih oblika ovih izoterma, zajedno sa odgovarajućim vrednostima koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) prikazane su u tabelama 4.13 i 4.14.ž



**Tabela 4.13.** Karakteristični parametri za Lengmirovu i Frojndlihovu adsorpcionu izotermu za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$ )

Adsorpciona izoterma	Parametar	Metal	
		Mo(VI)	Re(VII)
Lengmir	$Q_{max}$ , mmol/g	1,55	0,27
	$K_L$ , L/mmol	0,51	2,89
	$R^2$	0,986	0,986
Frojndlih	$n$	1,70	3,73
	$K_F$	0,43	0,17
	$R^2$	0,977	0,956

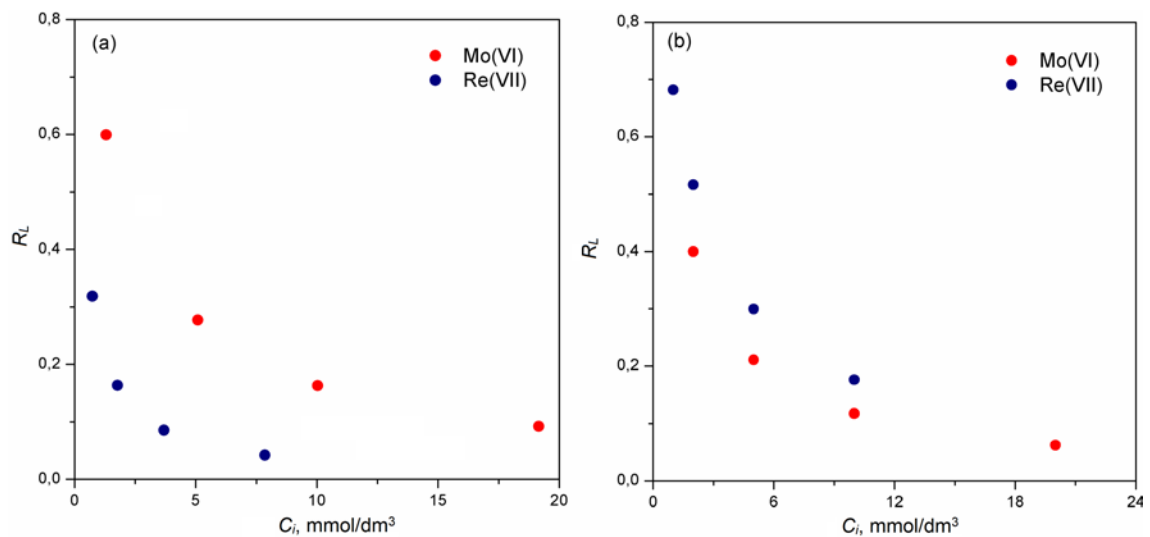
**Tabela 4.14.** Karakteristični parametri za Lengmirovu i Frojndlihovu adsorpcionu izotermu za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 6$ )

Adsorpciona izoterma	Parametar	Metal	
		Mo(VI)	Re(VII)
Lengmir	$Q_{max}$ , mmol/g	0,43	0,53
	$K_L$ , L/mmol	0,75	0,47
	$R^2$	0,998	0,996
Frojndlih	$n$	3,42	1,73
	$K_F$	0,19	0,15
	$R^2$	0,976	0,989

Poređenjem koeficijenata determinacije iz tabela 4.13 i 4.14, može se zapaziti da su vrednosti  $R^2$  dobijene prilikom korelacije eksperimentalno dobijenih podataka sa modelom Lengmirove adsorpcione izoterme veće u odnosu na vrednosti dobijene primenom Frojndlihovog modela, što ukazuje da Lengmirov model adsorpcione izoterme bolje opisuje sorpciju ispitivanih jona metala na amino-funkcionalizovanim uzorcima, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta. Takođe, maksimalni sorpcioni kapaciteti izračunati primenom modela Lengmirove adsorpcione izoterme su veoma

bliski eksperimentalno određenim kapacitetima (tabele 4.11 i 4.12). U skladu sa pretpostavkom na kojoj je model baziran, smatra se da je do postizanja ravnoteže došlo formiranjem monosloja jona Mo(VI) odnosno Re(VII) njihovim vezivanjem za aktivna mesta na površini amino-funkcionalizovanih uzoraka.

Bezdimenzioni faktor razdvajanja ili parametar ravnoteže,  $R_L$ , je važna karakteristika Lengmirove izoterme koji određuje oblik izoterme i ukazuje da li je sorpcija ireverzibilna ( $R_L = 0$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili linearna ( $R_L = 1$ )<sup>170</sup>. Konstruisanje grafika  $R_L = f(C_i)$  za ispitivan opseg početnih koncentracija jona Mo(VI) i Re(VII) dobijen je oblik izoterme koji potvrđuje povoljnost sorpcije ispitivanih jona metala na oba amino-funkcionalizovana uzorka nanokompozita (slika 4.25).

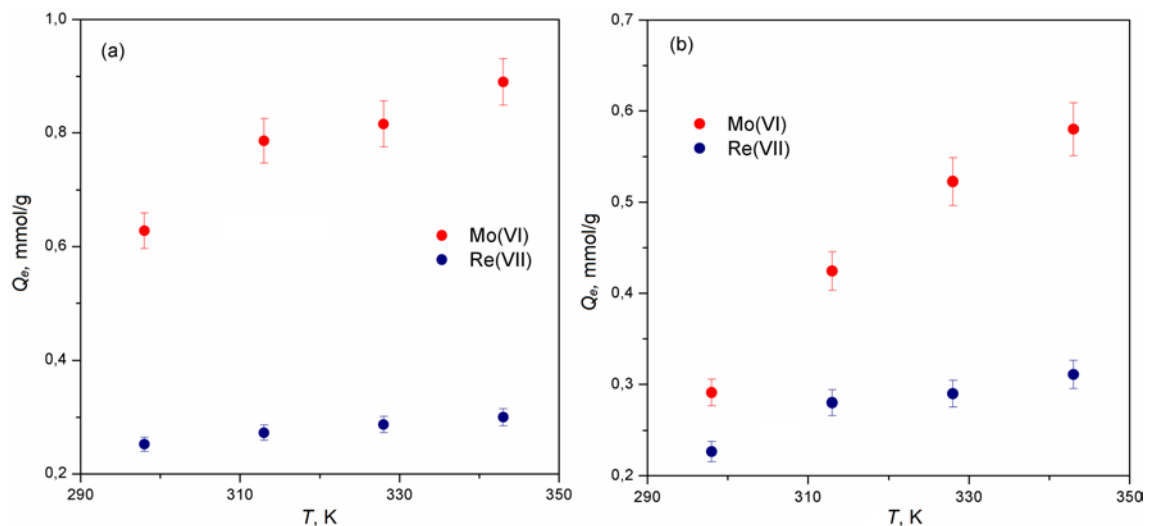


**Slika 4.25.** Bezdimenzioni faktor razdvajanja u funkciji početne koncentracije jona Mo(VI) i Re(VII) za sorpciju na (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $T = 298$  K,  $\text{pH}_i = 4$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta i  $\text{pH}_i = 6$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta)

Dobijene vrednosti za  $R_L$  u opsegu 0,09 – 0,60 za Mo(VI) i 0,04 – 0,32 za Re(VII) kod sorpcije na uzorku 10MAG-SGE60-deta, odnosno u opsegu 0,06 – 0,40 za Mo(VI) i 0,18 – 0,68 za Re(VII) kod sorpcije na uzorku 10MAG-SGT60-deta pokazuju da je sorpcija jona ispitivanih metala na oba amino-funkcionalizovana nanokompozita favorizovan proces pri čemu je proces povoljniji na višim početnim koncentracijama.

#### 4.2.4. Uticaj temperature

Uticaj temperature na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora pojedinačnih jona metala pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita, ispitan je u temperaturnom opsegu od 298 do 343 K pri čemu je početna koncentracija rastvora jona Re(VII) iznosila  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  dok je početna koncentracija korišćenog rastvora jona Mo(VI) iznosila  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Rastvori jona ispitivanih metala početne vrednosti  $\text{pH} = 4$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta, odnosno  $\text{pH} = 6$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta, bili su u kontaktu sa uzorcima amino-funkcionalizovanih nanokompozita 360 min. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.26.



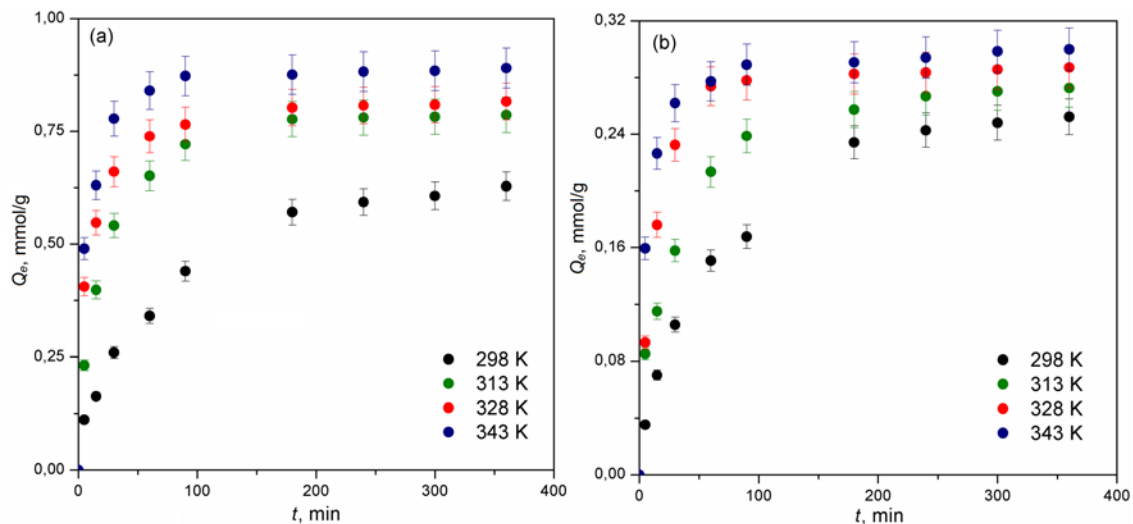
**Slika 4.26.** Uticaj temperature na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) na (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta sorbentu (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i[\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i[\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 4$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGE60-deta i  $\text{pH}_i = 6$  za sorpciju pomoću 10MAG-SGT60-deta)

Sa porastom temperature od 298 do 343 K, kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) na oba amino-funkcionalizovana nanokompozita se povećava. Pri sorpciji na 10MAG-SGE60-deta, kapacitet sorpcije se povećava od 0,25 do 0,30 mmol/g za Re(VII) i od 0,62 do 0,85 mmol/g za Mo(VI). Kod sorpcije na 10MAG-SGT60-deta, kapacitet sorpcije se povećava od 0,23 do 0,31 mmol/g za Re(VII) odnosno od 0,29 do 0,58 mmol/g za Mo(VI). Povećanje sorpcionog kapaciteta sa porastom temperature

može se pripisati ili povećanju broja dostupnih mesta za sorpciju ili smanjenju debljine graničnog sloja oko sorbenta što dovodi do smanjenja otpora u prenosu mase sorbata u graničnom sloju<sup>171</sup>. Takođe, to može biti i posledica povećane pokretljivosti jona usled povećanja njihove kinetičke energije sa povećanjem temperature.

#### 4.2.5. Kinetička studija

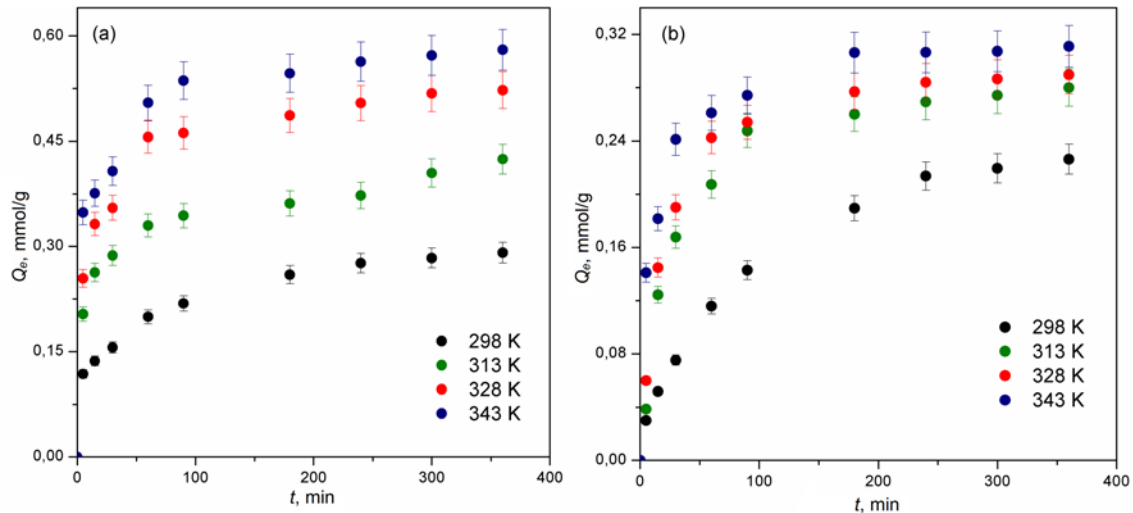
U ovoj disertaciji ispitan je uticaj temperature na kinetiku sorpcije u cilju određivanja mehanizma sorpcije, brzine i koraka koji određuje brzinu procesa sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) na dva amino-funkcionalizovana nanokompozita. Dobijeni rezultati prikazani su na slikama 4.27 i 4.28.



**Slika 4.27.** Kapacitet sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGE60-deta uzorku nanokompozita u zavisnosti od vremena kontakta pri različitim temperaturama (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

Rezultati prikazani na slikama 4.27 i 4.28 pokazuju da se sorpcija jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću dva amino-funkcionalizovana nanokompozita na sve četiri ispitivane temperature odvija u dva koraka. U prvom koraku sorpcija se odvija dosta brzo, kapacitet sorpcije naglo raste sa vremenom kontakta faza i dostiže i više od 70 % ravnotežnog kapaciteta sorpcije. Zatim nastupa drugi korak, kada se kapacitet sorpcije

polako menja sa vremenom. Slične rezultate za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) dobili su i drugi istraživači<sup>89,105,107</sup>.

