

**UNIVERZITET U BEOGRADU**  
**TEHNOLOŠKO - METALURŠKI FAKULTET**

**Zoran Ž. Sekulić**

**PREDVIĐANJE SEPARACIONIH KARAKTERISTIKA  
KOMPLEKSIRAJUĆE-MIKROFILTRACIONOG PROCESA  
PRIMENOM VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA**

**Doktorska disertacija**

**Beograd, 2021.**

**UNIVERSITY OF BELGRADE**  
**FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

**Zoran Ž. Sekulić**

**PREDICTION OF SEPARATION CHARACTERISTICS OF  
COMPLEXING - MICROFILTRATION PROCESS  
USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS**

**Doctoral Dissertation**

**Belgrade, 2021**

## MENTOR

---

Dr Katarina Trivunac, docent  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

## Članovi komisije

---

Dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

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

---

Dr Vladimir Pavićević, docent  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Tijana Urošević, docent  
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

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

*Ocu i Majci*

*„Život je ono što ti se desi dok planiraš“*

# Zahvalnica

*Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.*

*Pre svega, želim da se zahvalim mentoru, **prof. dr Katarini Trivunac** na trudu, izdvojenom vremenu, idejama, savetima, angažovanju i podršci tokom izrade ove disertacije. Njeno strpljenje i entuzijizam su me motivisali tokom svih ovih godina.*

*Zahvaljujem se **prof. dr Aleksandri Perić-Grujić** i **prof. dr Antoniju Onjii** sa Katedre za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na saradnji, sugestijama i podršci.*

*Zahvaljujem se **prof. dr Vladimiru Pavićeviću** sa Katedre za inženjerstvo zaštite životne sredine Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na svim savetima, dobroj saradnji, sugestijama i podršci.*

*Zahvaljujem se **prof. dr Tijani Urošević** sa Poljoprivrednog fakulteta na korisnim sugestijama.*

*Posebnu zahvalnost dugujem **dr Davoru Antanasijeviću**, naučnom saradniku koji me je upoznao sa oblašću veštačkih neuronskih mreža i svojim stručnim savetima pomogao u boljem razumevanju istih.*

*Zahvaljujem svim kolegama sa Katedre za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu koji su mi pomagali u realizaciji eksperimentalnog dela disertacije.*

*Zahvaljujem se **rukovodstvu Gradskog zavoda za javno zdravlje Beograd** koji su mi pružili punu finansijsku podršku kao i mogućnost za odsustvovanje sa posla radi realizacije ove disertacije.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, majci Jovanki i ocu Živku na ogromnom strpljenju, savetima, podršci, veri i neizmernoj ljubavi. Hvala bratu Nikoli sa porodicom, koji je uvek tu kada mi zatreba.*

*I na kraju, hvala mojoj porodici, supruzi Sanji, i deci Filipu i Lani, na strpljenju, ljubavi i inspiraciji kao i na razumevanju tokom svih dana i noći kada sam bio isključivo okupiran izradom disertacije.*

# PREDVIĐANJE SEPARACIONIH KARAKTERISTIKA KOMPLEKSIRAJUĆE-MIKROFILTRACIONOG PROCESA PRIMENOM VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA

## REZIME

Zagađenost životne sredine, pre svega vode, teškim metalima predstavlja ekološki problem širom sveta. Povećana koncentracija teških metala u komunalnim i industrijskim otpadnim vodama predstavlja ozbiljnu pretnju s obzirom da se metali ne mogu razgraditi u prirodi i da neki mogu imati toksične efekte na biljke i životinje kao i na čoveka. Da bi se njihova koncentracija smanjila na adekvatan nivo definisan zakonskom regulativom, neophodno je primeniti metode prečišćavanja pre ispuštanja u recipijente. Membranski procesi se sve više koriste u oblasti zaštite životne sredine kao i za pripremu i preradu vode za potrebe prehrambene i farmaceutske industrije, petrohemijske i dr. Glavne prednosti ovih procesa su mala energetska potrošnja, velika efikasnost, pouzdanost i mala količina otpada.

Kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces je hibridna membranska separaciona metoda koja se primenjuje za uklanjanje jona teških metala iz vode. Zasnovana je na konceptu da se mali joni metala, koji bi prolazili kroz pore mikrofiltracione membrane, ukрупne kompleksiranjem/vezivanjem sa makromolekulima. Na ovaj način nastale čestice postaju veće od pora na membrani i bivaju zadržane na površini i na taj način uklonjene iz vode. Da bi ovaj proces bio primenljiv u praksi potrebno je ostvariti visok fluks i protok prečišćene vode i visok koeficijent zadržavanja jona metala. Stoga bi mogućnost predviđanja separacionih karakteristika u sistemu bila od izuzetnog značaja za primenu kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa.

Za predviđanje vrednosti fluksa razvijeni su određeni matematički modeli kao što su model procesa kontrolisanog pritiskom, model teorije gela, model osmotskog pritiska, model otpora. Ipak, nijedan od ovih modela nije zadovoljavajući i ne može opisati sve oblasti u kojima se odvija proces. Uspešnost kompleksiranja kao i sprečavanje pada fluksa zavisi od uslova procesa i različitih radnih parametara. Međusobne veze u sistemu jon metala – makromolekul – membrana su nelinearne i nedovoljno definisane.

Veštačke neuronske mreže privlače sve više pažnje kada matematički linearni modeli nisu primenljivi, jer se mogu koristiti ulazni podaci sa nelinearnim odnosima umesto fizički zavisnih odnosa ulaznih vrednosti. Glavni cilj ove disertacije bio je razvoj i optimizacija modela primenom veštačkih neuronskih mreža za predviđanje separacionih karakteristika kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa uklanjanja teških metala iz vode. Istraživanja u okviru ove disertacije bila su podeljena u dva segmenta.

U prvom delu, eksperimentalno su ispitani parametri koji mogu uticati na koeficijent zadržavanja i fluks permeata kao što su radni pritisak, pH vrednost rastvora, početna koncentracija jona teških metala, koncentracija agensa za kompleksiranje i prisustvo jedinjenja na bazi aminokiselina kao koliganda. Utvrđeno je da najveći uticaj na proces imaju pritisak, pH vrednost i koncentracija kompleksirajućeg agensa.

U drugom delu istraživanja dobijeni eksperimentalni rezultati su iskorišćeni za razvoj modela veštačkih neuronskih mreža za predviđanje koeficijenta zadržavanja i fluksa permeata. Modelovanje je vršeno u dve faze: prognoziranje fluksa i prognoziranje koeficijenta zadržavanja. Kod prognoziranja fluksa eksperimentalni podaci su razdvojeni u dva seta. Prvi, veći set, korišćen je za treniranje tj. učenje, a drugi set za validaciju uspešnosti predviđanja. Tokom postupka učenja ispitivane su različite karakteristike modela koje bi doprinele manjim greškama predviđanja. Izvršen je izbor arhitekture veštačke mreže i zbog relativno malog seta ulaznih veličina je za modelovanje odabran model sa polinomialnom arhitekturom, grupna metoda upravljanja podacima (GMDH). Poređenjem performansi odabranog ANN modela sa modelom višestruke linearne regresije (MLR) pokazano je da je GMDH uspešan u prognoziranju fluksa sa vrednošću srednje relativne greške od samo 11%. Kod prognoziranja koeficijenta zadržavanja s obzirom na veći broj podataka izabrani modeli za prognoziranje su Neuronska mreža sa propagacijom greške unazad (BPNN) i Neuronska mreža sa opštom regresijom (GRNN). Radi potreba modelovanja pripremljene su ulazne kombinacije promenljivih koje utiču na izlaznu veličinu tako da svaka kombinacija bude jedinstvena. Nakon analize pojedinačnog faktora ujednačavanja (ISF) svih ulaznih veličina odlučeno je da za dalje analiziranje bude izabrano devet ulaznih veličina. Primenjena su dva pristupa slaganja ulaznih kombinacija. U prvom su svi podaci za tri različita metala iskorišćeni za modelovanje, pri čemu je od podataka nasumičnim odabirom bilo odvojeno 10 % podataka za internu validaciju i 10 % nasumičnih podataka za proveru uspešnosti prognoziranja (procesni pristup). U drugom su podaci podeljeni u tri grupe, prema metalu (inter-/ekstrapolacioni pristup) i za predviđanje koeficijenta zadržavanja jednog metala korišćeni su podaci druga dva metala, što ukupno čini tri moguće kombinacije (Zn, Cd+Pb; Cd, Zn+Pb i Pb, Zn+Cd). Kao i kod prethodnog pristupa i u ovom je model validiran interno sa 10 % nasumičnih podataka dok je provera uspešnosti rađena upravo sa podacima posmatranog metala. Za oba pristupa, BPNN model daje značajno preciznije rezultate predviđanja u odnosu na GRNN model. Takođe, veću preciznost BPNN model je prikazao pri korišćenju svih podataka (procesni pristup). Kada su u sistem dodate aminokiseline/ dipeptid/ protein kao koligand razmatran je međusobni uticaj između agenasa za kompleksiranje. BPNN model i dalje prikazuje bolje rezultate predviđanja u odnosu na GRNN model.

Dobijeni rezultati u ovoj disertaciji pokazali su da je uvođenjem aminokiselina u sistem moguće povećati selektivnost vezivanja jona metala i da je primenom neuronskih mreža moguće dobiti bolje rezultate u poređenju sa konvencionalnim modelima modelovanja. Predviđanjem separacionih karakteristika u sistemu moguće je smanjiti broj eksperimenata i dobiti dobru bazu za komercijalnu primenu kompleksirajuće-mikrofiltracionih procesa u oblasti prečišćavanja otpadne vode.

Ključne reči: veštačke neuronske mreže, mikrofiltracija, prečišćavanje vode, predviđanje, uklanjanje teških metala

Naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

# PREDICTION OF SEPARATION CHARACTERISTICS OF COMPLEXING - MICROFILTRATION PROCESS USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

## ABSTRACT

Environmental pollution, primarily water, with heavy metals is an environmental problem around the world. The increased concentration of heavy metals in municipal and industrial wastewater represent a serious threat as metals cannot be degraded in nature and some can have toxic effects on plants and animals as well as humans. In order to reduce their concentration to an adequate level defined by legislation, it is necessary to apply purification methods before discharge into recipients. Membrane processes are increasingly used in the field of environmental protection as well as for the preparation and processing of water for the food and pharmaceutical industry, petrochemistry, etc. The main advantages of these processes are low energy consumption, high efficiency, reliability and small amount of waste.

The complexing-microfiltration process is a hybrid membrane separation method used to remove heavy metal ions from water. It is based on the concept that small metal ions, which would pass through the pores of the microfiltration membrane, are enlarged by complexation / binding with macromolecules. The particles formed in this way become larger than the pores on the membrane and are retained on the surface and thus removed from the water. In order for this process to be applicable in practice, it is necessary to achieve a high flux and flow of purified water and a high retention coefficient of metal ions. Therefore, the ability to predict the separation characteristics in the system would be extremely important for the application of the complexing-microfiltration process.

To predict the flux value, certain mathematical models have been developed, such as the model of the process controlled by pressure, the model of gel theory, the model of osmotic pressure, the model of resistance. However, none of these models is satisfactory and cannot describe all the areas in which the process takes place. The success of complexation as well as the prevention of flux drop depends on the process conditions and various operating parameters. The interactions in the ion metal - macromolecule - membrane system are nonlinear and insufficiently defined.

Artificial neural network (ANN) models are attracting increasing attention for use in situations where mathematical linear models are not applicable because they may have nonlinear relationships between variables instead of physical relationships of input values. The main goal of this dissertation was to develop and optimize a model of an artificial neural network to predict the separation characteristics of the complexing-microfiltration process of removing heavy metals from water. The research within this dissertation was divided into two segments.

In the first part, parameters that may affect the retention coefficient and permeate flux such as working pressure, pH value of the solution, initial concentration of heavy metal ions, concentration of complexing agents and the presence of compounds based on amino acid



as coligand. The greatest influence on the process was found to have the pressure, pH value and concentration of the complexing agent.

In the second part of the research, the obtained experimental results were used to develop ANN models for predicting the retention coefficient and permeate flux. The modeling was performed in two phases: flux prediction and retention coefficient prediction.

When predicting flux, the experimental data were divided into two sets. The first, larger set, was used for training/learning and another set for validation of prediction performance. During the model learning process, different characteristics of the model that would contribute to smaller prediction errors were examined. The architecture of the artificial network was chosen and due to the relatively small set of input sizes, a model with a polynomial Group method data handling (GMDH) architecture was chosen for modeling. Comparing the performance of the selected ANN model with the multiple linear regression (MLR) model showed that GMDH was successful in predicting flux with a mean absolute percentage error value of only 11%.

When predicting the retention coefficient with regard to a larger number of data, the selected models were Back propagation neural network (BPNN) and General regression neural network (GRNN). For modeling purposes, input combinations of variables that affect the output value were prepared so that each combination is unique. After individual smoothing factor (ISF) analysis of all input variables, it was decided to select nine input variables for further analysis. Two approaches to organizing input combinations were applied. In the first, all data for three different metals were used for modeling (process approach). In the second, the data were divided into three groups, according to metal (inter-/extrapolation approach) and data for the other two metals were used to predict the retention coefficient of one metal. For both approaches, the BPNN model gives significantly more accurate prediction results compared to the GRNN model. Also, the BPNN model showed greater accuracy when using all data (process approach).

When amino acids/dipeptide/protein were added to the system as a colligand, the interaction between complexing agents was considered. The BPNN model still shows better prediction results compared to the GRNN model.

The obtained results in this dissertation showed the introduction of amino acids into the system can increase the selectivity of metal ion binding and by applying neural networks it is possible to obtain better results compared to conventional modeling models.

By predicting the separation characteristics in the system, it is possible to reduce the number of experiments and obtain a good basis for the commercial application of complexing-microfiltration processes in the field of wastewater treatment.

Keywords: artificial neural networks, microfiltration, water treatment, prediction, heavy metals removal

Scientific field: Environmental engineering

Field of Academic Expertise: Environmental engineering

## Lista skraćenica i simbola

AAS - Atomska apsorpciona spektroskopija

ANN - Veštačke neuronske mreže (*eng.* Artificial Neural Networks)

BP - Algoritam za propagaciju greške unazad (*eng.* Backpropagation algoritam)

BPNN - Neuronska mreža sa propagacijom greške unazad (*eng.* Backpropagation neural network)

DEAE - Dietilaminoetil celuloza

ED - Elektrodijaliza

FA1.25 - Procenat približno tačnih rezultata modela u odnosu na posmatrane vrednosti

GMDH - Grupna metoda upravljanja podacima (*eng.* Group method data handling)

GRNN - Neuronska mreža sa opštom regresijom (*eng.* General regression neural network)

ISF - Pojedinačni faktor ujednačavanja (*eng.* Individual smoothing factor)

J - Fluks

MAE - Srednja apsolutna greška (*eng.* The Mean Absolute Error)

MAPE - Srednja relativna greška (*eng.* The Mean Absolute Percentage Error)

MF - Mikrofiltracija

MLR - Višestruka linearna regresija (*eng.* Multiple linear regression)

NaKMC - Natrijum-karboksimetil celuloza

PNN - Probabilistička neuronska mreža (*eng.* Probabilistic Neural Networks)

R - Koeficijent zadržavanja

$r^2$  - Koeficijent linearne korelacije

RSR - RMSE - Greška korena srednjeg kvadrata (*eng.* Root Mean Squared Error)

RO - Reversna osmoza

UF - Ultrafiltracija

## Spisak slika

- Slika 2.1. Voda u prirodi a) čista voda, b) zagađena voda
- Slika 2.2. Primena membranskih filtracionih procesa [50]
- Slika 2.3. Prikaz mikrofiltracije sa transferzalnim i ukrštenim tokom [49]
- Slika 2.4. Šema kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa [73]
- Slika 2.5. Strukturna formula a) cisteina i b) cistina [94]
- Slika 2.6. Strukturna formula a) triptofana i b) histidina [94]
- Slika 2.7. Strukturna formula glicil-glicina [94]
- Slika 2.8. Strukturna formula albumina [94]
- Slika 2.9. Strukturna formula cviter jona [94]
- Slika 2.10. Ravnoteža cviter jona, katjona i anjona u vodenom rastvoru [48]
- Slika 2.11. Mehanizam vezivanja aminokiseline i metala [95]
- Slika 2.12. Korelacije radnih parametara filtracionog procesa i fluksa [102]
- Slika 2.13. Grafička interpretacija izgleda međusobne povezanosti neurona [119]
- Slika 2.14. Struktura biološkog neurona [120]
- Slika 2.15. Šematski prikaz osnovnih elemenata veštačkog neurona
- Slika 2.16. Šematski prikaz struktura neuronskih mreža na primeru:
- a) dvoslojne mreže (perceptron),
  - b) troslojne mreže (sa jednim skrivenim slojem) i
  - c) višeslojne mreže (mreže sa više skrivenih slojeva) [125]
- Slika 2.17. Klasifikacija neuronskih mreža [122, 123]
- Slika 3.1. Osnovni delovi mikrofiltracione ćelije
- Slika 3.2. Šematski prikaz toka eksperimenata
- Slika 3.3. Šematski prikaz toka predviđanja korišćenjem veštačkih neuronskih mreža
- Slika 4.1.1. Uticaj pritiska na fluks rastvora za ispitivane metale ( $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ;  
 $C_{KA}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ )
- Slika 4.1.2. Uticaj pH i koncentracije metala na fluks ( $C_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $P=300 \text{ kPa}$ )
- Slika 4.1.3. Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa DAEA i pH vrednosti ( $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $p=300 \text{ kPa}$ )
- Slika 4.1.4. Tipična arhitektura GMDH neuronske mreže
- Slika 4.1.5. Uporedni prikaz predviđene i eksperimentalne vrednosti fluksa sa  $\pm 20\%$  varijacije u odnosu na ravnotežnu liniju
- Slika 4.1.6. Značaj doprinosa parametra
- Slika 4.2.1. Uticaj pritiska na koeficijent zadržavanja u kombinaciji sa različitim kompleksirajućim agensom DEAE i NaKMC ( $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{KA}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $pH=9,0$ )
- Slika 4.2.2. Uticaj pH vrednosti ulaznog rastvora na koeficijent zadržavanja u kombinaciji sa različitim kompleksirajućim agensom DEAE i NaKMC ( $P_{(DEAE)}=300 \text{ kPa}$ ,  $P_{(NaKMC)}=100 \text{ kPa}$ ,  $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{KA}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ )
- Slika 4.2.3. Uticaj pH i koncentracije teškog metala na koeficijent zadržavanja u kombinaciji za različitim kompleksirajućim agensom DEAE i KMC ( $P_{(DEAE)}=300 \text{ kPa}$ ,  $P_{(NaKMC)}=100 \text{ kPa}$ ,  $C_{KA} = 75,0 \text{ mg/dm}^3$ )