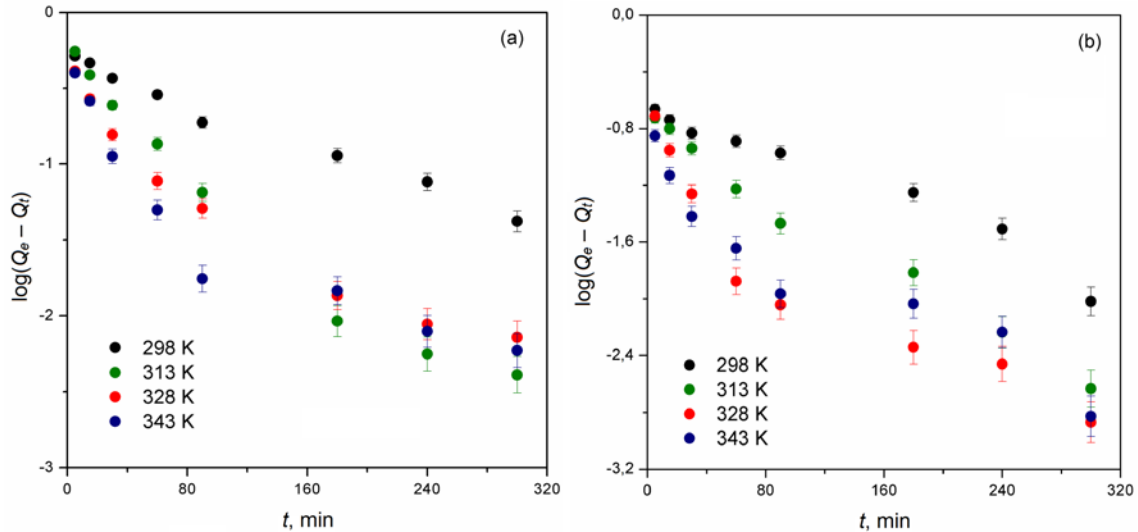


**Slika 4.28.** Kapacitet sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) na 10MAG-SGT60-deta uzorku nanokompozita u zavisnosti od vremena kontakta pri različitim temperaturama (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i[\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i[\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 6$ )

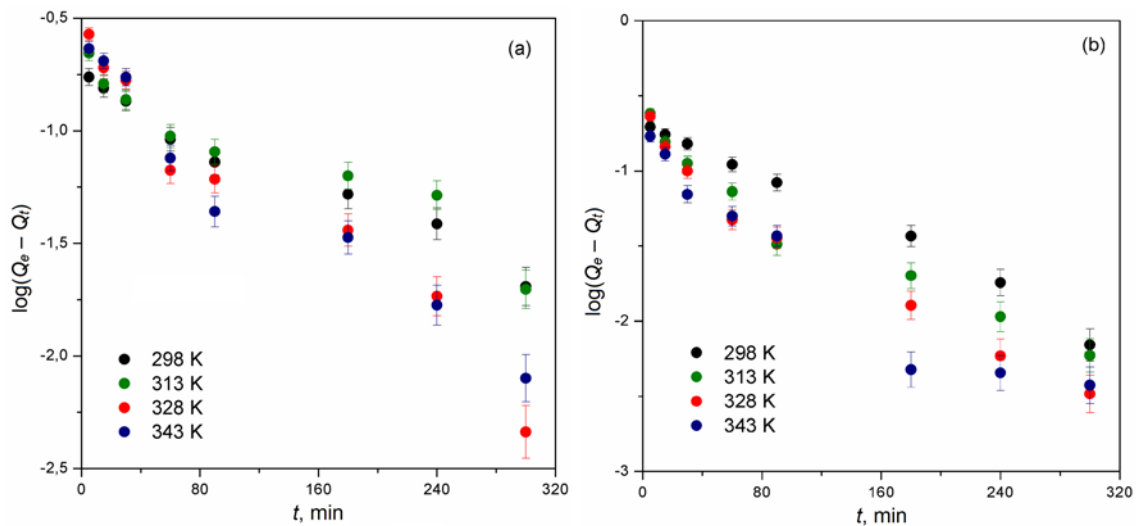
Kako bi se pronašao kinetički model koji najbolje opisuje mehanizam sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta, dobijeni eksperimentalni podaci su analizirani primenom reakcionih kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Karakteristični parametri primenjenih reakcionih kinetičkih modela su izračunati iz nagiba i odsečka zavisnosti  $\log(Q_e - Q_t)$  od  $t$  (slike 4.29 i 4.30), odnosno  $t/Q_t$  od  $t$  (slike 4.31 i 4.32). Dobijene vrednosti karakterističnih parametara za kinetičke modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda zajedno sa  $Q_t$  i koeficijentima determinacije za sorpciju jona analiziranih metala pomoću dva amino-funkcionalizovana nanokompozita prikazani su u tabelama 4.15 i 4.16.

Rezultati pokazuju da se, za proces sorpcije jona oba ispitivana metala, eksperimentalni podaci veoma dobro slažu sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Odgovarajući koeficijenti determinacije linearne zavisnosti  $t/Q_t$  od  $t$  za jednačinu pseudo-drugog reda su vrlo visoki ( $R^2 > 0,99$ ). Ovo ukazuje da kinetički model pseudo-prvog reda nije primenljiv za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita, što se može objasniti činjenicom da se u velikom

broju slučajeva pokazalo da se model pseudo-prvog reda kod sorpcije metala može primeniti samo za početni period procesa, kada je sorpcija najintenzivnija <sup>172,173</sup>.



**Slika 4.29.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta po modelu pseudo-prvog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>i</sub> = 4)



**Slika 4.30.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta po modelu pseudo-prvog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>i</sub> = 6)

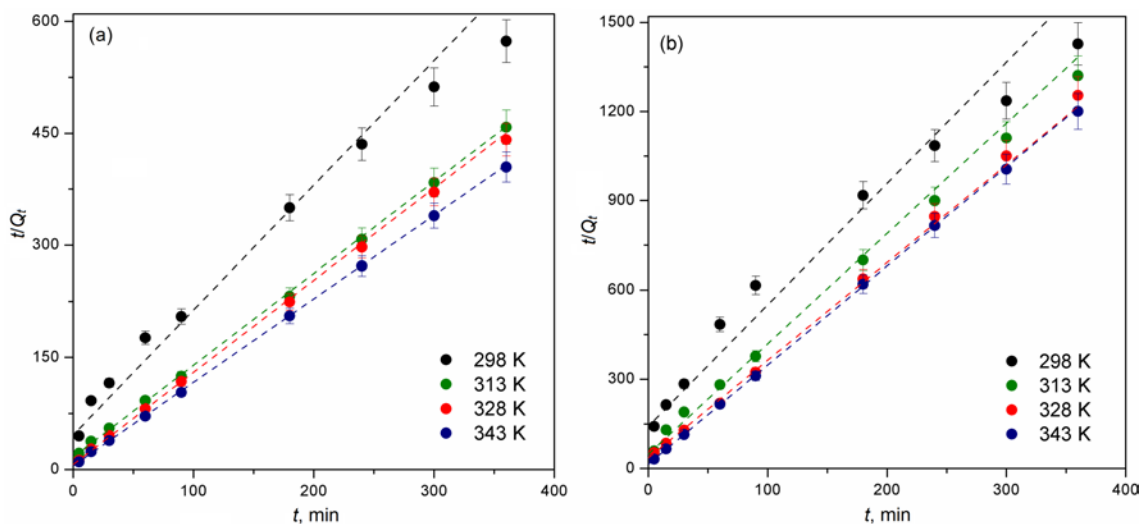
**Tabela 4.15.** Reakcionni kinetički parametri za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

	Mo(VI)				Re(VII)			
	298	313	328	343	298	313	328	343
$T, \text{ K}$	298	313	328	343	298	313	328	343
$Q_e^{exp}, \text{ mmol/g}$	0,63	0,79	0,82	0,89	0,25	0,27	0,29	0,30
Model pseudo-prvog reda								
$k_1 \cdot 10^3, 1/\text{min}$	8,06	17,3	13,6	13,1	9,21	14,3	14,7	12,4
$Q_e^{rač}, \text{ mmol/g}$	0,48	0,41	0,25	0,18	0,23	0,17	0,083	0,071
$R^2$	0,987	0,960	0,932	0,837	0,960	0,988	0,859	0,887
Model pseudo-drugog reda								
$k_2 \cdot 10^2, \text{ g/ mmol min}$	3,05	8,69	16,9	23,8	5,97	17,7	43,2	63,4
$Q_e^{rač}, \text{ mmol/g}$	0,68	0,82	0,83	0,90	0,28	0,29	0,29	0,30
$t_{1/2}, \text{ min}$	48,1	14,1	7,08	4,67	59,2	19,7	7,88	5,21
$h, \text{ mmol/g min}$	14,2	58,6	117	192	4,78	14,6	32,3	58,1
$R^2$	0,992	0,999	0,999	0,999	0,992	0,999	0,999	0,999
Veber-Morisov model unutar-čestične difuzije								
$k_{id} \cdot 10^2, \text{ mmol/ g min}^{0,5}$	1,94	2,09	1,10	2,38	1,15	0,471	0,151	0,682
$C_{id}, \text{ mmol/ g}$	0,253	0,503	0,657	0,650	0,0403	0,194	0,2631	0,225
$R^2$	0,997	0,921	0,986	0,989	0,991	0,999	0,964	0,999

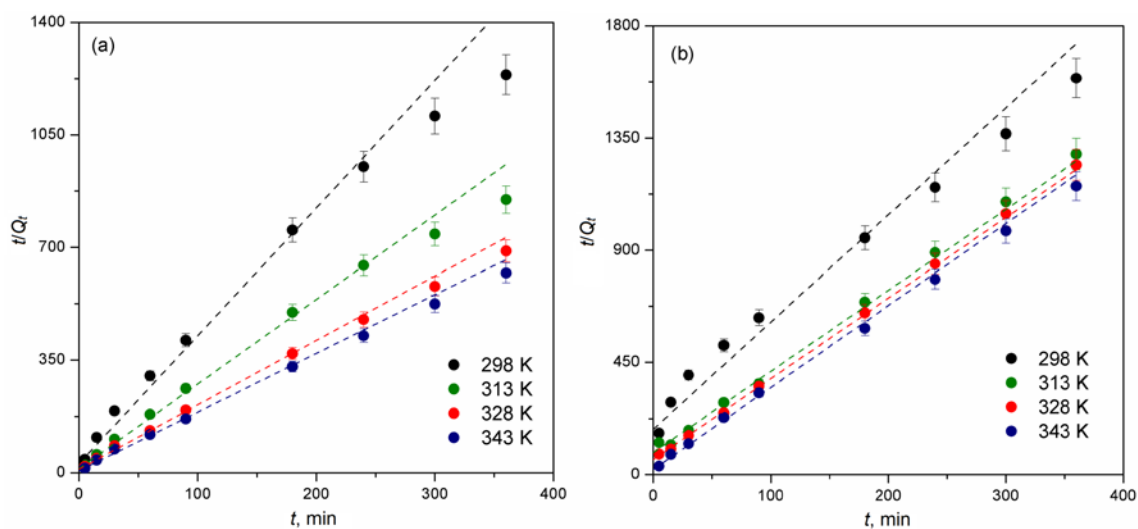
**Tabela 4.16.** Reakcionni kinetički parametri za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i \text{ [Re(VII)]}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i \text{ [Mo(VI)]}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 6$ )

	Mo(VI)				Re(VII)			
	298	313	328	343	298	313	328	343
$T, \text{ K}$	298	313	328	343	298	313	328	343
$Q_e^{\text{exp}}, \text{ mmol/g}$	0,29	0,42	0,52	0,58	0,23	0,28	0,29	0,31
Model pseudo-prvog reda								
$k_1 \cdot 10^3, 1/\text{min}$	6,69	6,45	11,8	10,8	10,8	11,7	13,6	13,6
$Q_e^{\text{rač}}, \text{ mmol/g}$	0,16	0,18	0,22	0,19	0,21	0,17	0,16	0,13
$R^2$	0,969	0,913	0,946	0,948	0,991	0,953	0,971	0,928
Model pseudo-drugog reda								
$k_2 \cdot 10^2, \text{ g/ mmol min}$	13,9	15,3	16,4	17,9	5,76	13,2	18,6	29,5
$Q_e^{\text{rač}}, \text{ mmol/g}$	0,29	0,42	0,53	0,59	0,26	0,29	0,30	0,32
$t_{1/2}, \text{ min}$	24,4	15,5	11,4	9,44	65,5	25,3	17,6	10,6
$h, \text{ mmol/g min}$	11,9	27,2	46,7	62,4	4,04	11,8	17,2	30,1
$R^2$	0,990	0,999	0,999	0,999	0,992	0,999	0,999	0,999
Veber-Morisov model unutar-čestične difuzije								
$k_{id} \cdot 10^2, \text{ mmol/ g min}^{0,5}$	0,747	0,481	0,628	3,27	0,521	0,356	0,544	0,686
$C_{id}, \text{ mmol/ g}$	0,143	0,298	0,405	0,235	0,128	0,213	0,202	0,207
$R^2$	0,961	0,997	0,984	0,957	0,989	0,991	0,989	0,965





**Slika 4.31.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta po modelu pseudo-drugog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_i$  [Re(VII)] = 0,005 mol/dm<sup>3</sup>,  $C_i$  [Mo(VI)] = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>i</sub> = 4)



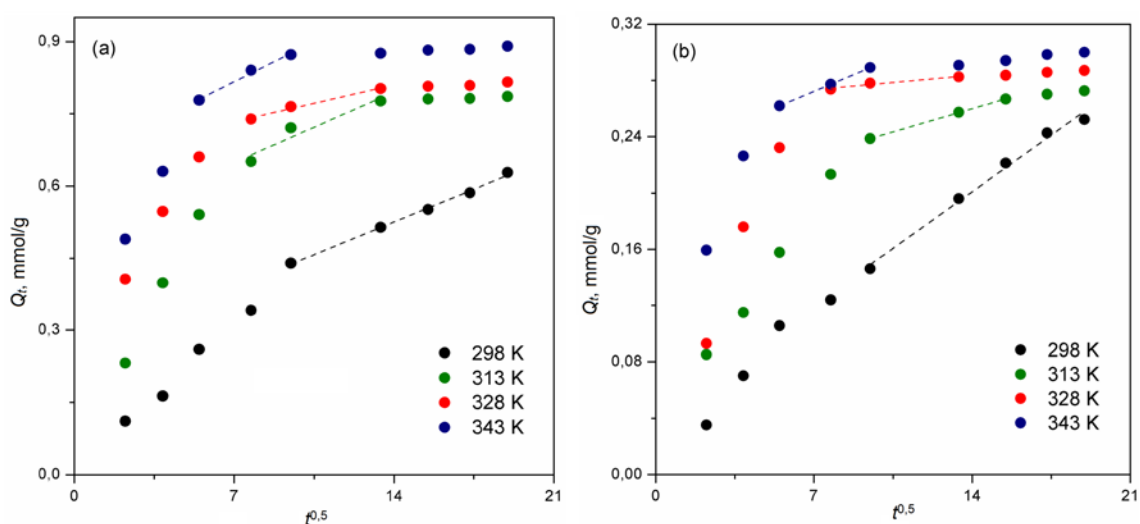
**Slika 4.32.** Kinetika sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta po modelu pseudo-drugog reda (Eksperimentalni uslovi:  $C_i$  [Re(VII)] = 0,005 mol/dm<sup>3</sup>,  $C_i$  [Mo(VI)] = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>i</sub> = 6)

Vrednosti konstante brzine reakcije pseudo-drugog reda,  $k_2$ , i početne brzine sorpcije,  $h$ , se sa porastom temperature povećavaju, dok se vrednosti poluvremena sorpcije  $t_{1/2}$  smanjuju. Ovo ukazuje da sorpcija jona ispitivanih metala na površini dva amino-funkcionalizovana nanokompozita nije jedini kontrolni mehanizam u procesu

sorpcije i da povećanje brzine sorpcije sa porastom temperature može biti posledica intenzivnijeg kretanja jona Mo(VI) i Re(VII) iz rastvora do unutrašnje površine sorbenta<sup>174</sup>.

Generalno kada se upotrebljavaju porozni sorbenti, kontrolni mehanizam brzine sorpcije jako zavisi i od površinske difuzije i od difuzije kroz pore<sup>113</sup>. Da bi se utvrdilo da li brzinom sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) na dva amino-funkcionalizovana nanokompozita, upravlja difuzija kroz površinski film ili kroz pore, eksperimentalni rezultati su dalje analizirani primenom modela unutar-čestične difuzije i Bojdrovog modela.

Grafici zavisnosti  $Q_t$  od  $t^{0,5}$  za sorpciju jona analiziranih metala pomoću 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta prikazani su na slikama 4.33 i 4.34, a odgovarajuće konstante prikazane su u tabelama 4.15 i 4.16.