- Slika 4.2.4. Uticaj pH i koncentracije kompleksirajućeg agensa na koeficijent zadržavanja u kombinaciji sa različitim kompleksirajućim agensom a) DEAE i b) NaKMC ( $P_{(DEAE)}=300$  kPa,  $P_{(NaKMC)}=100$  kPa,  $C_{ME}=50,0$  mg/dm<sup>3</sup>)
- Slika 4.2.5. Rezultati analize osetljivosti za BPNN model
- Slika 4.2.6. Šematska reprezentacija a) BPNN i b) GRNN modela sa odabranim ulaznim veličinama
- Slika 4.2.7 Razlika između predviđenog i eksperimentalnog koeficijenta zadržavanja tokom testiranja modela GRNN i BPNN
- Slika 4.2.8. Razlike između predviđenog i eksperimentalnog koeficijenta zadržavanja u slučaju modelovanja teškog metala a) Zn b) Pb i c) Cd
- Slika 4.3.1. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH u prisustvu kompleksirajućeg agensa i aminokiseline
- Slika 4.3.2. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od početne koncentracije metala ( $C_{KA}=75,0$  mg/dm<sup>3</sup>, pH=5)
- Slika 4.3.3. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od kompleksirajućeg agensa ( $C_{ME}=50,0$  mg/dm<sup>3</sup>, pH=5; 8)
- Slika 4.3.4. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije aminokiseline ( $C_{ME}=50,0$  mg/dm<sup>3</sup>,  $C_{KA}=75,0$  mg/dm<sup>3</sup>, pH=5; 8)
- Slika 4.3.5. Rezultati predviđanja nakon uvođenja aminokiseline sistem: uporedna analiza dva model BPNN i GRNN

## Spisak tabela

Tabela 2.1. Granične vrednosti zagađujućih materija (metala) u površinskim vodama (Uredba Sl. glasnik RS, br. 50/12)

Tabela 2.2. Poređenje različitih metoda/procesa za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [38]

Tabela 2.3. Prikaz nekih od najčešće korišćenih aktivacionih funkcija [127-133]

Tabela 2.4. Arhitekture neuronskih mreža prema toku signala [126]

Tabela 2.5. Sažetak naučnih istraživanja primene ANN u UF i MF otpadnih voda

Tabela 3.1. Odabrani kriterijumi performansi modela

Tabela 4.1.1. Statistički pregled ulaznih i izlaznih promenljivih

Tabela 4.1.2. Korelaciona analiza ulaznih veličina i izlazne veličine, J

Tabela 4.1.3. Prikaz najbolje formule proračunate GMDH modelom

Tabela 4.1.4. Rezultati predviđanja korišćenjem GMDH i MLR modela

Tabela 4.1.5. Performanse modela za trening i validaciju korišćenog modela

Tabela 4.2.1. Statistički pregled ulaznih i izlaznih veličina

Tabela 4.2.2. Korelaciona analiza ulaznih veličina i izlazne veličine, R

Tabela 4.2.3. Analiza osetljivosti (značajnosti)

Tabela 4.2.4. Rezultati predviđanja sa greškom pojedinačnog rezultata

Tabela 4.2.5. Indikatori performanse za ispitivane modele u različitim pristupima

Tabela 4.3.1. Vrednosti izoelektrične tačke za odabrane aminokiseline/dipeptid/protein

Tabela 4.3.2. Statistički podaci ulaznih podataka za model u prisustvu aminokiselina

Tabela 4.3.3. Korelaciona analiza ulaznih veličina i izlazne veličine, R

Tabela 4.3.4. Analiza osetljivosti (značajnosti) - ISF faktori

Tabela 4.3.5. Rezultati predviđanja sa greškom pojedinačnog rezultata

Tabela 4.3.6. Vrednosti rezultata performansi modela u prisustvu aminokiseline/dipeptida/proteina

Tabela P1. Prikaz parametara i rezultata eksperimentalnog rada izdvajanja teških metala iz vodenih rastvora i određivanje fluksa permeata

Tabela P2. Prikaz parametara i rezultata eksperimentalnog rada izdvajanja teških metala iz vodenih rastvora i određivanje koeficijenta zadržavanja

Tabela P3. Prikaz parametara i rezultata eksperimentalnog rada izdvajanja teških metala iz vodenih rastvora i određivanje koeficijenta zadržavanja u prisustvu aminokiseline/dipeptida/proteina

# SADRŽAJ

Rezime	I
Abstract	III
Lista simbola i skraćenica	V
Spisak slika	VI
Spisak tabela	VIII
<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO</b>	<b>5</b>
<b>2.1. VODA U PRIRODI</b>	<b>6</b>
2.1.1. KRUŽENJE VODE U PRIRODI	6
2.1.2. ZAGAĐIVANJE VODE	6
2.1.3. ZAŠTITA VODE	12
<b>2.2. MEMBRANSKI FILTRACIONI PROCESI</b>	<b>17</b>
2.2.1. MIKROFILTRACIJA	18
2.2.2. MEMBRANE	20
2.2.3. PREDNOSTI MEMBRANSKIH PROCESA	20
2.2.4. KOMPLEKSIRAJUĆE-MIKROFILTRACIONI PROCES	22
2.2.5. MODELOVANJE MIKROFILTRACIJE	30
<b>2.3. VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE (ANN)</b>	<b>34</b>
2.3.1. UVODNA RAZMATRANJA	34
2.3.2. OSNOVNI DELOVI NEURONSKE MREŽE I NJIHOV NAČIN RADA	34
2.3.3. KLASIFIKACIJE VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA	39
2.3.4. ODABRANI NAČINI SELEKCIJE ULAZNIH PROMENLJIVIH	42
<b>2.4. PRIMENA VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA U OBLASTI MIKROFILTRACIJE I ULTRAFILTRACIJE</b>	<b>43</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	<b>46</b>
<b>3.1. PLAN I OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA</b>	<b>48</b>
3.1.1. APARATURA ZA LABORATORIJSKE EKSPERIMENTE	48
3.1.2. POMOĆNA OPREMA	49
3.1.3. OPREMA ZA KARAKTERIZACIJU	49
3.1.4. HEMIKALIJE KORIŠĆENE U LABORATORIJSKIM EKSPERIMENTIMA	49
3.1.5. POSTUPAK KOMPLEKSIRAJUĆE-MIKROFILTRACIJE TEŠKIH METALA	50
<b>3.2. POSTUPAK PREDVIĐANJA PRIMENOM VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA</b>	<b>52</b>
3.2.1. PRIPREMA PODATAKA	52
3.2.2. RAZDVAJANJE PODATAKA	52
3.2.3. IZBOR ARHITEKTURE VEŠTAČKE MREŽE	53
3.2.4. IZBOR KRITERIJUMA ZAUSTAVLJANJA UČENJA	53
3.2.5. INDEKSI PERFORMANSI MODELA	55
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	<b>57</b>
<b>4.1. EKSPERIMENTALNI REZULTATI ISPITIVANJA PARAMETARA MIKROFILTRACIONOG PROCESA – ODREĐIVANJE FLUKSA</b>	<b>58</b>
4.1.1. UTICAJ PRITISKA NA FLUKS METALA	58
4.1.2. UTICAJ pH I POČETNE KONCENTRACIJE METALA NA FLUKS	59
4.1.3. UTICAJ pH I KONCENTRACIJE KOMPLEKSIRAJUĆEG AGENSA	60

4.1.4.	PRIPREMA PODATAKA ZA MODELOVANJE, PROGNOZIRANJE FLUKSA	61
4.1.5.	IZBOR ARHITEKTURE NEURONSKE MREŽE	63
4.1.6.	OBUČAVANJE VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE, GMDH MODEL	64
4.1.7.	STATISTIČKA ANALIZA USPEŠNOSTI MODELOVANJA	65
<b>4.2.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI REZULTATI ISPITIVANJA PARAMETARA MIKROFILTRACIONOG PROCESA – ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA</b>	<b>68</b>
4.2.1.	UTICAJ PRITISKA NA KOEFICIJENT ZADRŽAVANJA	68
4.2.2.	UTICAJ PH VREDNOSTI ULAZNOG RASTVORA NA KOEFICIJENT ZADRŽAVANJA	69
4.2.3.	UTICAJ PH I POČETNE KONCENTRACIJE TEŠKOG METALA NA KOEFICIJENT ZADRŽAVANJA	70
4.2.4.	UTICAJ PH I KONCENTRACIJE KOMPLEKSIRAJUĆEG AGENSA NA KOEFICIJENT ZADRŽAVANJA	71
4.2.5.	PRIPREMA PODATAKA ZA PROGNOZIRANJE KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA	73
4.2.6.	IZBOR ARHITEKTURE NEURONSKE MREŽE	77
4.2.7.	OBUČAVANJE VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE, GRNN I BPNN MODELI	78
4.2.8.	STATISTIČKA ANALIZA USPEŠNOSTI MODELOVANJA	78
<b>4.3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI REZULTATI ISPITIVANJA PARAMETARA MIKROFILTRACIONOG PROCESA – ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA U PRISUSTVU AMINOKISELINA/DIPEPTIDA/PROTEINA</b>	<b>82</b>
4.3.1.	UTICAJ PH NA KOEFICIJENT ZADRŽAVANJA	83
4.3.2.	UTICAJ KONCENTRACIJE METALA	85
4.3.3.	UTICAJ KONCENTRACIJE KOMPLEKSIRAJUĆEG AGENSA I PH	86
4.3.4.	UTICAJ KONCENTRACIJE AMINOKISELINE I PH	87
4.3.5.	PRIPREMA PODATAKA ZA PROGNOZIRANJE KOEFICIJENTA ZADRŽAVANJA	88
4.3.6.	IZBOR ARHITEKTURE NEURONSKE MREŽE	90
4.3.7.	OBUČAVANJE VEŠTAČKE NEURONSKE MREŽE, VALIDACIJA I TESTIRANJE MODELA	90
4.3.8.	STATISTIČKA ANALIZA USPEŠNOSTI MODELOVANJA	90
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>94</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA</b>	<b>99</b>
<b>7.</b>	<b>PRILOG</b>	<b>113</b>