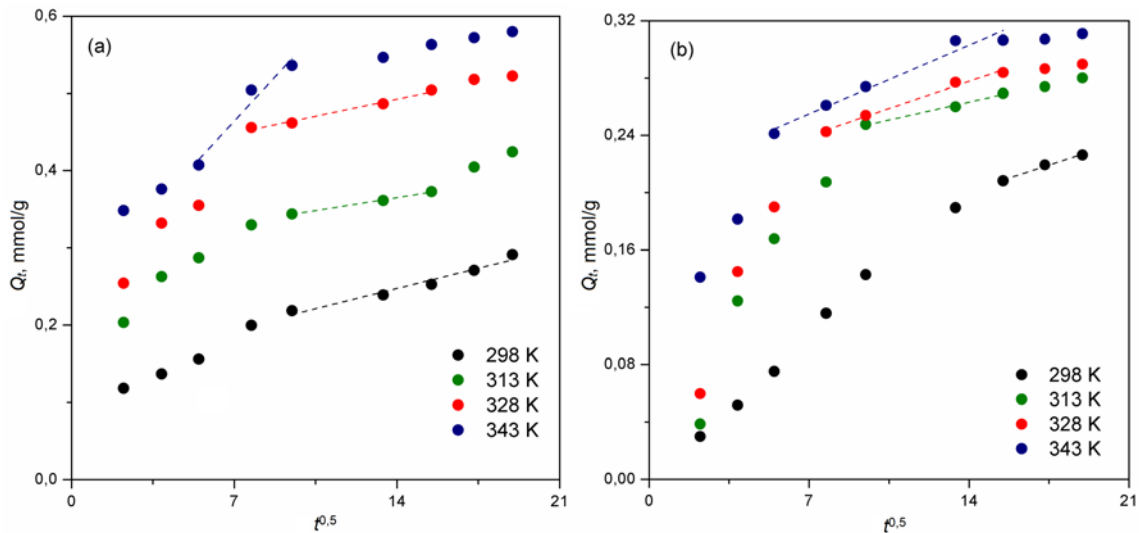


**Slika 4.33.** Grafik Veber-Morisovog modela unutar-čestične difuzije za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i \text{ [Re(VII)]}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i \text{ [Mo(VI)]}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

Na slikama 4.33 i 4.34 se može primetiti da sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću dva amino-funkcionalizovana nanokompozita obuhvataju tri faze<sup>175</sup>. Prva faza predstavlja spoljašnji transport mase iz rastvora do najdostupnijih aktivnih centara na spoljašnjoj površini sorbenta. Brzina ove faze u velikoj meri zavisi od specifične površine sorbenta. Druga faza (linearni deo) obuhvata sporiju sorpciju i predstavlja

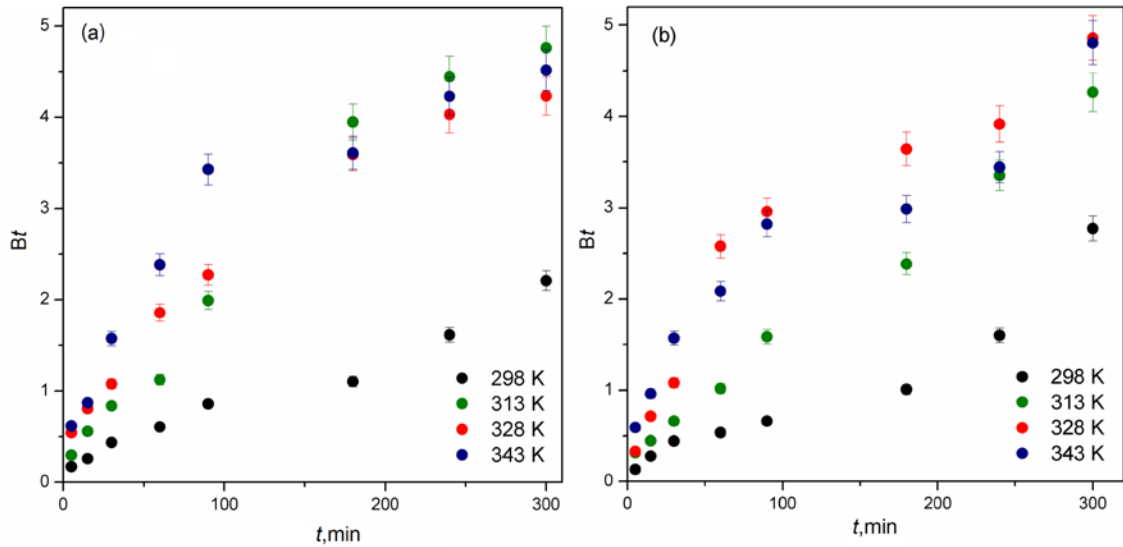
unutar-čestičnu difuziju i vezivaje jona ispitivanih metala na aktivne centre unutar porozne strukture. Brzina ove faze bitno zavisi od poroznosti sorbenta, geometrije pora i gustine mreže<sup>176,177</sup>. Treća faza predstavlja uspostavljanje ravnoteže, kada se unutar-čestična difuzija u mikroporama usporava zbog izuzetno niske koncentracije jona Mo(VI) i Re(VII) u rastvoru<sup>126,178</sup>.

Takođe, primećeno je da grafici zavisnosti  $Q_t$  od  $t^{0,5}$  za sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću oba amino-funkcionalizovana nanokompozita za sve ispitivane temperature ne prolaze kroz koordinatni početak, što sugerise da na proces sorpcije utiče osim unutar-čestične difuzije i spoljni prenos mase<sup>121</sup>, a dobijene pozitivne vrednosti  $C_{id}$  potvrđuju da na sorpciju u izvesnoj meri utiče i difuzija u graničnom sloju<sup>179</sup>.

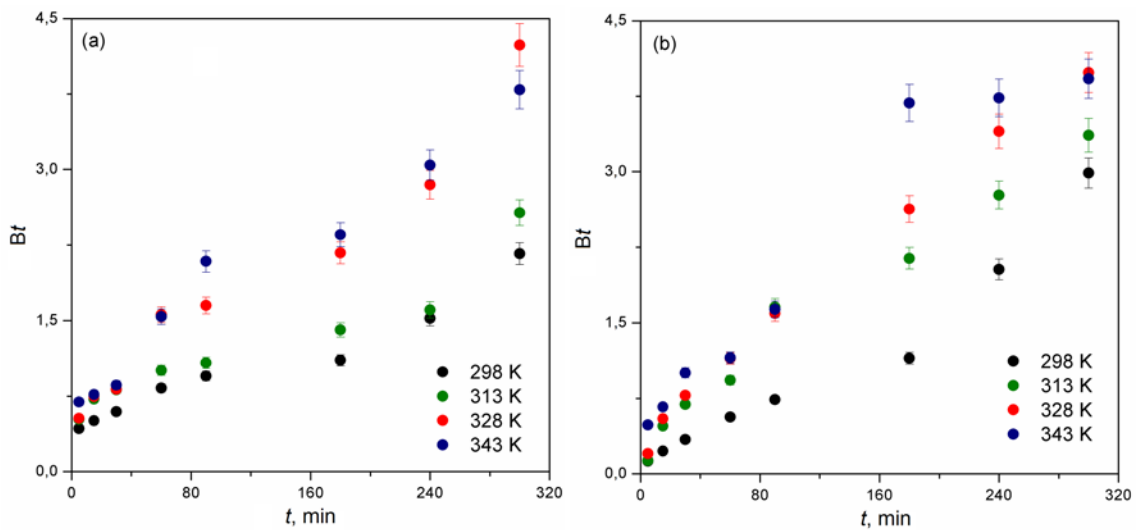


**Slika 4.34.** Grafik Veber-Morisovog modela unutar-čestične difuzije za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_i = 6$ )

Potvrdu prethodno iznešenog zaključka, pružili su i grafici Bojdovog modela prikazani na slikama 4.35 i 4.36. Grafička zavisnost  $Bt$  od  $t$  sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta za sve četiri analizirane temperature je pravolinijska ali ne prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje da je difuzija kroz film stupanj koji određuje ukupnu brzinu procesa sorpcije<sup>104</sup>.



**Slika 4.35.** Grafik Bojdovog modela za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>i</sub> = 4)



**Slika 4.36.** Grafik Bojdovog modela za sorpciju jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>i</sub> = 6)

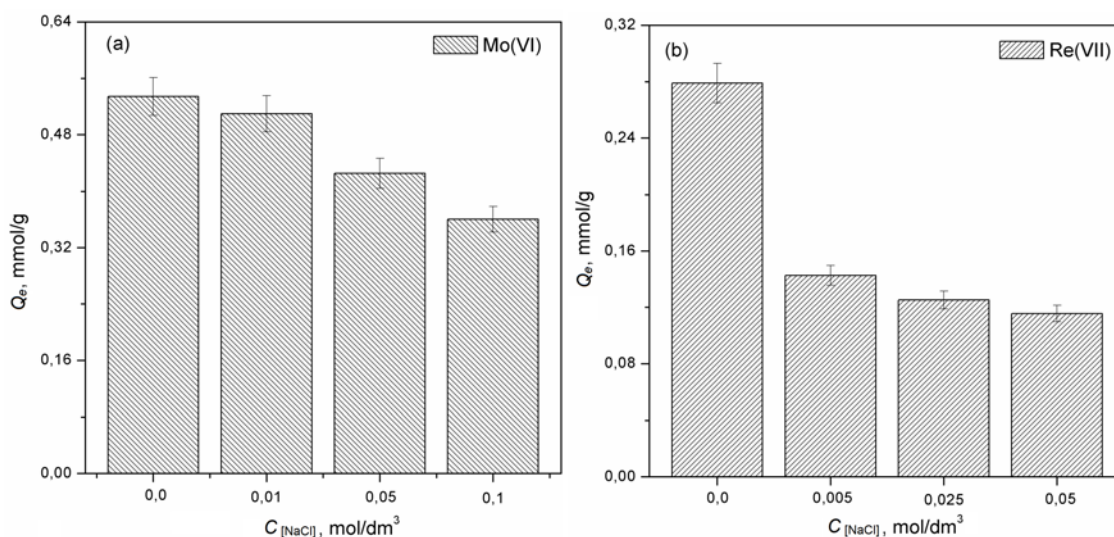
#### 4.2.6. Uticaj jonske jačine rastvora

Jonska jačina rastvora je veoma bitan parametar koji ima važnu ulogu u uspostavljanju ravnoteže u rastvoru<sup>180,181</sup>. Povećanje jonske jačine rastvora dovodi do

snižavanja kapaciteta sorpcije, što je najčešće slučaj ukoliko se proces sorpcije odvija elektrostatičkim privlačenjem. U nekim slučajevima, jonska jačina može uticati na povećanje stepena disocijacije molekula sorbata i time pospešiti proces sorpcije<sup>182,183</sup>. Ispitivanje uticaja jonske jačine rastvora se najčešće izvodi dodatkom različitih neorganskih jedinjenja kao što su NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KCl, ili CaCl<sub>2</sub> u vodeni rastvor jona analiziranih metala<sup>180</sup>.

Uticaj jonske jačine rastvora na sorpciju jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora pomoću 10MAG-SGE60-deta nanokompozita ispitan je dodatkom NaCl u početni rastvor ispitivanog jona u opsegu koncentracija od 0,005 do 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.37.

Kao što se može videti sa slike 4.37, povećanjem jonske jačine rastvora kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) se smanjuje i to od 0,53 mmol/g do 0,36 mmol/g za sorpciju jona Mo(VI) odnosno od 0,28 mmol/g do 0,12 mmol/g za sorpciju jona Re(VII). Ovo smanjenje kapaciteta sorpcije jona analiziranih metala može se pripisati smanjenju pozitivog naelektrisanja na površini 10MAG-SGE60-deta sa povećanjem jonske jačine rastvora, što rezultira slabije privlačenje jona Mo(VI) i Re(VII)<sup>184</sup>.

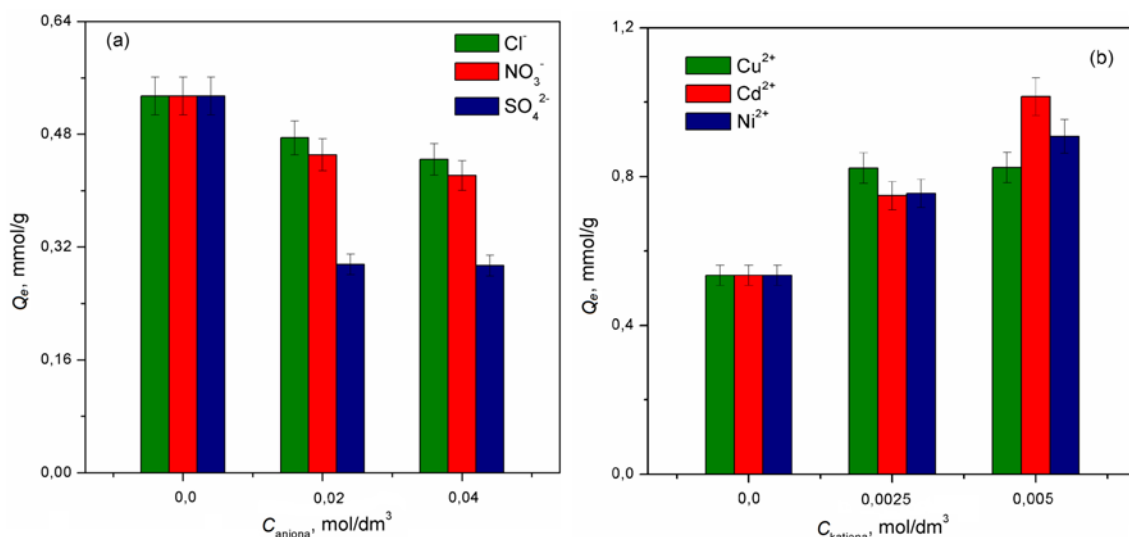


**Slika 4.37.** Uticaj jonske jačine rastvora na kapacitet sorpcije jona (a) Mo(VI) i (b) Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:  $C_{i [Re(VII)]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,  $C_{i [Mo(VI)]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH}_i = 4$ )

#### 4.2.7. Uticaj koegzistirajućih anjona i katjona

Ispitivanje procesa sorpcije u sistemima koji sadrže koegzistirajuće anjone i katjone je od velike važnosti obzirom da se u prirodnim i otpadnim vodama retko nalaze prisutni joni samo jednog metala, pa neki joni mogu smanjiti efikasnost sorpcije jona željenog metala ili mogu da budu ko-adsorbovani zajedno sa njima<sup>185</sup>. Zato su rađena ispitivanja sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora u koje su bili dodati joni koji su uobičajeno prisutni u prirodnim vodama (anjoni: hloridi, nitrati i sulfati; katjoni: bakar, kadmijum i nikel). Varirana je koncentracija koegzistirajućih jona i ispitan njen uticaj na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta nanokompozita. Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 4.38 i 4.39.

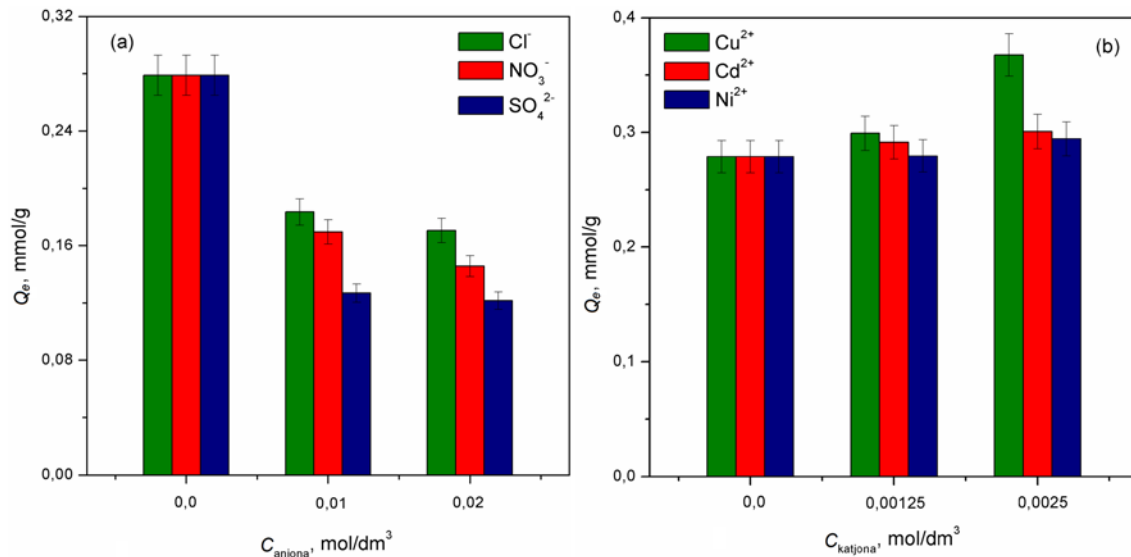
Kao što se vidi na slikama 4.38 i 4.39, kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću amino-funkcionalizovanog nanokompozita 10MAG-SGE60-deta se menja sa promenom koncentracije koegzistirajućih anjona. Sa porastom koncentracije koegzistirajućih anjona, kapacitet sorpcije jona analiziranih metala opada, što je posledica kompeticije između koegzistirajućih anjona i jona ispitivanih metala za aktivna mesta na amino-funkcionalizovanom sorbentu. Primećuje se da najveći uticaj na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) ima  $\text{SO}_4^{2-}$  anjon.