# 1. UVOD



Industrijske otpadne vode nastaju tokom upotrebe čiste vode u tehnološkim procesima u različitim industrijskim granama. Usled zagađenja vode pri eksploataciji sirovina na rudnicima, postrojenjima za pripremu mineralnih sirovina, reciklaži, u termoelektranama na uglj, metalurškim postrojenjima i sl. nastaju otpadne vode koje pored ostalih nečistoća mogu da sadrže teške metale. Zagađenje životne sredine supstancama koje sadrže teške metale, predstavlja ozbiljnu pretnju jer neki mogu imati toksične efekte, kako na biljke i životinje, tako i na čoveka. Da bi se njihova koncentracija smanjila na adekvatan nivo, definisan zakonskom regulativom, neophodno je primeniti metode prečišćavanja pre ispuštanja u recipijente. Obzirom da se teški metali ne mogu biorazgraditi u prirodi ovo je tema koja predstavlja poseban problem. Iz ovih razloga sve više se rade istraživanja kako bi se pronašli najbolji ekonomski prihvatljivi i tehnički lako izvodljivi načini prečišćavanja otpadnih voda i smanjivanja koncentracije teških metala na prihvatljive nivoe.

Metode za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda se uglavnom zasnivaju na fizičkim, hemijskim i biološkim procesima i tehnologijama. Najznačajniji nedostaci konvencionalnih metoda prečišćavanja otpadnih voda zagađenih teškim metalima su nedovoljna selektivnost, nastajanje velikih količina otpadnog mulja, visoki operativni troškovi i različita tehnička ograničenja. Dakle, za tretman otpadnih voda mogu da se koriste različiti separacioni postupci kao što su: adsorpcija, taloženje, flokulacija ili filtracija. Među metodama za tretman otpadnih voda, izdvajaju se tehnike membranske filtracije koje odgovaraju zahtevima koncepta zelene hemije i proizvodnje. Za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda, a uz određene modifikacije mogla bi da se koristi i mikrofiltracija. Da bi se mogli izdvojiti mali joni teških metala dodaju se razni polimeri radi ukрупnjavanja. Ovako se formiraju jedinjenja koja su većih dimenzija nego što su pore na membranama i kao takva se zadržavaju na membrani.

Kako bi se predvidele separacione karakteristike koje utiču na koeficijent zadržavanja i fluks permeata, modeli veštačke neuronske mreže (ANN) privlače sve više pažnje. Sve više se ističu kao nova primarna metoda za određivanje odnosa između ulaznih i izlaznih varijabli. Kod ANN se primenjuje proces učenja putem treninga umesto klasičnog programiranja koji se koristi u modelovanju. Modelovanje na ovaj način je posebno pogodno za upotrebu u situacijama kada matematički linearni modeli nisu primenljivi jer mogu imati nelinearne veze između varijabli umesto fizičkih odnosa ulaznih vrednost. Postoji nekoliko karakterističnih ANN arhitektura među kojima su najčešće korišćene neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (BRNN) dok je opšta regresiona neuronska mreža (GRNN) posebno korisna ako je dostupan mali broj podataka.

Imajući u vidu svu ovu napred navedenu problematiku planirana su istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji. Istraživanja su urađena na sintetizovanoj otpadnoj vodi koja sadrži jone teških metala olova, cinka ili kadmijuma. Odstranjivanje navedenih jona je urađeno

kompleksiranjem i membranskom mikrofiltracijom. Eksperimentalni rezultati su bili osnova za primenu modelovanja izlaznih parametara mikrofiltracije (koeficijent zadržavanja i fluks permeata) primenom metoda veštačke neuronske mreže, sa očekivanjem da se dobiju odgovori na pitanja: da li je moguće i sa kojom uspešnošću predvideti radne parametre u procesima uklanjanja teških metala iz različitih matriksa, kao npr. industrijskih otpadnih voda.

Predmet istraživanja je bio modelovanje kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa uklanjanja teških metala iz vode i predviđanje separacionih karakteristika pomoću ANN mreža. Istraživanja su podeljena u dva dela.

Prvi deo istraživanja se odnosi na eksperimentalno određivanje koeficijenta zadržavanja jona teških metala i vrednosti fluksa u procesu kompleksirajuće-mikrofiltracije. Ispitani su različiti parametri koji mogu uticati na koeficijent zadržavanja i fluks permeata: efekti radnog pritiska ( $P$ ), različite pH vrednosti rastvora, koncentracije jona teških metala ( $C_{Me}$ ), koncentracije agensa za kompleksiranje ( $C_{KA}$ ) uz upotrebu dva različita kompleksirajuća sredstva (diethylaminoetil celuloza) (DEAE) i natrijum-karboksilmetil celuloza (NaKMC) i sa dodatkom aminokiseline/ dipeptida/ proteina kao koliganda.

U drugom delu istraživanja dobijeni eksperimentalni rezultati su iskorišćeni za razvoj ANN modela koji bi se koristio za predviđanje koeficijenta zadržavanja i fluksa permeata. Eksperimentalni podaci su razdvojeni u dva seta. Prvi, veći set, za treniranje tj. učenje i drugi set za validaciju uspešnosti predviđanja. Tokom postupka učenja modela ispitivane su različite karakteristike modela koje bi doprinele manjim greškama predviđanja. Formiranom modelu je predstavljen set poznatih ulaznih podataka a dobijeni prognozirani izlazni elementi su upoređeni sa poznatim vrednostima i evaluirane razlike.

Ciljevi istraživanja u ovoj disertaciji jesu:

- određivanje vrednosti koeficijenta zadržavanja i fluksa prečišćene vode zavisno od pritiska, temperature, pH vrednosti vodenog rastvora, koncentracije jona teških metala, koncentracije kompleksirajućeg sredstva, vrste membrane, vrste pratećeg anjona, prisustva dodatnih kompleksirajućih sredstava
- unapređenje i optimizacija kombinovane kompleksirajuće-mikrofiltracione metode za separaciju jona Pb, Zn, Cd,
- razvoj i optimizacija metode zasnovane na veštačkim neuronskim mrežama za predviđanje koeficijenta zadržavanja jona teških metala,
- razvoj i optimizacija metode zasnovane na veštačkim neuronskim mrežama za predviđanje fluksa, pada fluksa i onečišćenja membrane.

Očekuje se da rezultati pokažu selektivnost i efikasnost primene celuloze i njenih derivata i aminokiselina u kombinovanoj metodi za separaciju jona teških metala, da se razvojem modela za ispitivanja procesa koristi manji broj eksperimenata kao i da predviđanje

separacionih karakteristika bude od značaja za eksploataciju i tretman do industrijskog nivoa primene kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa.

S obzirom na prikazani plan istraživanja i postavljene ciljeve na kraju istraživanja disertacija se sastoji iz nekoliko celina: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Zaključak, Literatura i Prilog.

## **2. TEORIJSKI DEO**

## 2.1. Voda u prirodi

### 2.1.1. Kruženje vode u prirodi

Voda predstavlja jedan od osnovnih uslova za opstanak i razvoj živih organizama [1, 2]. Voda ima brojne, jedinstvene karakteristike, koje imaju značajan uticaj na životnu sredinu [3]. Kretanje vode ili hidrološki ciklus u prirodi je jedan od najvažnijih sistema na svetu i predstavlja kontinuirani proces razmene vode između atmosfere, površinske i podzemne vode, zemljišta i biljnog sveta [4].

Nakon upotrebe za određenu svrhu, najveći deo vode se vraća u prirodu kao otpadna voda. Na početku tehnološkog razvoja količina otpadnih voda je bila tako mala da se bez problema i bez prečišćavanja ispuštala u reke ili u jezera. U današnje vreme su količine otpadnih materija u vodi tolike da se čak ni okeani ne mogu posmatrati kao spremnici otpadnih voda neograničenog kapaciteta. Dakle, moraju se preduzimati mere da se voda vrati u prirodu u stanju u kome je iz nje uzeta [5].

### 2.1.2. Zagađivanje vode

Uloga vode prilikom korišćenja od strane ljudi je praktično analogna ulozi koju ima voda u krvotoku složenijih živih organizama. Odnosenje ili razblaživanje otpadnih materija (za šta čovek koristi vodu) u velikoj meri je uporedivo sa osnovnom funkcijom krvi na ćelijskom nivou. Shodno tome, najodgovorniji za zagađivanje prirodnih vodnih resursa su njihovi glavni korisnici u antropogenom ciklusu, a to su industrija, poljoprivreda i stanovništvo. Koliki će biti stepen zagađenosti vode u velikoj meri zavisi od načina na koji se pojedine aktivnosti obavljaju i od gustine naseljenosti.



Slika 2.1. Voda u prirodi a) čista voda, b) zagađena voda

Generalno, zagađivanje vode bi se moglo definisati kao svaka čovekova aktivnost koja umanjuje primenu prirodne vode kao resursa. Svakako da je zagađenost date prirodne vode direktno uslovljena budućom namenom te vode. Skoro potpuno čista voda može biti nepodobna, na primer, za korišćenje u proizvodnji piva. Međutim, znatno zagađenija voda može se direktno koristiti, na primer, za rekreaciju, plovidbu ili navodnjavanje. Do zagađivanja vode može doći i prirodnim putem unošenjem različitih produkata raspadanja ostatka flore i faune i erozijom zemljišta pod dejstvom površinskog oticanja. Podzemne i

površinske vode sadrže apsorbirane gasove ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ...) i čvrste materijale. Na slici 2.1. data je fotografija čiste i zagađene vode. Čvrsti materijali koji se mogu naći u vodi mogu biti:

- nejonizovani materijali:
  - suspendovani (pesak, glina, mineralne supstance...);
  - koloidni rastvori (silikati, humati...);
  - molekularni rastvori ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ...);
- jonizovani materijali:
  - katjoni ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$  ...);
  - anjoni ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...).

Čvrsti materijali u vodu dospevaju iz zemljišta kroz koje voda ponire. Pri tome voda rastvara minerale kalcijuma, magnezijuma, gvožđa itd. Površinske vode sadrže još suspendovane, koloidne ili molekularne rastvorene supstance. Apsorbirani gasovi potiču ili iz vazduha ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) ili usled raspadanja huminskih kiselina ( $\text{CO}_2$ ), ili usled nekih reakcija koje se odigravaju u tlu kroz koje voda ponire ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [6].

Osnovni pokazatelji kvaliteta prirodnih voda su opšti i fizički, hemijski, biološki, radiološki. Opšti i fizički parametri kvaliteta vode su: temperatura, miris, ukus, mutnoća, obojenost, elektroprovodljivost, i ukupni sadržaj čvrstih materija. Hemijski parametri kvaliteta vode su: pH, tvrdoća - ukupna, karbonatna i nekarbonatna, alkalitet - p-alkalitet, m-alkalitet, BPK - biohemijska potrošnja kiseonika, HPK - hemijska potrošnja kiseonika, ukupni organski ugljenik - najbolje reprezentuje ukupne organske materije u vodi, UV apsorpcija - određivanje aromatičnih i zasićenih ugljovodonika i sadržaj pesticida. Biološki parametri kvaliteta vode izražavaju mikrobiološku zagađenost vode nastale usled unošenja patogenih mikroorganizama [2].

#### 2.1.2.1. Izvori zagađenja vode

Glavni izvori zagađenja vode, mogu biti: tačkasti i difuzni (rasuti). Tačkasti izvori zagađenja vode su efluenti iz uređaja za prečišćavanje otpadnih voda, iz industrija i fabrika, odnosno svi izvori koji direktno ispuštaju zagađenje u recipijente kroz cevi i kanale. Karakteriše ih relativno mala promenljivost vrednosti parametara kvaliteta i tipično manje vrednosti od zakonom određenog reda veličine. Većina značajnih uticaja na kvalitet voda tipično se dešava u periodu kada je protok recipijenta nizak (ispusne tačke zagađenih voda su na poznatim mestima), a ispuštanje je obično preko cevovoda ili kanala.

Difuzno zagađenje vode je prostornog karaktera i u velikoj meri nekontrolisano. Prvenstveno nastaje kada kiša i otopljeni sneg protiču preko zemljišta i nose zagađenje dalje i odlažu ga u najbliže površinske ili podzemne vode. Može poticati i iz sedimenata istaloženih u jezerima, vodotocima, močvarama, odnosno iz atmosferskih taloga. Difuzni vid zagađenja vode se javlja pri oticanju sa urbanih površina, oticanju i proceđivanju sa gradilišta i deponija, sa poljoprivrednih površina, seoskih dvorišta, stočnih farmi, rudnika, te sa površina gde se vrši rasad i odvija seča šuma itd. Ovakvo zagađenje se događa u

slučajnim intervalima, usko vezano za hidrološki ciklus. Većina ozbiljnih uticaja na kvalitet voda dešava se tokom ili posle padavina. Mesta zagađivanja se ne mogu identifikovati jer nastaje na širokom prostoru.

Oba tipa zagađenja se sreću na rudnicima, postrojenjima za pripremu mineralnih sirovina, reciklažnim postrojenjima, termoelektranama na uglj, metalurškim postrojenjima i drugim postrojenjima tzv. prljavih industrija. Ako se vrši ispuštanje tehnološke otpadne vode ili vode za hlađenje iz samih postrojenja radi se o tačkastom zagađenju. Ali, sa deponija koje se tehnološki neizostavno javljaju uz ova postrojenja sreću se oba tipa zagađenja. Prelivna izbistrena voda i voda koju zahvati drenažni sistem obično se izdvajaju na jednom ili nekoliko poznatih mesta kroz cevovode. S druge strane, procedne vode, infiltracione vode i slivne vode sa spoljnih kosina nasipa nekontrolisano odlaze sa deponija/jalovišta uz izraženo prostorno rasprostiranje. Procedne vode zavise od tehnološkog procesa i stanja deponije dok su slivne vode direktna posledica padavina i topljenja snega.

Zagađujuće materije najvećim delom dospevaju u reke, jezera i mora putem otpadnih voda, tj. voda koje su korišćene u domaćinstvu, industriji i javnim komunalnim vodama. Zagađujuće materije u vodi se mogu svrstati po poreklu i načinu zagađenja u sledeće grupe [6]:

- otpadni materijali koji troše kiseonik,
- uzročnici bolesti,
- sredstva koja podstiču razvitak biljnog sveta u vodi,
- neorganska jedinjenja,
- sedimenti,
- sintetska organska jedinjenja,
- nafta i njeni derivati,
- radioaktivne supstancije, i
- toplota.

U *otpadne materijale koji troše kiseonik* spadaju materijali koji se raspadaju pod dejstvom bakterija pri aerobnim uslovima, tj. u prisustvu kiseonika. Kada se ispuste velike količine ovakvih supstanci u vodu, dolazi do naglog smanjenja kiseonika u vodi, pa čak i njegove potpune potrošnje. *Uzročnici bolesti* se javljaju u zagađenoj vodi koja je povoljna sredina za patogene mikroorganizme, a naročito za prouzrokovaoče stomačnih oboljenja, tifusa, paratifusa, dizenterije, kolere itd. *Sredstva koja podstiču razvitak biljnog sveta*, naročito algi, su pored jedinjenja ugljenika, još i jedinjenja azota, fosfora i kalijuma, dakle ona koja čine sastojke veštačkih đubriva i praškova za pranje. Previše ovakvih supstanci u vodi podstiče rast i razvitak biljnih vrsta u vodi koje dodatno troše kiseonik i koje dodatno usporavaju vodene tokove. *Sintetske organske supstance* često nisu biorazgradive, u većoj ili manjoj meri su otrovne, često boje vodu i daju joj neprijatan miris. *Nafta i njeni derivati* su najveći zagađivači mora. *Neorganska jedinjenja* zagađuju vode povećanjem kiselosti, saliniteta i otrovnim jedinjenjima metala (npr. živa, olovo, arsen, kadmijum, cink, hrom i nikal). Pri rastvaranju ruda u kiselinama obrazuju se kisele otpadne vode, koje ispuštanjem u vode

remete ravnotežu karbonat-bikarbonat-ugljena kiselina, koja reguliše pH vrednost vode na 6,5 do 8,5. Smanjenjem pH vrednosti ispod 6 dolazi do korozije, a ispod 4 do izumiranja živog sveta. *Radioaktivne supstance* potiču od prerade rude, njihovog korišćenja u nuklearnim centralama, medicini, industriji i istraživanju. Voda se najviše u industriji koristi kao medijum za hlađenje, pa ako se vruća ispusti u reke ona utiče na koncentraciju rastvorenog kiseonika i utiče na promenu flore i faune u vodi.

### 2.1.2.2. Teški metali kao zagađivači vode

Teški metali spadaju u neorganska jedinjenja koja zagađuju vodu. U teške metale se ubrajaju hemijski elementi, metali, čija je gustina najmanje 5 g/cm<sup>3</sup>. Na primer to su: arsen As ( $\rho=5,7$  g/cm<sup>3</sup>), živa Hg ( $\rho=13,546$  g/cm<sup>3</sup>), olovo Pb ( $\rho=11,34$  g/cm<sup>3</sup>), kadmijum Cd ( $\rho=8,65$  g/cm<sup>3</sup>) ili cink Zn ( $\rho=7,14$  g/cm<sup>3</sup>). Glavna karakteristika teških metala je njihova toksičnost, kao i toksičnost svih jedinjenja koja grade. U malim količinama određen broj ovih metala je neophodan za zdravlje ljudi, npr. gvožđe (Fe), cink (Zn), hrom (Cr). U velikim količinama mogu dovesti do akutnog ili hroničnog trovanja. Smatraju se za kumulativne otrove, jer se nagomilavaju u tkivima (ne mogu se izbaciti iz organizma). Trovanje teškim metalima može dovesti do oštećenja nervnog sistema, pada energije, promena u krvi i organima i do niza teških bolesti, pa i smrti. Teški metali u vidu čestica prašine iz industrijskih procesa dospevaju u atmosferu, a odatle u vodu i zemljište, preko vode i zemljišta do biljaka, životinja i ljudi. Teškim metalima se smatraju 23 hemijska elementa Periodnog sistema elemenata: arsen, antimon, bizmut, galijum, kobalt, hrom, kadmijum, cerijum, zlato, platina, srebro, kalaj, vanadijum, živa, olovo, bakar, nikal, telur, gvožđe, uranijum, mangan, talijum i cink.