**Slika 4.38.** Uticaj koncentracije koegzistirajućih (a) anjona i (b) katjona na sorpciju jona Mo(VI) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:

$$C_{i [\text{Mo(VI)}]} = 0,01 \text{ mol/dm}^3, T = 298 \text{ K}, \text{pH}_i = 4)$$

Suprotan efekat na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta nanokompozita imali su koegzistirajući katjoni. Sa porastom koncentracije koegzistirajućih katjona, kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) raste. Najveći porast kapaciteta sorpcije jona analiziranih metala primećen je u prisustvu  $\text{Cu}^{2+}$  katjona.



**Slika 4.39.** Uticaj koncentracije koegzistirajućih (a) anjona i (b) katjona na sorpciju jona Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta (Eksperimentalni uslovi:

$$C_{i [\text{Re(VII)}]} = 0,005 \text{ mol/dm}^3, T = 298 \text{ K}, \text{pH}_i = 4)$$

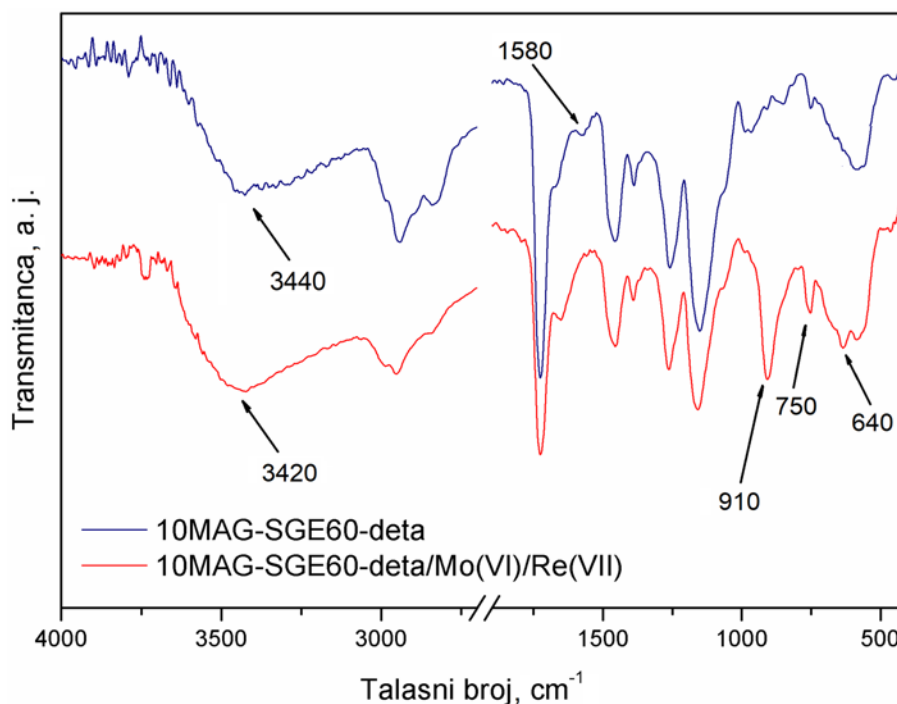
#### 4.2.8. Karakterizacija amino-funkcionalizovanih nanokompozita nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

##### 4.2.8.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR)

Uzorci 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) okarakterisani su ATR-FTIR spektroskopijom. Dobijeni ATR-FTIR spektri prikazani su na slikama 4.40 i 4.41.

Rezultati ATR-FTIR analize uzorka 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta prikazani su i detaljno analizirani u poglavlju 4.1.4. Poređenjem FTIR spektara amino-funkcionalizovanih nanokompozita pre i nakon sorpcije primećuje se da je većina traka ostala na istim talasnim brojevima, uz male promene intenziteta.

Uočeno je da je traka koja potiče od vibracija savijanja N-H veza ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) sekundarnih amina ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  kod 10MAG-SGE60-deta i  $\sim 1562 \text{ cm}^{-1}$  kod 10MAG-SGT60-deta uzorka) nakon sorpcije jona nestala. Takođe, kod oba amino-funkcionalizovana nanokompozita nakon procesa sorpcije primećeno je pomeranje trake, koja potiče od vibracija savijanja N-H veza ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) primarnih amina ( $\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ ), ka nižim vrednostima talasnog broja. Nestanak trake i pomeranje traka ka nižim vrednostima talasnog broja jasno ukazuje na vezivanje jona Mo(VI) i Re(VII) na amino-grupe u uzorcima amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Prema literaturnim podacima, vezivanje jona metala menja tip hibridizacije kod azota uzrokujući slabljenje N-H veze<sup>186</sup>. Promena intenziteta i položaja široke trake u oblasti  $3700\text{-}3040 \text{ cm}^{-1}$  kod oba amino-funkcionalizovana nanokompozita nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) ukazuje da su atomi kiseonika u  $\text{-OH}$  grupama možda uključeni u sorpciju jona metala, ali u znatno manjoj meri nego atom azota iz amino grupe<sup>187</sup>.

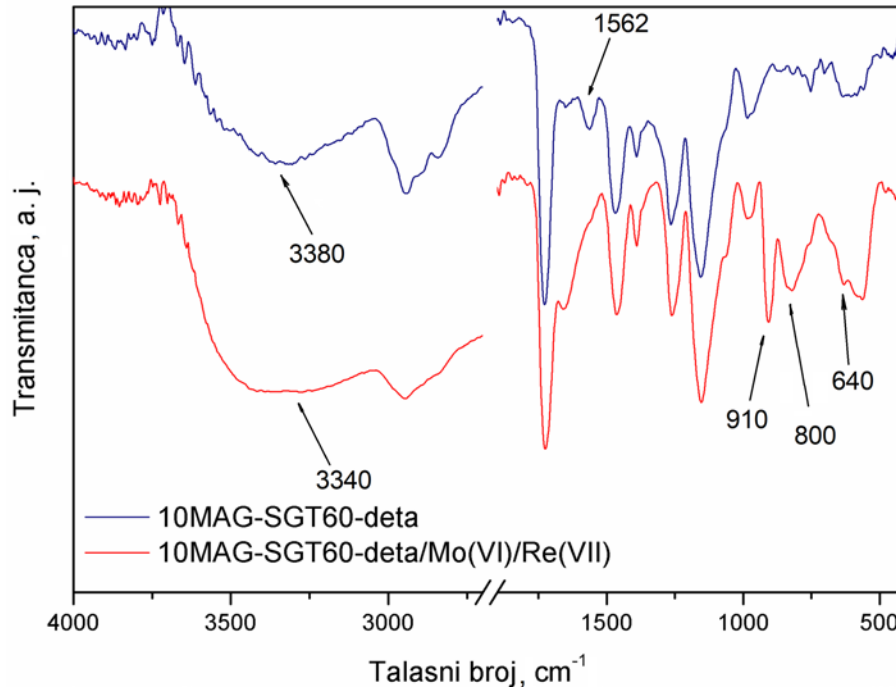


**Slika 4.40.** ATR-FTIR spektri uzorka 10MAG-SGE60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

Glavne promene na ATR-FTIR spektrima nakon sorpcije jona metala se uočavaju u regionu talasnih brojeva od  $1000 \text{ cm}^{-1}$  do  $700 \text{ cm}^{-1}$ . U spektrima amino-



funkcionalizovanih nanokompozita nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) javljaju se trake jakog intenziteta na  $\sim 910\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Me}=\text{O})$  i dve trake srednjeg intenziteta  $\nu(\text{Me}-\text{O})$  na  $750\text{ cm}^{-1}$  i  $640\text{ cm}^{-1}$  kod 10MAG-SGE60-deta odnosno na  $800\text{ cm}^{-1}$  i  $640\text{ cm}^{-1}$  kod 10MAG-SGT60-deta uzorka<sup>188,189</sup>.



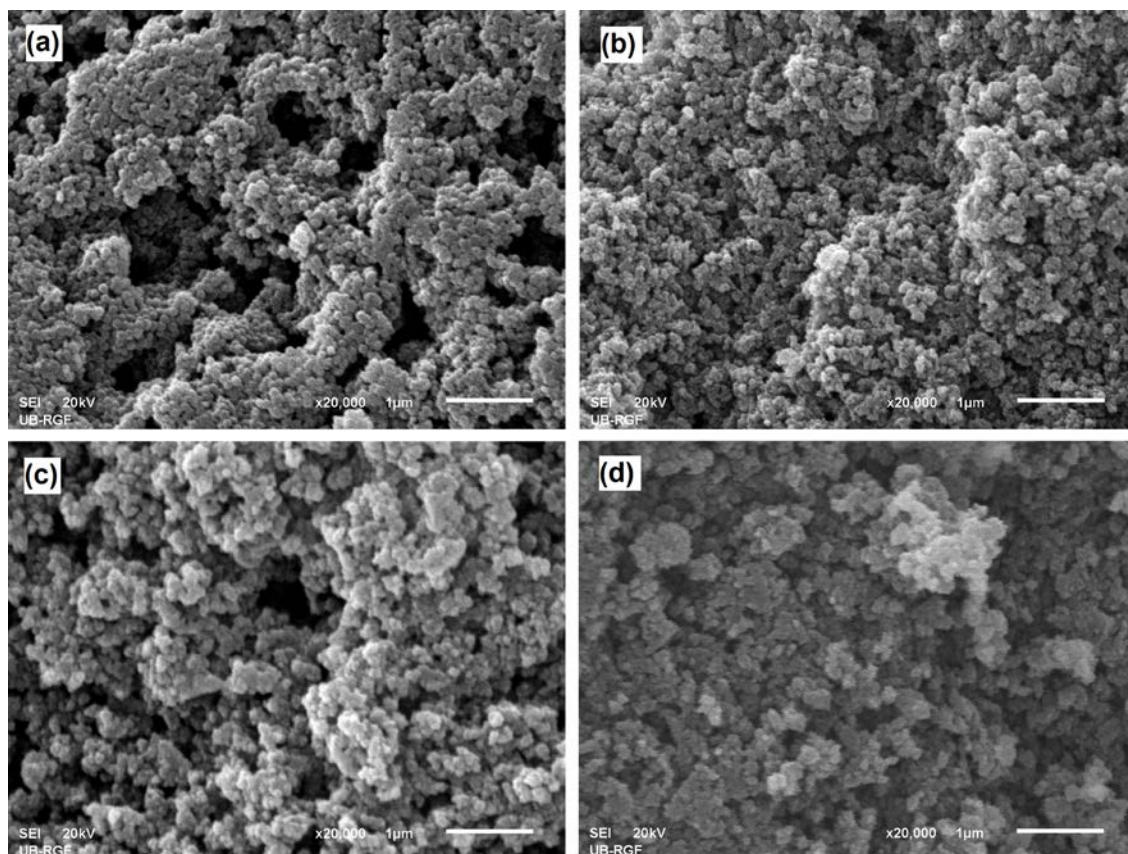
**Slika 4.41.** ATR-FTIR spektri uzorka 10MAG-SGT60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

#### 4.2.8.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM mikrofografije poprečnog preseka uzorka 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) su prikazani na slici 4.42.

Na SEM mikrofografijama poprečnog preseka uzorka amino-funkcionalizovanih nanokompozita pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) uočene su vidljive razlike u morfologiji. Amino-funkcionalizovani nanokompoziti 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta, poseduju trodimenzionalnu poroznu strukturu sastavljenu od aglomerata globula razdvojenih širokim kanalima. Prisustvo ovakvih pora olakšava kretanje jona metala kroz strukturu amino-funkcionalizovanih nanokompozita i pospešuje unutarčestičnu difuziju. Nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VI) došlo je do promene u

morfoloiji amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Joni metala prodiru u unutrašnjost nanokompozita gde se vezuju za dostupne aktivne centre, što dovodi do smanjenja pora uzoraka 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona (slika 4.42.c i 4.42.d).



**Slika 4.42.** SEM mikrografije uzorka: (a) 10MAG-SGE60-deta pre sorpcije, (b) 10MAG-SGT60-deta pre sorpcije, (c) 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) i (d) 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pri uvećanju od 20000x

Paralelno sa SEM analizom određen je elementarni sastav površine i poprečnog preseka uzoraka amino-funkcionalizovanih nanokompozita 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću sistema rendgenske energodisperzivne spektroskopije (SEM-EDX). Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.17.

SEM-EDX analize uzoraka nakon sorpcije potvrdile su prisustvo svih očekivanih elemenata (C, O, N, Fe, Mo i Re). Kao što se može videti, svi očekivani elementi

prisutni su kako na površini tako i na poprečnom preseku čestica analiziranih uzoraka. SEM-EDX analiza pokazuje da se veća količina jona Mo(VI) i Re(VII) vezuje za aktivne centre na površini amino-funkcionalizovanih nanokompozita. Ovi rezultati su u skladu sa kinetičkim ispitivanjima sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) pomoću 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta, gde je pokazano da je difuzija kroz film stupanj koji određuje ukupnu brzinu procesa sorpcija jona.

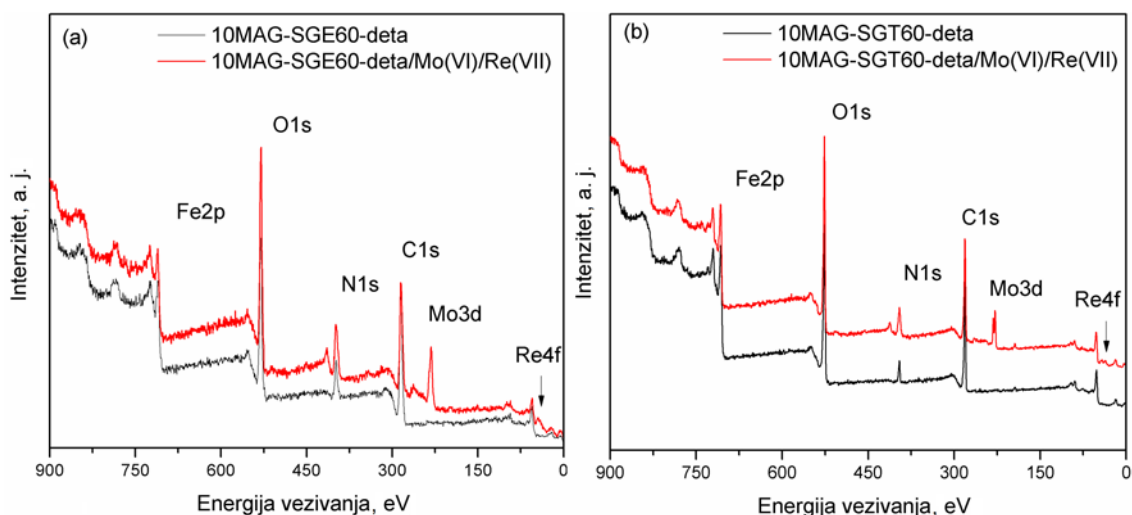
**Tabela 4.17.** Rezultati SEM-EDX analize površine i poprečnog preseka čestica 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

Elementi	Uzorci	
	10MAG-SGE60-deta/Mo(VI)/Re(VII)	10MAG-SGT60-deta/Mo(VI)/Re(VII)
Površina čestice (mas.%)		
C-K	53,0	38,0
O-K	16,6	33,4
Fe-L	2,1	10,7
N-K	13,6	3,1
Mo-K	8,6	8,8
Re-K	6,1	6,0
Poprečni presek (mas.%)		
C-K	66,3	54,6
O-K	16,8	23,1
Fe-L	0,3	0,6
N-K	14,7	8,2
Mo-K	1,4	7,4
Re-K	0,5	5,6

#### 4.2.8.3. Fotoelektronska spektroskopija pomoću X-zraka (XPS)

Fotoelektronska spektroskopija pomoću X-zraka (XPS) je tehnika koja je upotrebljena s ciljem da se istraže promene u elementarnom sastavu i prisustvo funkcionalnih grupa na površini uzoraka amino-funkcionalizovanih nanokompozita pre

i nakon sorpcije jona analiziranih metala. Na slici 4.43 prikazani su XPS spektri uzoraka 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) u oblasti energije vezivanja od 0 do 900 eV.

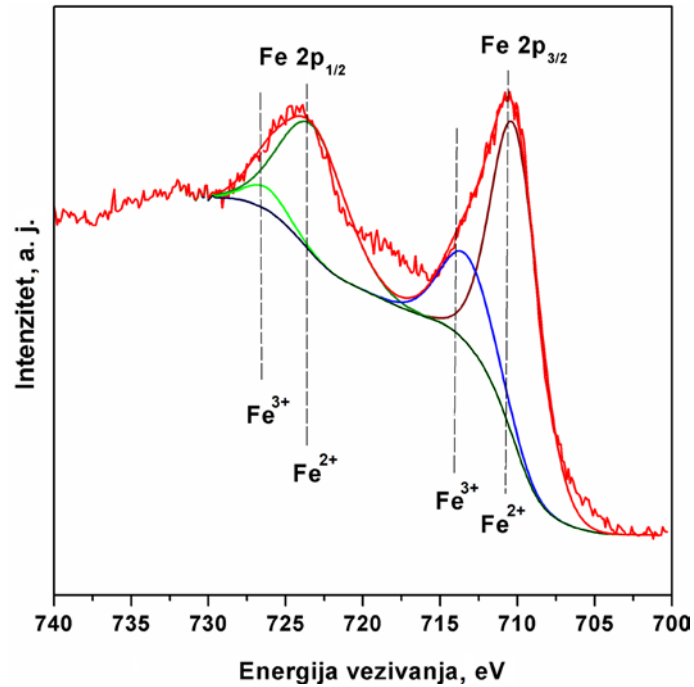


**Slika 4.43.** XPS spektri površine uzoraka (a) 10MAG-SGE60-deta i (b) 10MAG-SGT60-deta pre i nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

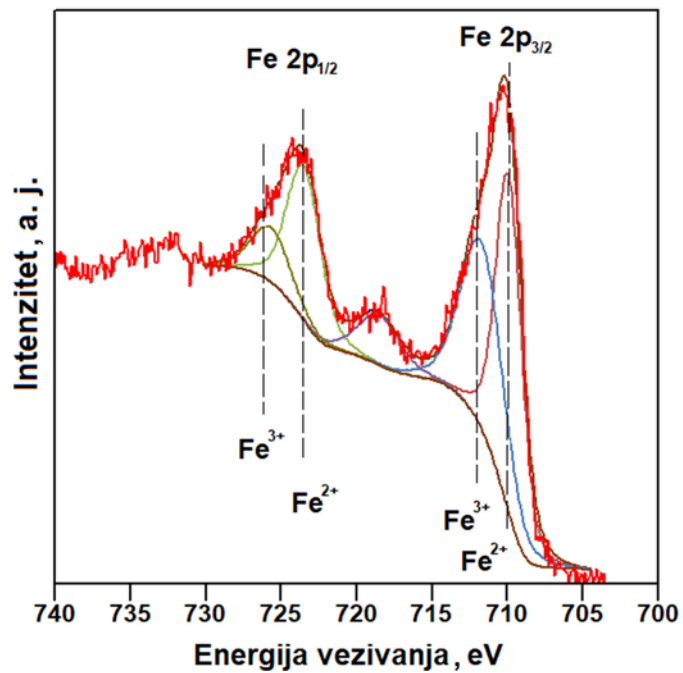
Na svim XPS spektrima detektovani su fotoelektronski signali ugljenika (C 1s), azota (N 1s), kiseonika (O 1s) i gvožđa (Fe 2p). Izražen signal azota, ukazuje na uspešnu amino-funkcionalizaciju, odnosno na prisustvo amino grupe. Prisustvo fotoelektronskih signala za molibden (Mo 3d) i renijum (Re 4f) kod uzoraka nakon sorpcije, ukazuje da su se joni analiziranih metala uspešno vezali za aktivna mesta u amino-funkcionalizovanim nanokompozitima.

Spektar visoke rezolucije (HRES) Fe 2p za uzorke 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta prikazani su na slikama 4.44 i 4.45. Svaki spektar se sastoji od Fe 2p<sub>3/2</sub> i Fe 2p<sub>1/2</sub> dubleta sa energetske maksimumima na 710,3 eV i 723,8 eV za uzorak 10MAG-SGE60-deta odnosno na 710,5 eV i 724,0 eV za uzorak 10MAG-SGT60-deta koji ukazuju na prisustvo mešovito oksida Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>190</sup>. Dekonvolucijom eksperimentalno dobijenih krivih dobijaju se dubletna stanja koja odgovaraju fotoelektronskim linijama za oksidaciona stanja Fe<sup>3+</sup> i Fe<sup>2+</sup> čije pozicije su u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>191</sup>. Na HRES Fe 2p spektru uzoraka 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta,

uočava se satelitska linija na ~719 eV, koji ukazuje na prisustvo relativno male koncentracije  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u mešovitom oksidu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>192</sup>.

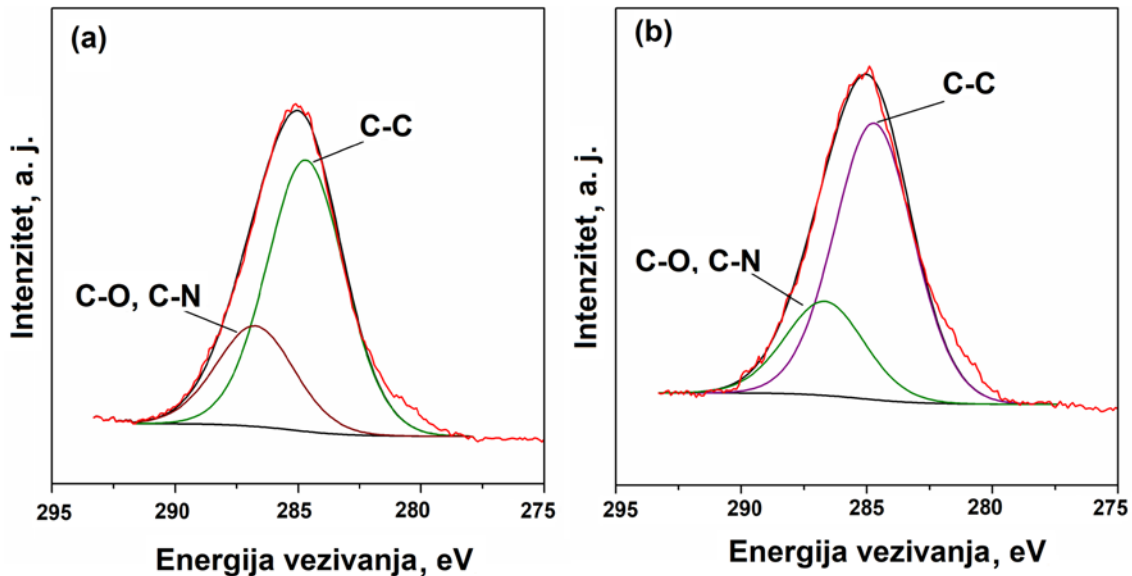


Slika 4.44. HRES Fe 2p za 10MAG-SGE60-deta pre sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)



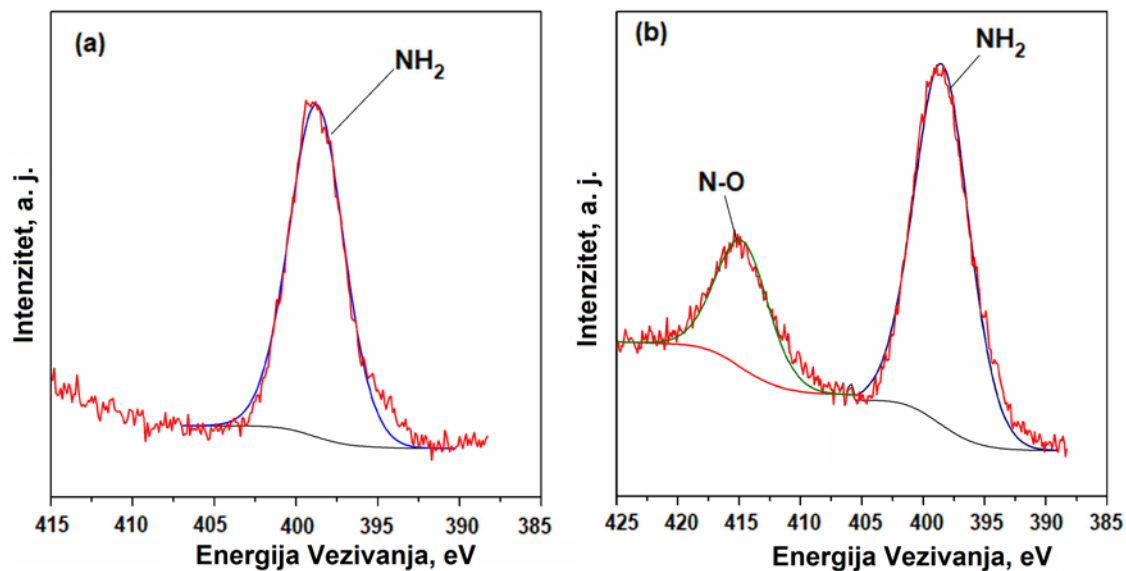
Slika 4.45. HRES Fe 2p za 10MAG-SGT60-deta pre sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

U cilju proučavanja interakcija između jona metala i amino grupa na funkcionalizovanim nanokompozitima, napravljeni su spektri visoke rezolucije C 1s, N 1s pre i nakon sorpcije jona, kao i HRES spektri Mo 3d i Re 4f. HRES C 1s i N 1s pre i nakon sorpcije jona metala za uzorak 10MAG-SGE60-deta prikazani su na slikama 4.46 i 4.47, dok su za uzorak 10MAG-SGT60-deta prikazani na slikama 4.48 i 4.49.

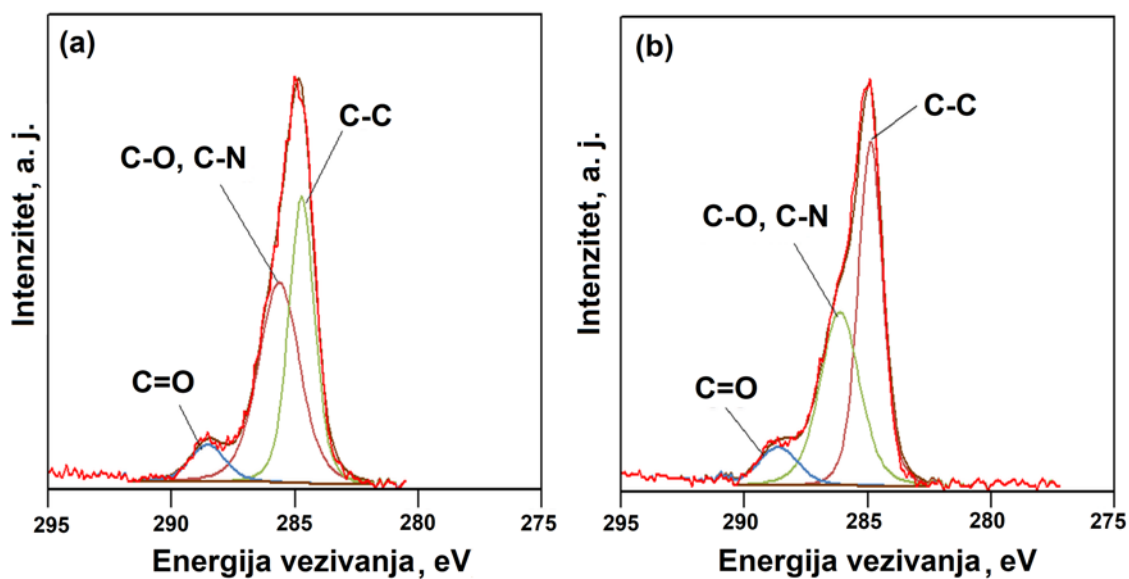


**Slika 4.46.** HRES C 1s za uzorak 10MAG-SGE60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

Dekonvolucijom HRES C 1s za uzorak 10MAG-SGE60-deta pre sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) (slika 4.46.a) ustanovljeno je postojanje dva pika. Maksimum energije na 284,7 eV odgovara fotoelektron liniji ugljenikovog atoma u okviru C-C veze, dok maksimum energije na 286,8 eV potiče od ugljenikovog atoma u okviru C-O i/ili C-N veza<sup>193-195</sup>. Dekonvolucijom HRES C 1s za uzorak 10MAG-SGT60-deta pre sorpcije jona analiziranih metala (slika 4.48.a) ustanovljeno je postojanje tri pika: C-C (284,7 eV), C-O/C-N (285,7 eV) i O=C-O (288,5 eV)<sup>193</sup>. Sa HRES C 1s spektara za 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije (Slika 4.46.b) i 10MAG-SGT60-deta (slika 4.48.b) uočena je promena intenziteta i pomeranje fotoelektron linije ugljenikovog atoma u okviru C-O i/ili C-N veze što ukazuje da je su C-N veze uključene u sorpciju jona analiziranih metala pomoću amino-funkcionalizovanih nanokompozita.



Slika 4.47. HRES N 1s za uzorak 10MAG-SGE60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

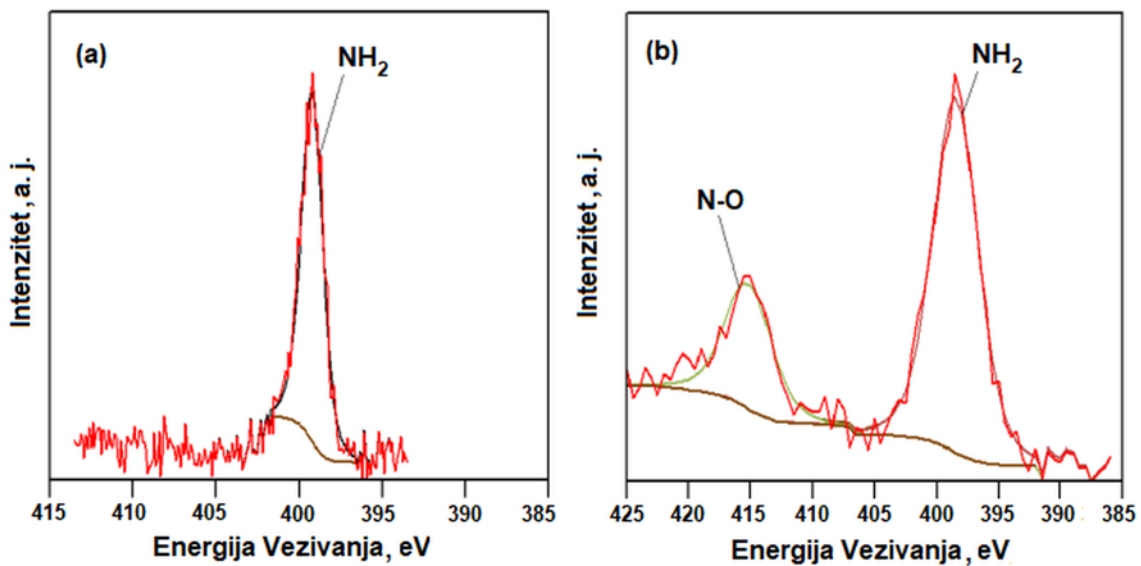


Slika 4.48. HRES C 1s za uzorak 10MAG-SGT60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

HRES N 1s spektri za dva amino-funkcionalizovana nanokompozita pre sorpcije jona metala pokazuju jedan pik sa maksimumom na 398,8 eV za uzorak 10MAG-SGE60-deta (slika 4.47.a) odnosno na 399,2 eV za uzorak 10MAG-SGT60-deta (slika



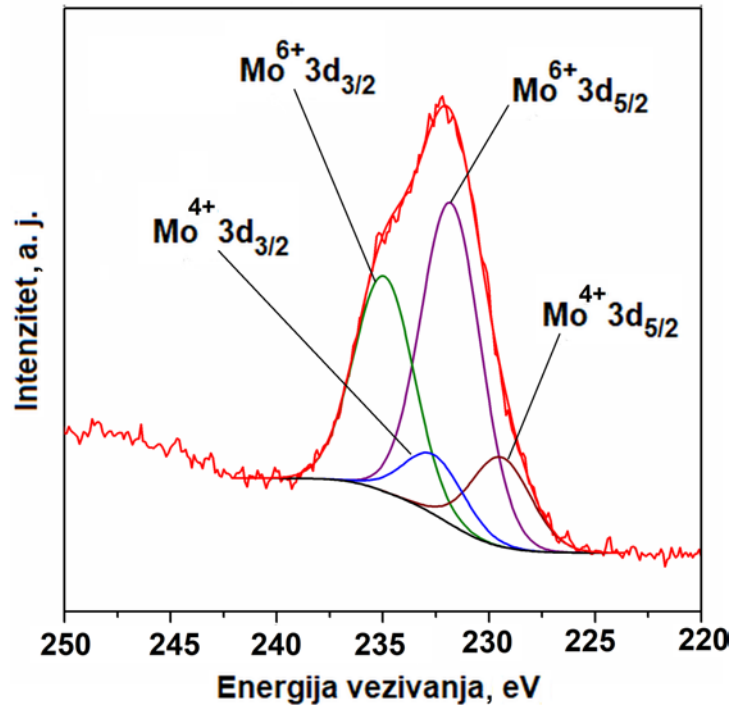
4.49.a), što odgovara fotoelektron liniji azota u okviru neprotonovanih amino grupa <sup>196</sup>. Nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) u HRES N 1s (slike 4.47.b i 4.49.b) primećuje se pojava novog pika sa maksimumom na ~ 415 eV koji odgovara fotoelektron liniji azota u okviru N-O veze <sup>106</sup>, dok se fotoelektron linija azota u okviru neprotonovanih amino grupa pomera ka nižim vrednostima energije vezivanja. HRES N 1s spekter za uzorke 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona analiziranih metala ukazuje da se joni analiziranih metala vezuju za amino grupe na površini nanokompozita.