U literaturi se sreću različita objašnjenja i klasifikovanja metala kao teški. Mogu se naći objašnjenja koja se zasnivaju na gustini metala, ili na atomskom broju i atomskoj masi, a u nekim literaturama i na hemijskim karakteristikama i toksičnosti metala [7]. Kada se razmatraju sa aspekta toksičnosti, u grupu teških metala uključuje se berilijum (Be), zatim metaloidi: arsen (As) i antimon (Sb) i nemetal selen (Se) [8, 9, 10]. Kada se nalaze u niskim koncentracijama u matriksima kao što su zemljišta, biljke i dr. živi organizmi nazivaju se „elementi u tragovima“ (*eng.* trace elements) [11]. USEPA (*engl.* United States Environmental Protection Agency-SAD; Agencija za zaštitu životne sredine) je odredila MCL (*engl.* maximum contaminant level = maksimalni nivo zagađenosti) koji predstavlja standard za toksične teške metale: As, Pb, Hg, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn [12].

Teški metali u životnu sredinu dospevaju putem prirodnih i antropogenih aktivnosti. Mogu se naći u većim koncentracijama u zemljištu i biljkama nakon kontinualnog navodnjavanja vodama koje sadrže povećan sadržaj teških metala. Oni se u atmosferi zadržavaju obično nekoliko dana do nekoliko nedelja, u vodi se zadržavaju mesecima i godinama, u okeanima hiljadama godina, a u morskim sedimentima 108 godina [13]. Teški metali se u matriksima mogu naći ili u obliku vodenih rastvora ili kao sastavni deo suspendovanih čestica. U



sedimentima rečnih korita se akumuliraju taloženjem. Najveći potencijal izazivanja štetnih efekata imaju metali rastvorni u vodi jer mogu biti usvojeni od strane živih organizama [14].

### 2.1.2.3. Karakteristike odabranih teških metala: Pb, Zn, i Cd

#### *Olovo - Pb*

Olovo je srebrnasto-beli, meki metal, niske temperature topljenja. Olovo na vazduhu menja karakteristike jer se oksidira i/ili karbonira. Stabilno je na vazduhu, ne rastvara se u vodi i vodenim rastvorima i otporan je prema koroziji. Olovo se ne rastvara u kiselinama kao što su HCl i razb. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ali se može rastvoriti u konc. HNO<sub>3</sub> i drugim oksidacionim kiselinama. U vodenom rastvoru olovo može biti u dva oksidaciona oblika: Pb(II) i Pb(IV). Jedinjenja dvovalentnog olova, osim nitrata i acetata, uglavnom su nerastvorna u vodi. U vodenom rastvoru su bezbojna jedinjenja. Olovo je poznato po velikoj gustini ( $\rho = 11,34 \text{ g/cm}^3$ ) i po dobroj adsorpciji rendgenskih zraka, zbog čega se koristi u zaštiti od zračenja [15, 16, 18]. Široka upotreba olova čini olovo verovatno jednim od najviše izučavanih toksičnih elemenata. Olovo se koristi u proizvodnji olovnih akumulatora, boja, municije, elektrogalvanizaciji [17, 18]. U vodenim tokovima se pojavljuje uglavnom u okolini rudarskih lokaliteta, industrijskim ispustima, olovnim cevima i spiranjem sa površine puteva. Kada se nađe u zemljištu ulazi u biljne sisteme useva kroz apsorpciju, putem korena i kroz direktno taloženje na površini biljke. Oblici olova u vodi variraju u zavisnosti od tipa vode, veličine čestica (neorganskih koloida), pH i prisustva slabo rastvorljivih čvrstih supstanci (fosfata, karbonata, sulfata i oksid-hidroksi jedinjenja). Prirodne vode sadrže oko 0,1 - 1  $\mu\text{g/L}$  Pb. Prema Direktivi Evropske unije (*engl.* Council Directive 98/83/EC), maksimalno dozvoljena koncentracija olova u vodi za piće je 10  $\mu\text{g/dm}^3$ , a 100  $\mu\text{g/dm}^3$  Pb za vodu koja se koristi u stočarstvu za pojenje stoke [17]. Olovo je retko prisutno u česmenjskoj vodi kao rezultat njegovog rastvaranja iz prirodnih izvora, ali se može naći u ovoj vodi ukoliko dolazi do korozije olovnih cevi kroz koje protiče. Slobodni ostaci hlora u vodi za piće imaju tendenciju da formiraju nerastvorna jedinjenja sa olovom, koja se talože, dok ostaci hloramina mogu da formiraju nešto rastvorljivije taloge u olovnim cevima. Koncentracije olova u pijaćoj vodi su generalno ispod 5  $\mu\text{g/L}$ , iako su mnogo više koncentracije (preko 100  $\mu\text{g/L}$ ) izmerene na mestima sa olovnim zavaranim spojevima. Olovo izaziva ozbiljne zdravstvene probleme, posebno kod dece, čak i kada je prisutno u niskim koncentracijama [19]. Ima takva svojstva da se akumulira u tkivima a uglavnom ulazi kroz lanac ishrane [20]. Izlaganje olovu izaziva razne neželjene efekte, uključujući razne neurorazvojne efekte, mortalitet (zbog kardiovaskularnih bolesti), oštećenje funkcije bubrega, hipertenziju, loš uticaj na reproduktivnost. Znaci hroničnog izlaganja olovu uključuju umor, nesanicu, razdražljivost, glavobolju, bol u zglobovima i gastrointestinalne simptome. Ovi simptomi se kod odraslih javljaju kada je nivo olova u krvi u nivou od 50 do 80  $\mu\text{g/L}$  [21]. Olovo se lako apsorbuje kroz gastrointestinalni trakt. Oko 70-90% asimilovanog olova se akumulira u kostima, u kojima istiskuje kalcijum, a ostatak dospeva u jetru i bubrege. Simptomi trovanja olovom zavise od mnogo faktora, uključujući dozu i dužinu izlaganja, hemijski oblik (organsko olovo je toksičnije od neorganskog), starost individue (deca i novorođenčad su podložniji) i sveukupno zdravstveno stanje. Kod dece

mlađeg uzrasta niže doze olova deluju na centralni nervni sistem, izazivajući hipertenziju i oštećenje motorike. Postoje podaci o tome da izloženost nižim dozama ovog elementa dovodi do promena u ponašanju i do pojave mentalne retardacije [17].

### ***Cink - Zn***

Cink je metal plavo-bele boje i smatra se dobrim provodnikom električne struje. Cink na vazduhu oksidira i na površini formira okside ili karbonate koji ga štite od dalje korozije. [22]. Po zastupljenosti u prirodi cink zauzima 26 mesto. Najznačajnije rude cinka su sulfidni minerali, sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>). Cink je četvrti najviše korišćen metal, i to posle gvožđa, aluminijuma i bakra [23]. Najvažnija primena, oko 40%, elementarnog cinka je kao zaštitnog sredstva drugih metalnih konstrukcija (od gvožđa ili čelika), kao i za proizvodnju pocinkovanih limova. Ostatak se primenjuje u vidu raznih jedinjenja cinka u različitim industrijama. Cink lako reaguje sa svim kiselinama dajući odgovarajuće soli, koje sadrže bezbojni jon Zn<sup>2+</sup>. Ovaj jon ima kiselna svojstva, zbog čega su rastvori cinkovih soli kiseli [16]. Efluenti industrijskih procesa, kao što su elektroforeza, oblaganja metalom, galvanizacija, proizvodnja baterija, tekstila, pigmenata, hemijska industrija i proizvodnja automobila, glavni su izvori zagađenja cinkom površinskih voda [24]. Nivo cinka u površinskim i podzemnim vodama obično ne prelazi vrednosti od 0,01 i 0,05 mg/L, dok koncentracije u česmenjskoj vodi mogu biti mnogo više, zbog rastvaranja cinka iz cevi vodovodnog sistema.

### ***Kadmijum - Cd***

Kadmijum je mek, srebrnasto-beli metal. Kadmijum nije podložan koroziji i ne reaguje sa bazama, pa je to razlog što se koristi kao zaštitna prevlaka na predmetima od gvožđa i drugih metala. Najbolji rastvarač za kadmijum je azotna kiselina. Kadmijum se rastvara lagano u razblaženoj HCl ili H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uz izdvajanje vodonika. Kadmijum je poznat po tome što vrlo dobro apsorbuje neutrone, pa se kadmijumske šipke koriste u nuklearnim reaktorima za kontrolu nuklearne reakcije i zaustavljanje rada reaktora [15, 16]. Kadmijum u vodenom rastvoru postoji isključivo u oksidacionom stanju <sup>+2</sup>. Od jedinjenja koja gradi, halogenidi, nitrati, sulfati i acetati su rastvorni u vodi [15]. Širu primenu Cd ograničava njegova toksičnost [16]. U slatkovodne sisteme dospeva sa otpadnim vodama industrije za preradu metala, industrije baterija, korozije pocinkovanih cevi, industrije za proizvodnju boja, rudarstva i prirodnih depozita [25, 26]. U slučaju da rečne vode sadrže povišene koncentracije kadmijuma, mogu kontaminirati okolno zemljište, bilo kroz navodnjavanje za potrebe poljoprivrede, taloženjem u sedimentima ili poplavama. Evidentirano je da reke mogu da transportuju kadmijum do značajnih rastojanja, do 50 km od izvora [27]. Prema Direktivi 98/83/EC koja se odnosi na vodu namenjenu ljudskoj upotrebi - u vodi za piće, granična vrednost za Cd je 5 µg/L.