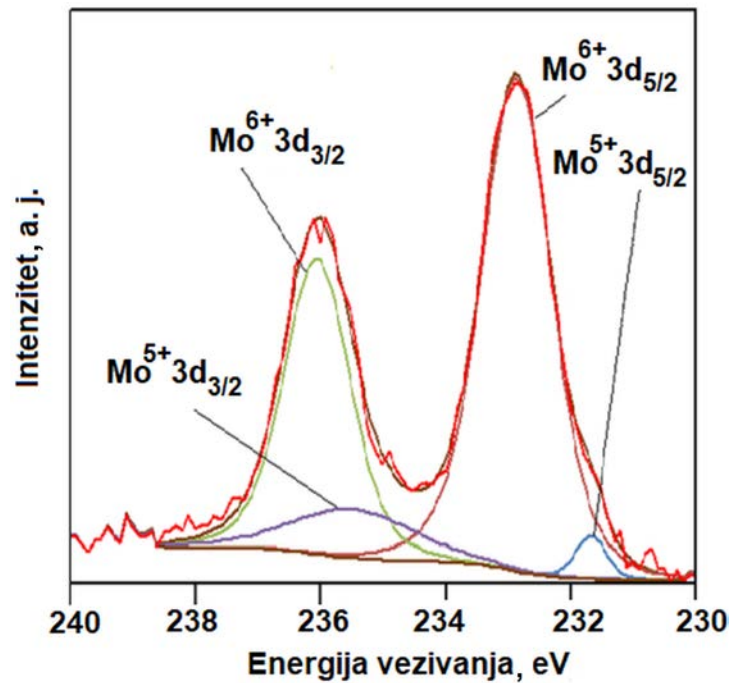
**Slika 4.49.** HRES N 1s za uzorak 10MAG-SGT60-deta (a) pre i (b) nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

HRES spektri Mo 3d za uzorke amino-funkcionalizovanih nanokompozita nakon sorpcije se sastoji od Mo 3d<sub>5/2</sub> i Mo 3d<sub>3/2</sub> dubleta što ukazuje na uspešno vezivanje jona molibdena na aktivne centre na površini nanokompozita. Dekonvolucijom HRES Mo 3d spktara se dobijaju dubleti koji odgovaraju fotoelektron linijama za različita oksidaciona stanja molibdena. Kod uzorka 10MAG-SGE60-deta (slika 4.50), uočavaju se fotoelektron linije za oksidaciono stanje Mo<sup>6+</sup> sa maksimumima na 231,8 eV (Mo 3d<sub>5/2</sub>) i 235,1 eV (Mo 3d<sub>3/2</sub>) i oksidaciono stanje Mo<sup>4+</sup> sa maksimumima na 229,5 eV (Mo 3d<sub>5/2</sub>) i 232,8 eV (Mo 3d<sub>3/2</sub>) <sup>195</sup>.



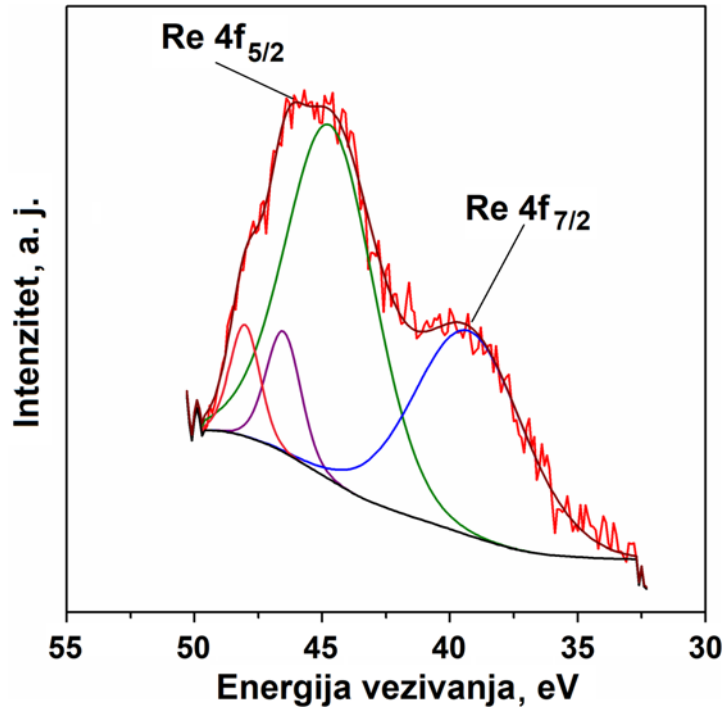


Slika 4.50. HRES Mo 3d za uzorak 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)



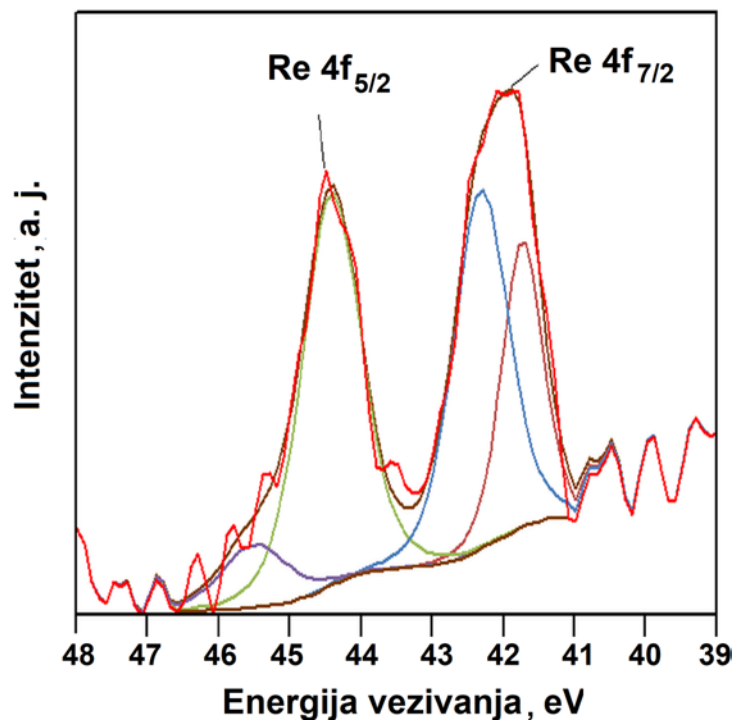
Slika 4.51. HRES Mo 3d za uzorak 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

Kod uzorka 10MAG-SGT60-deta (Slika 4.51), uočavaju se fotoelektron linije za oksidaciono stanje  $\text{Mo}^{6+}$  sa maksimumima na 232,8 eV ( $\text{Mo } 3d_{5/2}$ ) i 236,0 eV ( $\text{Mo } 3d_{3/2}$ )<sup>197</sup> i oksidaciono stanje  $\text{Mo}^{5+}$  sa maksimumima na 231,6 eV ( $\text{Mo } 3d_{5/2}$ ) i 235,5 eV ( $\text{Mo } 3d_{3/2}$ )<sup>198</sup>.



**Slika 4.52.** HRES Re 4f za uzorak 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije jona  $\text{Mo(VI)}$  i  $\text{Re(VII)}$

HRES Re 4f spektri za 10MAG-SGE60-deta nakon sorpcije jona  $\text{Mo(VI)}$  i  $\text{Re(VII)}$  (slika 4.52) sastoji se od  $\text{Re } 4f_{7/2}$  i  $\text{Re } 4f_{5/2}$  dubleta sa maksimumima energije vezivanja na 39,2 eV i 45,7 eV odnosno za uzorak 10MAG-SGT60-deta (slika 4.53) sa maksimumima energije vezivanja na 41,7 eV ( $\text{Re } 4f_{7/2}$ ) i 44,4 eV ( $\text{Re } 4f_{5/2}$ ) potvrđuju uspešno vezivanje perrenatnog anjona na aktivna mesta oba amino-funkcionalizovana nanokompozita. Dekonvolucijom eksperimentalno dobijenih krivih Re 4f kod 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta dobijaju se fotoelektron linije koje ukazuju na postojanje više oksidacionih stanja renijuma kao što su  $\text{Re}^{7+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$  i  $\text{Re}^0$  i čije pozicije su u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>103,199,200</sup>.



**Slika 4.53.** HRES Re 4f za uzorak 10MAG-SGT60-deta nakon sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII)

## 5. ZAKLJUČAK

U prvom delu ove doktorske disertacije prikazani su rezultati sinteze makroporoznih kopolimera i nanokompozita GMA/magnetit. Urađena je optimizacija početne reakcione smeše u procesu *in-situ* suspenziona kopolimerizacije u cilju postizanja odgovarajućih parametara poroznosti i magnetnih svojstava nanokompozita na bazi GMA i magnetita. Sintetisani su uzorci nanokompozita sa različitim masenim udelom nanočestica magnetita (2 i 10 mas.%) u početnoj reakcionoj smeši i sa različitim masenim udelom umreživača (20, 40 odnosno 60 mas.% EGDMA) u monomernoj smeši. Zaključeno je da je nanokompozit odgovarajuće poroznosti i magnetnih svojstava dobijen sa udelom od 10 mas.% nanočestica magnetita u početnoj reakcionoj smeši i pri masenom udelu od 40 mas.% EGDMA umreživača u monomernoj smeši. Nakon toga su metodom *in-situ* suspenziona kopolimerizacije preko slobodnih radikala, sintetisani makroporozni nanokompoziti sa 60 mas.% GMA i umreživačima EGDMA odnosno TMPTMA u prisustvu 10 mas.% nanočestica magnetita, koji su zatim funkcionalizovani dietilentriaminom. Dobijeni nanokompoziti su u potpunosti okarakterisani u pogledu strukture kao i termičkih, magnetnih i morfoloških svojstava. U drugom delu ovog rada ispitana je potencijalna primena amino-funkcionalizovanih makroporoznih nanokompozita na bazi GMA i magnetita kao sorbenta za uklanjanje i razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora. Nakon karakterizacije i ispitivanja sorpcije jona analiziranih metala, došlo se do sledećih zaključaka:

- Na osnovu ispitivanja granulometrijskog sastava makroporoznih kopolimera i makroporoznih nanokompozita na bazi GMA i magnetita pri istim uslovima sinteze, utvrđeno je da dodatak 10 mas.% nanočestica magnetita u reakcionu smešu značajno sužava raspodelu veličina čestica i povećava udeo frakcija sa manjim prečnikom čestica.
- Elementarni sastav nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita na bazi GMA i magnetita određen je elementarnom analizom i upoređen sa teorijskim vrednostima izračunatim na osnovu strukture ispitivanih uzoraka. Prilikom amino-funkcionalizacije dolazi do nepotpune konverzije epoksidnih grupa u amino zbog njihove nedostupnosti. Uzorak dobijen umrežavanjem sa trimetilolpropan trimetakrilatom, 10MAG-SGT60-deta, ima

- veću koncentraciju amino grupa (4,8 mmol/g) u odnosu na uzorak dobijen umrežavanjem sa etilen glikol dimetakrilatom, 10MAG-SGE60-deta (3,6 mmol/g).
- ATR-FTIR analiza potvrdila je uspešnost amino-funkcionalizacije uzoraka nanokompozita.
  - Na osnovu dobijenih XRD difraktograma uzoraka nanokompozita potvrđeno je prisustvo kristalne strukture spinela  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sa prostornom grupom  $Fd\bar{3}m$ .
  - Specifična površina i poroznost sintetisanih nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih makroporoznih nanokompozita određena je metodom živine porozimetrije. Primećeno je da dodatak nanočestica magnetita povećava udeo zastupljenosti pora manjeg prečnika, što za posledicu ima povećanje vrednosti specifične površine nanokompozita u odnosu na njihov odgovarajući makroporozni kopolimer. Ovaj uticaj značajniji je kod nanokompozita GMA/magnetit dobijenih sa EGDMA umreživačem. Takođe, primećeno je da amino-funkcionalizacija nema značajan uticaj na poroznu strukturu nanokompozita.
  - SEM analizom je potvrđena porozna struktura nanokompozita na bazi GMA i magnetita. Dodatak nanočestica magnetita u reakcionu smešu, dovodi do pomeranja tačke razdvajanja faza u toku procesa kopolimerizacije što za posledicu ima povećanje udela pora manjih prečnika. Primećuje se da amino-modifikacija nema značajan uticaj na morfologiju nanokompozita.
  - Na osnovu AFM slika analiziranih uzoraka utvrđeno je da dodatak nanočestica magnetita i naknadno uvođenje amino grupa u nanokompozite menja površinsku topografiju makroporoznih uzoraka. Primećeno je da uzorci makroporoznih kopolimera poseduju veću prosečnu hrapavost i koeficijent hrapavosti u odnosu na nefunkcionalizovane i amino-funkcionalizovane nanokompozite.
  - TEM analizom zaključeno je da su nanočestice magnetita ravnomerno raspoređene kroz kopolimernu matricu.
  - Ispitivanjem magnetnih svojstava na temperaturi 300 K SQUID magnetometrom utvrđeno je postojanje histerezisne petlje. Pokazano je da analizirani uzorci poseduju neznatne vrednosti koercitivnog polja i zaostale magnetizacije što je karakteristika superparamagnetnih materijala. Dobijene vrednosti  $M_s$  pri  $T = 300$

K za 10MAG-SGE60, 10MAG-SGT60, 10MAG-SGE60-deta i 10MAG-SGT60-deta iznose 5,8 emu/g, 5,0 emu/g, 4,1 emu/g i 2,9 emu/g. Iako su vrednosti magnetizacije zasićenja niske, uzorci nanokompozita se mogu lako i brzo izdvojiti iz reakcione smeše pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja. Na osnovu vrednosti  $M_r/M_s$ , zaključeno je da uzorci nefunkcionalizovanih i amino-funkcionalizovanih nanokompozita imaju skoro uniformnu magnetizaciju.

- Uz pomoć FAAS određen je stvaran sadržaj magnetita u sintetisanim uzorcima nanokompozita. Utvrđeno je da sadržaj magnetita u uzorcima 10MAG-SGE60 i 10MAG-SGT60 iznosi 6,1 mas.% odnosno 5,8 mas.%.
- Dodatak nanočestica magnetita u polimernu matricu i naknadna amino-funkcionalizacija nanokompozita povećava njihovu termičku stabilnost. Analizom DTG krivih zaključeno je da se termička degradacija svih analiziranih uzoraka odvija u tri stupnja. Termička degradacija započinje degradacijom veza u bočnim lancima, odnosno funkcionalnim grupama, a zatim se nastavlja depolimerizacija inicirana dvostrukim vezama na kraju lanca. U trećem stupnju, dolazi do potpune degradacije kopolimera nasumičnim cepanjem polimernih lanaca.

Detaljnim analiziranjem procesa sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora na amino-funkcionalizovanim uzorcima nanokompozita došlo se do sledećih zaključaka:

- Kapacitet sorpcije jona zavisi od početne pH vrednosti rastvora jona metala, vremena kontakta, početne koncentracije jona metala i temperature.
- Najbolje razdvajanje jona Re(VII) i Mo(VI) pomoću 10MAG-SGE60-deta sorbenta se postiže pri pH = 4, odnosno pri pH = 6 pomoću 10MAG-SGT60-deta sorbenta. Primećuje se da je bolje razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII) postignuto pomoću amino-funkcionalizovanog nanokompozita 10MAG-SGE60-deta ( $\beta_{\text{Re/Mo}} = \sim 2,8$ ).
- Ravnotežni podaci sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) nakon 24 h analizirani su primenom Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme. Lengmirov model pokazao je najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima, odakle se zaključuje da je do dostizanja ravnoteže došlo formiranjem monosloja jona analiziranih

metala njihovim vezivanjem za aktivna mesta na površini amino-funkcionalizovanih nanokompozita.

- Analiziranjem uticaja temperature na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) iz vodenih rastvora pomoću dva amino-funkcionalizovana nanokompozita utvrđeno je da sa porastom temperature kapacitet sorpcije jona analiziranih metala raste, što se može objasniti ili povećanjem pokretljivosti jona usled povećanja njihove kinetičke energije sa povećanjem temperature ili smanjenjem debljine graničnog sloja oko sorbenta i povećanjem broja dostupnih mesta za sorpciju.
- Mehanizam sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) prati kinetiku pseudo-drugog reda, dok na ukupnu brzinu sorpcije utiče unutar-čestična difuzija uz izvestan uticaj difuzije kroz film.
- Analiziranjem uticaja koegzistirajućih anjona i katjona utvrđeno je da količina i vrsta prisutnih jona metala u vodenim rastvorima utiču na kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII). Sa porastom koncentracije koegzistirajućih anjona, kapacitet sorpcije jona opada, što je posledica kompeticije između koegzistirajućih anjona i jona analiziranih metala za aktivna mesta na amino-funkcionalizovanim uzorcima. Najmanji uticaj na kapacitet sorpcije jona analiziranih metala primećen je u prisustvu Cl<sup>-</sup> anjona. Suprotan efekat na kapacitet sorpcije imali su koegzistirajući katjoni. Sa porastom koncentracije koegzistirajućih katjona, kapacitet sorpcije jona Mo(VI) i Re(VII) raste. Najveći porast kapaciteta sorpcije jona analiziranih metala primećen je u prisustvu Cu<sup>2+</sup> katjona.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se amino-funkcionalizovani nanokompoziti na bazi GMA i magnetita mogu koristiti kao sorbenti za uklanjanje i razdvajanje jona Mo(VI) i Re(VII).

**6. LITERATURA**

- 1 P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C. J. Serna, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2003, **36**, R182–R197.
- 2 C. M. Niemeyer, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2001, **40**, 4128–4158.
- 3 R. D. Shull, *IEEE Trans. Magn.*, 1993, **29**, 2614–2615.
- 4 J. Estelrich, E. Escribano, Q. Josep. and M.A. Busquets, *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, **16**, 8070–8101.
- 5 M. R. Ghayanfari, M. Kashefi, S.F. Shams, M. R. Jaafari, *Biochem. Res. Int.*, 2016, doi:10.1155/2016/7840161.
- 6 M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2010, **7**, 1–37.
- 7 C. C. Berry and A. S. G. Curtis, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2003, **36**, R198–R206.
- 8 D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang and M. Muhammed, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1617–1627.
- 9 G. K. Kouassi, J. Irudayaraj and G. McCarty, *Biomagn. Res. Technol.*, 2005, doi:10.1186/1477-044X-3-1.
- 10 M. E. Compeán-Jasso, F. Ruiz, J. R. Martínez and A. Herrera-Gómez, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 4248–4250.
- 11 K. Woo, J. Hong, S. Choi, H.W. Lee, J. P. Ahn, C. S. Kim and S. W. Lee, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2814–2818.
- 12 A. P. Khandhar, R. M. Ferguson and K. M. Krishnan, *J. Appl. Phys.*, 2011, doi: 10.1063/1.3556948
- 13 G. Mirabello, J. J. M. Lenders and N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5085–5106.
- 14 B. Müller, M. D. Axelsson and B. Öhlander, *Gff*, 2003, **125**, 1–5.
- 15 D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao and M. Muhammed, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, **225**, 30–36.
- 16 H. El Ghandour, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil and M. I. M. Ismail, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 5734–5745.
- 17 S. Sun and H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8204–8205.
- 18 A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio and S. Bégin-Colin, *Nanoscale*, 2011, **3**, 225–232.



- 19 Z. L. Liu, X. Wang, K. L. Yao, G. H. Du, Q. H. Lu, Z. H. Ding, J. Tao, Q. Ning, X. P. Luo, D. Y. Tian and D. Xi, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 2633–2636.
- 20 A. H. Lu, E. L. Salabas and F. Schüth, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1222–1244.
- 21 F. Dang, N. Enomoto, J. Hojo and K. Enpuku, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, **16**, 649–654.
- 22 R. Strobel and S. E. Pratsinis, *Adv. Powder Technol.*, 2009, **20**, 190–194.
- 23 S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R. N. Muller, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2064–2110.
- 24 S. F. Soares, T. Fernandes, T. Trindade and A. L. Daniel-da-Silva, in *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design*, eds. G. Crini and E. Lichtfouse, Springer International Publishing, 2018, pp. 301–342.
- 25 C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda and S. Sun, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3588–3591.
- 26 Z. Li, Q. Sun and M. Gao, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2004, **44**, 123–126.
- 27 S. F. Chin, S. C. Pang and C. H. Tan, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2011, **2**, 299–302.
- 28 D. Langevin, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1992, **43**, 341–369.
- 29 D. Makovec, A. Košak, A. Žnidaršič and M. Drogenik, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **289**, 32–35.
- 30 L. S. Kopanja, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- 31 R. D. Ambashta and M. Sillanpää, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **180**, 38–49.
- 32 N. M. Čitaković, Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2012.
- 33 D. Levy, R. Giustetto and A. Hoser, *Phys. Chem. Miner.*, 2012, **39**, 169–176.
- 34 Lee Blaney, *Lehigh Rev.*, 2007, **15**, 33–81.
- 35 J. Chatterjee, Y. Haik and C. Chen, 2003, **257**, 113–118.
- 36 J. L. Dormann and D. Fiorani, Eds., *Magnetic Properties of Fine Particles*, North Holland, Amsterdam, 1992.
- 37 O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov and A. Khokhlov, *Eur. Polym. J.*, 2011, **47**, 542–559.
- 38 P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana and F. Wypych, *Mater. Res.*, 2009, **12**,

- 1–39.
- 39 E. T. Thostenson, C. Li and T. W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**, 491–516.
- 40 M. Ivanković, *Polimeri*, 2007, **28**, 156–167.
- 41 M. R. Fitzsimmons, S. D. Bader, J. A. Borchers, G. P. Felcher, J. K. Furdyna, A. Hoffmann, J. B. Kortright, I. K. Schuller, T. C. Schulthess, S. K. Sinha, M. F. Toney, D. Weller and S. Wolf, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **271**, 103–146.
- 42 S. B. Darling and S. D. Bader, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 4189–4195.
- 43 J. Zhang, X. Ding, Y. Peng and W. Mang, *Polym. Int.*, 2002, **51**, 617–621.
- 44 A. Denizli, G. Özkan and M. Yakup Arica, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **78**, 81–89.
- 45 S. Li, J. Qin, A. Fornara, M. Toprak, M. Muhammed and D. K. Kim, *Nanotechnology*, 2009, doi:10.1088/0957-4484/20/18/185607.
- 46 R. Mincheva, O. Stoilova, H. Penchev, T. Ruskov, I. Spirov, N. Manolova and I. Rashkov, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 615–627.
- 47 J. Zhang, D. Yu, W. Chen, Y. Xie, W. Wan, H. Liang and C. Min, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, **321**, 572–577.
- 48 H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T. G. St. Pierre and J. Dobson, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, **225**, 41–46.
- 49 O. Olsvik, T. Popovic, E. Skjerve, K. S. Cudjoe, E. Hornes, J. Ugelstad and M. Uhlén, *Clin. Microbiol. Rev.*, 1994, **7**, 43–54.
- 50 H. Kawaguchi, K. Fujimoto, Y. Nakazawa, M. Sakagawa, Y. Ariyoshi, M. Shidara, H. Okazaki and Y. Ebisawa, *Colloid. Surfac. A*, 1996, **109**, 147–154.
- 51 D. Suzuki and H. Kawaguchi, *Colloid Polym. Sci.*, 2006, **284**, 1443–1451.
- 52 Q. Gao, C. Wang, H. Liu, Y. Chen and Z. Tong, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 75–77.
- 53 I. Csetneki, G. Filipcsei and M. Zrínyi, *Macromolecule.*, 2006, **39**, 1939–1942.
- 54 B. Luo, X. J. Song, F. Zhang, A. Xia, W. L. Yang, J. H. Hu and C. C. Wang, *Langmuir*, 2010, **26**, 1674–1679.
- 55 B. S. Kim, J. M. Qiu, J. P. Wang and T. A. Taton, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1987–1991.
- 56 G. Xie, Q. Zhang, Z. Luo, M. Wu and T. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87**, 1733–1738.
- 57 S. Gu, J. Onishi, Y. Kobayashi, D. Nagao and M. Konno, *J. Colloid Interface*

- Sci.*, 2005, **289**, 419–426.
- 58 Z. L. Liu, X. B. Yang, K. L. Yao, G. H. Du and Z. S. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **302**, 529–535.
- 59 W. Zheng, F. Gao and H. Gu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **288**, 403–410.
- 60 I. Csetneki, M. K. Faix, A. Szilágyi, A. L. Kovács, Z. Németh and M. Zrinyi, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2004, **42**, 4802–4808.
- 61 Y. Deng, L. Wang, W. Yang, S. Fu and A. Elaïssari, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **257**, 69–78.
- 62 H. A. Oktem, G. Bayramoglu, V. C. Ozalp and M. Y. Arica, *Biotechnol. Prog.*, 2007, **23**, 146–154.
- 63 G. Bayramoğlu, S. Kiralp, M. Yilmaz, L. Toppare and M. Y. Arica, *Biochem. Eng. J.*, 2008, **38**, 180–188.
- 64 G. Bayramoğlu and M. Y. Arica, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **144**, 449–457.
- 65 Y. G. Zhao, H. Y. Shen, S. D. Pan and M. Q. Hu, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **182**, 295–302.
- 66 M. L. Pu, W. Jiang and Y. Q. Shen, *Adv. Mater. Res.*, 2014, **936**, 734–739.
- 67 A. A. Atia, A. M. Donia and H. A. Awed, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **155**, 100–108.
- 68 M. Lu, S. Bai, K. Yang and Y. Sun, *China Particuology*, 2007, **5**, 180–185.
- 69 K. Z. Al-wakeel, A. A. Atia and A. M. Donia, *Hydrometallurgy*, 2009, **97**, 21–28.
- 70 I. Aydin, F. Aydin and C. Hamamci, *Fuel*, 2012, **95**, 481–485.
- 71 B. Momcilović, *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, 1999, **50**, 289–297.
- 72 M. M. El-Moselhy, A. K. Sengupta and R. Smith, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **185**, 442–446.
- 73 C. Namasivayam and D. Sangeetha, *Bioresour. Technol.*, 2006, **97**, 1194–1200.
- 74 B. M. Ekmešćić, D. D. Maksin, J. P. Marković, Z. M. Vuković, R. V. Hercigonja, A. B. Nastasović and A. E. Onjia, *Arab. J. Chem.*, 2015, doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.010.
- 75 B. C. Bostick, S. Fendorf and G. R. Helz, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 285–291.
- 76 D. Malinovsky, I. Rodushkin, D. C. Baxter, J. Ingri and B. Öhlander, *Int. J. Mass*

- Spectrom.*, 2005, **245**, 94–107.
- 77 R. Navarro, J. Guzmán, I. Saucedo, J. Revilla and E. Guibal, *Macromol. Biosci.*, 2003, **3**, 552–561.
- 78 Y. H. Huang, C. Tang and H. Zeng, *Chem. Eng. J.*, 2012, **200–202**, 257–263.
- 79 A. Moret and J. Rubio, *Miner. Eng.*, 2003, **16**, 715–722.
- 80 C. H. Wu, S. L. Lo, C. F. Lin and C. Y. Kuo, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **233**, 259–264.
- 81 Y. Al-Wazzan, M. Safar and A. Mesri, *Desalination*, 2003, **155**, 141–151.
- 82 R. Mamtaz and D. H. Bache, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*, 2001, **50**, 313–324.
- 83 Y. Zhao, J. S. Taylor and S. Chellam, *J. Memb. Sci.*, 2005, **263**, 38–46.
- 84 A. Afkhami and B. E. Conway, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **251**, 248–255.
- 85 A. Afkhami, T. Madrakian and A. Amini, *Desalination*, 2009, **243**, 258–264.
- 86 S. Goldberg and H. S. Forster, *Soil Sci.*, 1998, **163**, 109–114.
- 87 P. Chassary, T. Vincent and E. Guibal, *React. Funct. Polym.*, 2004, **60**, 137–149.
- 88 W. Hsin, S. H. Lo and C. F. Lin, *Colloid. Surface. A*, 2000, **166**, 251–259.
- 89 S. Y. Seo, W. S. Choi, T. J. Yang, M. J. Kim and T. Tran, *Hydrometallurgy*, 2012, **129–130**, 145–150.
- 90 C. Xiong, C. Yao and X. Wu, *Hydrometallurgy*, 2008, **90**, 221–226.
- 91 A. A. Blokhin, A. A. Amosov, Y. V. Murashkin, S. A. Evdoshenko, M. A. Mikhailenko and N. V. Nikitin, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2005, **78**, 1411–1415.
- 92 D. Jermakowicz-Bartkowiak and B. N. Kolarz, *React. Funct. Polym.*, 2011, **71**, 95–103.
- 93 Z. Sandić, D. Marković, T. Novaković, Z. Miladinović, R. Hercigonja, S. Milutinović and A. Onjia, in *Proceedings of Chemistry 2014, - 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade, 2014, pp. 819–822.
- 94 K. C. Emregül and A. A. Aksüt, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, 2415–2433.
- 95 G. Mu, X. Li, Q. Qu and J. Zhou, *Corros. Sci.*, 2006, **48**, 445–459.
- 96 L. Zhang, X. Q. Jiang, T. C. Xu, L. J. Yang, Y. Y. Zhang and H. J. Jin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 5577–5584.
- 97 Z. Taili, Z. Xiang, M. Rongjun, H. Zhuoshu, Q. Ming and Z. Zhonghua,