Zbog svoje toksičnosti i mogućnosti bioakumulacije, kadmijum se smatra prioriternom zagađujućom materijom od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (*engl.* USEPA-United States Environmental Protection Agency) [28]. Kadmijum je težak metal koji zagađuje vodu i preko nje dolazi u kontakt sa živim svetom izazivajući razna oštećenja.

Unos kadmijuma u organizam čoveka može da dovede do oštećenja jetre i bubrega, zamene kalcijuma u kostima, hipertenzije, iniciranja kancera. Njegova akumulacija u lancu ishrane može da dovede do izumiranja divljih životinja [25, 26].

Dugotrajno izlaganje bilo kojem od teških metala može prouzrokovati hronične zdravstvene probleme [29, 30]. Teški metali se po štetnom uticaju svrstavaju među zagađujućim materijama [31-35]. Teški metali nisu biorazgradivi i skloni su akumuliranju u živim bićima što predstavlja jedan od glavnih problema koje izazivaju [36], pa je važno ukloniti ove metale iz vode odgovarajućim metodama.

### 2.1.3. Zaštita vode

#### 2.1.3.1. Prečišćavanje industrijskih otpadnih voda-značaj

Zaštita voda [37] jeste skup mera i aktivnosti kojima se kvalitet površinskih i podzemnih voda štiti i unapređuje, uključujući i od uticaja prekograničnog zagađenja, radi:

- očuvanja života i zdravlja ljudi;
- smanjenja zagađenja i sprečavanja daljeg pogoršanja stanja voda;
- obezbeđenja neškodljivog i nesmetanog korišćenja voda za različite namene;
- zaštite vodnih i priobalnih ekosistema i postizanja standarda kvaliteta životne sredine u skladu sa propisom kojim se uređuje zaštita životne sredine i ciljevi životne sredine.

Zaštita voda od zagađivanja, kao i unapređivanje postojećeg kvaliteta, postiže se sprečavanjem unošenja zagađujućih materija u količinama koje mogu uzrokovati nepovoljne promene kvaliteta vode. Zaštita voda od zagađivanja sprovodi se zabranom, ograničavanjem i sprečavanjem unošenja u vode opasnih i štetnih materija, propisivanjem i preduzimanjem drugih mera za očuvanje i poboljšanje kvaliteta voda.

Zaštita vode se ostvaruje na sledeće načine [37]:

- pravna (zakonska) regulativa;
- uvođenje zona sanitarne zaštite;
- ugradnja filtera, taložnika i drugih uređaja koji sprečavaju zagađenje voda;
- prelazak na savremenije tehnologije;
- podizanje ekološke kulture;
- dosledna primena zakonskih normi;
- sistemi zatvorenih ciklusa vode;
- korišćenje mikroorganizama za prečišćavanje voda.

Nema jedinstvenog sistema obrade otpadnih voda jer svaka otpadna voda ima posebne karakteristike, što se posebno odnosi na industrijske otpadne vode. Zagađenje voda u Republici Srbiji je definisano Zakonom o vodama (Sl. glasnik RS, br. 30/2010, 93/2012, 101/2016, 95/2018 i 95/2018 i dr. zakon), koji je ujedno i najvažniji pravni akt u Republici koji se bavi kvalitetom voda. Uredbom o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih

hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 24/2014) utvrđene su granične vrednosti za prioritete i prioritete hazardne supstance u površinskim vodama i rokovi za njihovo dostizanje. Prema ovoj Uredbi, primena Standarda kvaliteta životne sredine za metale vrši se poređenjem vrednosti za metale dobijenih monitoringom sa odgovarajućim standardom, posebno uzimajući u obzir sledeće: 1) prirodni nivo koncentracije za metale i njihova jedinjenja, ako one nisu u saglasnosti sa vrednostima ovog standarda; i 2) tvrdoću, pH, rastvoreni ugljenik organskog porekla i druge parametre kvaliteta vode koji utiču na bioraspodivnost metala. Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl. glasnik RS, br. 50/2012) određene su granične vrednosti koncentracije zagađujućih materija u površinskim vodama (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Granične vrednosti zagađujućih materija (metala) u površinskim vodama (Uredba Sl. glasnik RS, br. 50/12)

Parametar	Granične vrednosti (µg/L)				
	Klasa I	Klasa II	Klasa III	Klasa IV	Klasa V
<b>Metal</b>					
Arsen	<5 (ili PN)	10	50	100	>100
Bor	300 (ili PN)	1000	1000	2500	>2500
Bakar	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	500	1000	>1000
Cink	30 (T=10) 200 (T=50) 300 (T=100) 500 (T=500)	30 (T=10) 200 (T=50) 300 (T=100) 500 (T=500)	2000	5000	>5000
Hrom (ukupni)	25 (ili PN)	50	100	250	>250
Gvožđe (ukupno)	200	500	1000	2000	>2000
Mangan (ukupno)	50	100	300	1000	>1000

T - tvrdoća vode (mg/L CaCO<sub>3</sub>); PN - prirodni nivo

### 2.1.3.2. Postupci za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda

Za prečišćavanje otpadnih voda od zagađujućih materija koriste se sledeći osnovni postupci:

- prethodna mehanička obrada,
- fizičko-hemijska obrada i
- biološka obrada

Mehaničkim ili fizičkim prečišćavanjem otpadnih voda uklanjaju se grube primese, inertan materijal i jedan deo biološki razgradljivih sastojaka iz otpadne vode. Mehaničko prečišćavanje se vrši pomoću: rešetki, sita, taložnika za pesak, hvatača masti, primarnih (prethodnih) taložnika i bazena za izjednačavanje protoka i sastava otpadne vode. U sklopu ovog dela postrojenja koriste se i uređaji za aeraciju otpadne vode, kojom se postiže bolje izdvajanje inertnih čestica, flotacija masti i ulja, unos određene količine kiseonika u vodu, kao i desorpcija nekih gasova iz vode. Mehaničko prečišćavanje se primenjuje za prethodno prečišćavanje otpadnih voda, delimično prečišćavanje kišnice pre ispuštanja u recipijent i prethodno prečišćavanje nekih industrijskih otpadnih voda pre ispuštanja u gradsku kanalizaciju [39-47].

Od fizičko-hemijskih metoda koje se najčešće primenjuju za uklanjanje teških metala iz vode izdvajaju se:

- hemijska precipitacija,
- koagulacija-flokulacija,
- flotacija,
- jonska izmena,
- membranska filtracija

*Hemijska precipitacija* se zasniva na prevođenju jona metala u teško rastvornu čvrstu fazu hemijskom reakcijom sa precipitacionim agensom. *Koagulacijom i flokulacijom* destabilizuju se koloidne čestice dodavanjem koagulant, pri čemu dolazi do taloženja. Da bi se povećala veličina čestice dolazi do grupisanja nestabilnih čestica u velike flokule. *Flotacija* je metoda kojom se odvajaju čvrste čestice ili disperzione tečnosti iz tečne faze. *Jonskom* izmenom se joni izmenjuju između čvrste i tečne faze, gde nerastvorljiva supstanca vezuje jone, koje treba ukloniti, iz rastvora elektrolita, a druge jone otpušta u rastvor. *Membranska filtracija* je metoda kod koje se koristi membrana koja sprečava prolazak jona teških metala, pri čemu se oni uklanjaju iz rastvora. Biološko prečišćavanje otpadnih voda obuhvata uklanjanje rastvorenih organskih materija i netaloživih koloidnih čestica. U sistemu prečišćavanja otpadnih voda biološka obrada odvija se kao sekundarno prečišćavanje, a posle mehaničkog, odnosno primarnog prečišćavanja, a može biti i kao nezavisan postupak [45].

Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda primenjuje se veći broj metoda, koje se uglavnom zasnivaju na fizičkim, hemijskim i biološkim procesima i tehnologijama. Konvencionalne metode za uklanjanje metala iz vodenog rastvora su: taloženje, filtracija,

jonska izmena, elektrohemijski tretman, membranske tehnologije, flotacija, adsorpcija na aktivnom uglju, fotokataliza.

Izbor postupka prerade za prečišćavanje vode, izbor odgovarajuće operacije ili procesa zavisi od porekla, kapaciteta, karakteristika vode koju treba prečistiti, karakteristika i zahteva za prečišćenu vodu što je određeno zakonskim propisima, pouzdanosti i prilagodljivosti postupaka i ekonomskih uslova. U Tabeli 2.2. je dato poređenje različitih metoda za izdvajanje teških metala iz otpadnih voda [38].