- Hydrometallurgy*, 1982, **8**, 379–388.
- 98 N. I. Gerhardt, A. A. Palant and S. R. Dungan, *Hydrometallurgy*, 2000, **55**, 1–15.
- 99 A. G. Kholmogorov, O. N. Kononova, S. V. Kachin, S. N. Ilyichev, V. V. Kryuchkov, O. P. Kalyakina and G. L. Pashkov, *Hydrometallurgy*, 1999, **51**, 19–35.
- 100 V. Yatirajam, U. Ahuja and L. R. Kakkar, *Talanta*, 1975, **22**, 315–317.
- 101 Z. Lou, Z. Zhao, Y. Li, W. Shan, Y. Xiong, D. Fang, S. Yue and S. Zang, *Bioresour. Technol.*, 2013, **133**, 546–554.
- 102 Z. N. Lou, Y. X. Li, F. Q. Ren, Q. Zhang, L. Wan, Z. Q. Xing, S. L. Zang and Y. Xiong, *Rare Met.*, 2016, **35**, 502–508.
- 103 Z. Lou, L. Wan, C. Guo, S. Zhang, W. Shan and Y. Xiong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 1333–1341.
- 104 Y. Li, Q. Wang, Q. Li, Z. Zhang, L. Zhang and X. Liu, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2015, **55**, 126–132.
- 105 M. Jia, H. Cui, W. Jin, L. Zhu, Y. Liu and J. Chen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2013, **88**, 437–443.
- 106 W. Shan, Y. Shu, H. Chen, D. Zhang, W. Wang, H. Ru and Y. Xiong, *Hydrometallurgy*, 2016, **165**, 251–260.
- 107 Y. Li, L. Yang, X. Liu, N. Li, L. Zhang, Q. Li, Y. Yang, Y. Duan and F. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 2015, **50**, 5960–5969.
- 108 A. H. Berger and A. S. Bhowan, *Energy Procedia*, 2011, **4**, 562–567.
- 109 D. C. Emeniru, O. D. Onukwuli, P. DouyeWodu and B. I. Okoro, *Int. J. Eng. Appl. Sci.*, 2015, **2**, 17–25.
- 110 A. K. Bhattacharya, T. K. Naiya, S. N. Mandal and S. K. Das, *Chem. Eng. J.*, 2008, **137**, 529–541.
- 111 G. Annadurai, L. Y. Ling and J. F. Lee, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **152**, 337–346.
- 112 D. Kumar Singh, V. Kumar, V. Kumar Singh and S. H. Hasan, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 56684–56697.
- 113 V. Vadivelan and K. Vasanth Kumar, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **286**, 90–100.
- 114 S. Nethaji, A. Sivasamy and A. B. Mandal, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2013, **10**, 231–242.

- 
- 115 W. T. Tsai, C. W. Lai and K. J. Hsien, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **263**, 29–34.
- 116 N. Samadi, R. Hasanzadeh and M. Rasad, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, doi: 10.1002/APP.41642.
- 117 A. M. El-Kamash, A. A. Zaki and M. A. El Geleel, *J. Hazard. Mater.*, 2005, **127**, 211–220.
- 118 A. E. Ofomaja, *Ind. Crops Prod.*, 2011, **33**, 418–428.
- 119 A. Kara, E. Demirbel, N. Tekin, B. Osman and N. Beşirli, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **286**, 612–623.
- 120 Z. Sandić, M. Žunić, D. Maksin, A. Milutinović-Nikolić, A. Popović, D. Jovanović and A. Nastasović, *Hem. Ind.*, 2014, **68**, 685–699.
- 121 F. C. Wu, R. L. Tseng and R. S. Juang, *Chem. Eng. J.*, 2009, **153**, 1–8.
- 122 A. S. Özcan and A. Özcan, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **276**, 39–46.
- 123 X. J. Hu, J. S. Wang, Y. G. Liu, X. Li, G. M. Zeng, Z. L. Bao, X. X. Zeng, A. W. Chen and F. Long, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **185**, 306–314.
- 124 P. Senthil Kumar, C. Senthamarai and A. Durgadevi, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 2014, **33**, 28–37.
- 125 B. F. Şenkal and E. Yavuz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**, 348–352.
- 126 B. M. Marković, D. Lj. Janković, A. A. Vukadinović, D. V. Randelović, D. D. Maksin, V. V. Spasojević and A. B. Nastasović, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 21412–21421.
- 127 B. H. Hameed, I. A. W. Tan and A. L. Ahmad, *Chem. Eng. J.*, 2008, **144**, 235–244.
- 128 H. Chen, G. Dai, J. Zhao, A. Zhong, J. Wu and H. Yan, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**, 228–236.
- 129 J. Huang, Y. Cao, X. Zhang, Y. Li, J. Guo, S. Wei, X. Peng, T. D. Shen and Z. Guo, *AIP Adv.*, 2015, doi: 10.1063/1.4932381.
- 130 S. Marinović, Z. Vuković, A. Nastasović, A. Milutinović-Nikolić and D. Jovanović, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **128**, 291–297.
- 131 S. M. Jovanovic, A. Nastasović, N. N. Jovanovic and K. Jeremic, *Mater. Sci. Forum*, 1996, **214**, 155–162.
- 132 A. Nastasović, Z. Sandić, L. Suručić, D. Maksin, D. Jakovljević and A. Onjia, *J.*

- Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 153–159.
- 133 A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević and T. Novaković, *React. Funct. Polym.*, 2004, **58**, 139–147.
- 134 Z. P. Sandić, A. B. Nastasović, N. P. Jović-Jovičić, A. D. Milutinović-Nikolić and D. M. Jovanović, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **121**, 234–242.
- 135 D. D. Maksin, R. V. Hercigonja, M. Ž. Lazarević, M. J. Žunić and A. B. Nastasovic, *Polym. Bull.*, 2012, **68**, 507–528.
- 136 D. Horák, J. Labský, J. Pilař, M. Bleha, Z. Pelzbauer and F. Švec, *Polymer*, 1993, **34**, 3481–3489.
- 137 B. F. Šenkalić and N. Bičak, *React. Funct. Polym.*, 2001, **49**, 151–157.
- 138 B. M. Marković, Z. M. Vuković, V. V. Spasojević, V. B. Kusigerski, V. B. Pavlović, A. E. Onjia and A. B. Nastasović, *J. Alloys Compd.*, 2017, **705**, 38–50.
- 139 N. Tudorachi, A. P. Chiriac and F. Mustata, *Compos. Part B Eng.*, 2015, **72**, 150–159.
- 140 S. J. Iyengar, M. Joy, C. K. Ghosh, S. Dey, R. K. Kotnala and S. Ghosh, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 64919–64929.
- 141 H. Zhou, T. Wang and Y. Y. Duan, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **688**, 69–75.
- 142 H. Li, Z. Fu, L. Yang, C. Yan, L. Chen, J. Huang and Y. N. Liu, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 26616–26624.
- 143 S. P. Kuang, Z. Z. Wang, J. Liu and Z. C. Wu, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **260**, 210–219.
- 144 T. S. Anirudhan and S. R. Rejeena, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, **119**, 82–93.
- 145 A. Mahdieh, A. R. Mahdavian and H. Salehi-Mobarakeh, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, **426**, 230–238.
- 146 P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia, United States., 1997.
- 147 D. Kim, D. Y. Lee, K. Lee and S. Choe, *Macromol. Res.*, 2009, **17**, 250–258.
- 148 A. Pourjavadi and A. Abedin-Moghanaki, *React. Funct. Polym.*, 2016, **105**, 95–102.
- 149 Y. Tai, L. Wang, J. Gao, W. A. Amer, W. Ding and H. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **360**, 731–738.
- 150 O. Bezdorozhev, T. Kolodiaznyi and O. Vasylykiv, *J. Magn. Magn. Mater.*,

- 2017, **428**, 406–411.
- 151 C. Ren, X. Ding, H. Fu, C. Meng, W. Li and H. Yang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 72479–72486.
- 152 M. A. Ghasemzadeh, B. Molaei, M. H. Abdollahi-Basir and F. Zamani, *Acta Chim. Slov.*, 2017, **64**, 73–82.
- 153 X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang and H. Liu, *Chem. Eng. J.*, 2014, **241**, 175–183.
- 154 S. Si, C. Li, X. Wang, D. Yu, Q. Peng and Y. Li, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 391–393.
- 155 B. Paredes, S. González, M. Rendueles, M. A. Villa-García and M. Díaz, *Acta Mater.*, 2003, **51**, 6189–6198.
- 156 M. Maciejewska, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **126**, 1777–1785.
- 157 B. Podkościelna, A. Bartnicki and B. Gawdzik, *Express Polym. Lett.*, 2012, **6**, 759–771.
- 158 K. Chrissafis and D. Bikiaris, *Thermochim. Acta*, 2011, **523**, 1–24.
- 159 P. Vijayanand, S. Kato, S. Satokawa, M. Kishimoto and T. Kojima, *React. Funct. Polym.*, 2009, **69**, 333–340.
- 160 A. Kale, S. Kale, P. Yadav, H. Gholap, R. Pasricha, J. P. Jog, B. Lefez, B. Hannover, P. Shastry and S. Ogale, *Nanotechnology*, 2011, doi:10.1088/0957-4484/22/22/225101.
- 161 Y. S. Ho, *Bioresour. Technol.*, 2005, **96**, 1292–1296.
- 162 A. Afkhami, M. Saber-Tehrani and H. Bagheri, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **181**, 836–844.
- 163 A. F. Ngomsik, A. Bee, J. M. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil and G. Cote, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **166**, 1043–1049.
- 164 A. Heidari, H. Younesi and Z. Mehraban, *Chem. Eng. J.*, 2009, **153**, 70–79.
- 165 I. J. Idan, L. C. Abdullah, T. S. Y. Choong and S. N. A. B. M. Jamil, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2018, **36**, 694–712.
- 166 L. J. Yu, S. S. Shukla, K. L. Dorris, A. Shukla and J. L. Margrave, *J. Hazard. Mater.*, 2003, **100**, 53–63.
- 167 A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily and O. Abdelwahab, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **165**, 100–110.



- 168 J. J. Chen, A. L. Ahmad and B. S. Ooi, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, **1**, 339–348.
- 169 S. Liang, X. Guo, N. Feng and Q. Tian, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **174**, 756–762.
- 170 B. Meroufel, O. Benali, M. Benyahia, Y. Benmoussa and M. A. Zenasni, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2013, **4**, 482–491.
- 171 A. K. Meena, G. K. Mishra, P. K. Rai, C. Rajagopal and P. N. Nagar, *J. Hazard. Mater.*, 2005, **122**, 161–170.
- 172 Y. S. Ho and G. McKay, *Water Res.*, 1999, **33**, 578–584.
- 173 M. M. Areco and M. Dos Santos Afonso, *Colloids Surfaces B*, 2010, **81**, 620–628.
- 174 V. J. Inglezakis, M. M. Loizidou and H. P. Grigoropoulou, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **275**, 570–576.
- 175 A. W. M. Ip, J. P. Barford and G. McKay, *Chem. Eng. J.*, 2010, **157**, 434–442.
- 176 M. Stachowicz, T. Hiemstra and W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **320**, 400–414.
- 177 P. R. Grossl, M. Eick, D. L. Sparks, S. Goldberg and C. C. Ainsworth, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 321–326.
- 178 Q. Sun and L. Yang, *Water Res.*, 2003, **37**, 1535–1544.
- 179 D. Kumar and J. P. Gaur, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 633–640.
- 180 V. Ochie Arief, K. Trilestari, J. Sunarsa, N. Indraswati and S. Ismadji, *CLEAN – Soil, Air, Water*, 2008, **36**, 937–962.
- 181 T. S. Anirudhan and M. Ramachandran, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 6175–6184.
- 182 G. Crini and P. M. Badot, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 399–447.
- 183 Y. Zheng and A. Wang, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 671–677.
- 184 M. Ernst, A. Bismarck, J. Springer and M. Jekel, *J. Memb. Sci.*, 2000, **165**, 251–259.
- 185 Y. Zhou, L. Zhang, S. Fu, L. Zheng and H. Zhan, *BioResources*, 2012, **7**, 2752–2765.
- 186 K. Golcuk, A. Altun and M. Kumru, *Spectrochim. Acta A*, 2003, **59**, 1841–1847.
- 187 L. Jin and R. Bai, *Langmuir*, 2002, **18**, 9765–9770.
- 188 N. AlHokbany and I. AlJammaz, *Open J. Inorg. Chem.*, 2011, **01**, 23–32.

- 
- 189 E. Guibal, C. Milot, O. Eterradosi, C. Gauffier and A. Domard, *Int. J. Biol. Macromol.*, 1999, **24**, 49–59.
- 190 S. Wu, R. B. Ladani, J. Zhang, A. J. Kinloch, Z. Zhao, J. Ma, X. Zhang, A. P. Mouritz, K. Ghorbani and C. H. Wang, *Polymer.*, 2015, **68**, 25–34.
- 191 K. Zhang, Y. Deng, Y. Yang, Y. Liao, B. Wang, B. Gong and W. Yang, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 13509–13516.
- 192 S. Bhuvaneswari, P. M. Pratheeksha, S. Anandan, D. Rangappa, R. Gopalan and T. N. Rao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 5284–5294.
- 193 A. B. Nastasović, B. M. Ekmešćić, Z. P. Sandić, D. V. Randelović, M. Mozetič, A. Vesel and A. E. Onjia, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **385**, 605–615.
- 194 B. P. Payne, M. C. Biesinger and N. S. McIntyre, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 2009, **175**, 55–65.
- 195 C. Wu and J. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 41314–41322.
- 196 M. K. Hassan, T. A. Elkhooly and F. M. Reicha, *Egypt. J. Phys.*, 2017, **45**, 29–38.
- 197 M. Rouhani, Y. L. Foo, J. Hobley, J. Pan, G. S. Subramanian, X. Yu, A. Rusydi and S. Gorelik, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **273**, 150–158.
- 198 J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts and N. Fairley, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **326**, 151–161.
- 199 K. M. Babu and M. R. Mucalo, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**, 1755–1757.
- 200 J. Okal, W. Tylus and L. Kępiński, *J. Catal.*, 2004, **225**, 498–509.

## **7. BIOGRAFIJA AUTORA**

Bojana M. Marković (rođena Ekmešćić), dipl. inž. tehnologije, rođena je 13. avgusta 1986. godine u Užicu, Republika Srbija. Osnovnu školu "Rajak Pavićević" u Bajinoj Bašti završila je sa odličnim uspehom, kao i "Medicinsku školu" u Užicu, smer Farmaceutski tehničar. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo, upisala je školske 2005/2006. godine. Diplomski rad na temu „Sinteza i karakterizacija hidrogelova na bazi akrilne kiseline i želatina“ radila je na Katedri za organsku hemijsku tehnologiju TMF-a pod rukovodstvom prof. dr Meline Kalagasidis Krušić. Diplomirala je na TMF-u u septembru 2010. godine, sa prosečnom ocenom 8,41 tokom studija i ocenom 10 na diplomskom radu. Školske 2011/2012. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija.

Od decembra 2011. godine zaposlena je u NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (NU IHTM), Institut od nacionalnog značaja, Centar za hemiju, Grupa za polimere. Trenutno je u zvanju istraživač saradnik i angažovana je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom: "Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja" (evidencioni broj projekta: III43009).

**Prilog 1.**

**Izjava o autorstvu**

Potpisana Bojana M. Marković

broj indeksa 4057/2011

**Izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom:

**“Sinteza, karakterizacija i primene makroporoznih nanokompozita glicidil-metakrilata i magnetita“**

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

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Prilog 2.**

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora: Bojana M. Marković

Broj indeksa 4057/2011

Studijski program Hemija

Naslov rada „Sinteza, karakterizacija i primene makroporoznih nanokompozita glicidil-metakrilata i magnetita“

Mentori dr Enis Džunuzović i dr Aleksandra Nastasović

Potpisana Bojana M. Marković

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja 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 doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Prilog 3.**

**Izjava o korišćenju**

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

**„Sinteza, karakterizacija i primene makroporoznih nanokompozita glicidil-  
metakrilata i magnetita“**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

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

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

**Potpis doktoranda**

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 prerade. 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 prerade. 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.