Tabela 2.2. Poređenje različitih metoda/procesa za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda [38]

Metoda	Prednosti	Nedostaci	Referenca
Taloženje	+ jednostavan proces + nije selektivna prema metalima + jeftina metoda + većina metala može da se ukloni + visoka efikasnost pri koncentracijama metala višim od 1000 mg/L	– velike količine otpadnog mulja – problem odlaganja otpada	Aderhold i dr. [39]
Koagulacija-flokulacija	+ mogućnost inaktivacije bakterija + jednostavno odlaganje mulja i uklanjanje (odvođenje) vode	– visoka cena – korišćenje dosta hemikalija	Aderhold i dr. [39]
Jonska izmena	+ visok stepen regeneracije materijala + selektivnost prema metalima + ograničena tolerancija prema pH + relativno jednostavna oprema	– visoki troškovi održavanja	Rengaraž i dr. [40]
Flotacija	+ selektivnost metode prema metalima + nisko vreme zadržavanja + uklanjanje malih čestica	– visoki početni kapitalni troškovi – visoki troškovi održavanja i funkcionisanja	Rubio i dr. [41]

Membranska filtracija	+ potrebne male količine hemikalija + izdvaja se mala količina čvrste supstance i otpada + oprema zauzima malo prostora + selektivna za pojedine metale	– visoki početni troškovi – visoki troškovi održavanja i funkcionisanja – zapušenje membrane – ograničenje brzine protoka	Madaeni i Mansourpanah [42]
Elektrohemijski tretman	+ selektivnost prema metalima + nisu potrebne hemikalije + dobijaju se čisti metali + moguća regeneracija željenih metala na metalnim oplata	– visoki početni kapitalni troškovi – potrebno podešavanje pH vrednosti – korišćenje struje – produkcija vodonika	Kongsričaroern i Polprasert [43] Kongsričaroern i Polprasert [44]
Magnetno razdvajanje	+ uklanjanje teških metala koji imaju magnetna svojstva	– prikupljanje čestica veoma zavisi od gradijenta magnetnog polja, kao i od veličine čestica i njihovih magnetnih svojstava	Ambašta i Siljanpa [45]
Adsorpcija	+ većina metala može da se ukloni + visoka efikasnost + brza kinetika + u zavisnosti od adsorbenta mogućnost selektivnosti	– performanse zavise od tipa adsorbenta – fizička ili hemijska aktivacija kako bi se poboljšao sorpcioni kapacitet	Crini [46]
Fotokataliza	+ poboljšani sorpcioni kapacitet	– dugo vreme trajanja – ograničena primena	Nguyen i dr. [47]

Industrijske otpadne vode se ne mogu prečistiti prirodnim postupcima za prečišćavanje vode jer sadrže jone metala, posebno toksičnih, teških metala i druga hemijska jedinjenja koja su biološki nerazgradiva, što destruktivno deluje na mikroorganizme koji su aktivni u procesu prirodnog prečišćavanja.

Tehnologija membranske filtracije se pokazala veoma uspešna za uklanjanje potencijalnih zagađujućih materija, veoma pogodna u procesima pripreme vode za piće i procesima obrade industrijskih otpadnih voda. Četiri membranska procesa imaju direktnu primenu i

to su mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reversna osmoza (RO) [48].

## 2.2. Membranski filtracioni procesi

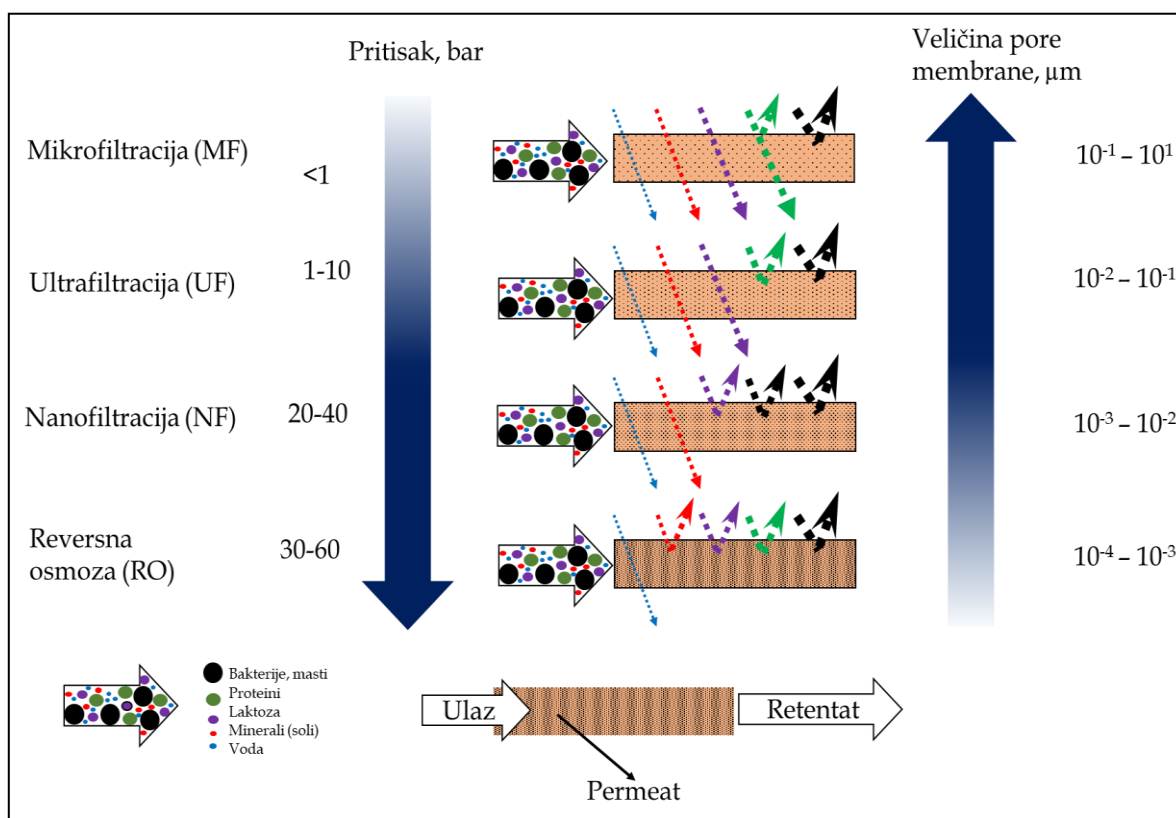
Korišćenje procesa membranskih filtracija je dovelo do velikih promena u tretmanu voda. Uvođenje membrane u proces obrade vode rezultovalo je visokim kvalitetom efluenta. Membranski separacioni procesi definišu se kao niz operacija kada dolazi do razdvajanja hemijskih vrsta iz jednog fluida u drugi posredstvom različitih membrana.

Podela membranskih procesa je izvršena prema: **pogonskoj sili**, koja je primenjena za izvođenje procesa (gradijent temperature, koncentracije, električnog potencijala i pritiska); i **prema veličini** čestice ili molekula.

Membranska filtracija predstavlja separaciju dve ili više komponenti iz struje fluida, usled razlike u krupnoći čestica (videti sliku 2.2). Polupropustljiva membrana je tanak sloj određenog materijala koji razdvaja ovakva dva fluida i omogućava selektivni transport hemijskih vrsta iz jednog fluida u drugi. Materijal od koga se pravi membrana može biti polimer, metal, oksid metala, keramika, tečnost i gas.

Kod membranskih procesa kao što su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza pogonska sila je razlika pritisaka. Primena hidrauličkog pritiska ubrzava proces transporta, a struktura membrane kontroliše koje komponente prolaze, a koje se zadržavaju. U idealnom slučaju, reversna osmoza zadržava sve komponente koje nisu rastvarač, ultrafiltracijom se zadržavaju samo molekuli ili čestice u opsegu 0,001-0,020  $\mu\text{m}$ . Mikrofiltracijom je predviđeno zadržavanje suspendovanih čestica u opsegu 0,1-5,0  $\mu\text{m}$  [49]. *Reversna osmoza* se može smatrati tehnikom za odvodnjavanje (koncentrisanje), *ultrafiltracija* kao metoda za istovremeno prečišćavanje, koncentrisanje i frakcionisanje makromolekula ili finih koloidnih suspenzija, a *mikrofiltracija* kao tehnika za razbistravanje. *Nanofiltracija* je proces u kome se koriste naelektrisane membrane koje imaju veće pore nego što su pore kod reversne osmoze, ali su ipak suviše male za permeaciju mnogih organskih jedinjenja [49].





Slika 2.2. Primena membranskih filtracionih procesa [50]

### 2.2.1. Mikrofiltracija

Mikrofiltracija je proces membranske filtracije gde se separacija odvija mehanizmom propuštanja. Pogonska sila je razlika pritiska od 10 kPa do 500 kPa i daje relativno visoki fluks permeata pri maloj razlici pritiska. Mikrofiltracione membrane su mikroporozne, sa veličinama pora od 0,1 µm do 10 µm. Koristi se za separaciju mikrometarskih čestica i mikroorganizama iz vode. Primena MF je proširena pa se tako membrane koriste i kao imobilizatori međufazne površine u membranskim konektorima. Isto tako se koriste i kao nosači membranske faze u procesima sa imobilisanim tečnim membranama. Najbitnije karakteristike membrana su granica propustljivosti i hidrodinamički otpor [50].

Koeficijent zadržavanja je separaciona karakteristika i definiše se kao:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100 \quad (2.1)$$

gde je:

$c_p$  - masena koncentracija komponente u permeatu,

$c_f$  - masena koncentracija komponente u napojnoj smeši, koja se može iskazati kao:

$$c_f = \frac{J_s}{J_v} \quad (2.2)$$

gde je:

$J_s$  - fluks rastvorene komponente,

$J_v$  - fluks rastvarača.

Fluks rastvarača se može iskazati na sledeći način:

$$J_v = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{8\eta\tau\lambda} \quad (2.3)$$

gde je:

$\varepsilon$  - poroznost membrane

$\tau$  - odnos stvarne dužine pora i debljine membrane

$r$  - radijus pore

$\Delta P$  - razlika pritiska

$\eta$  - viskoznost rastvora

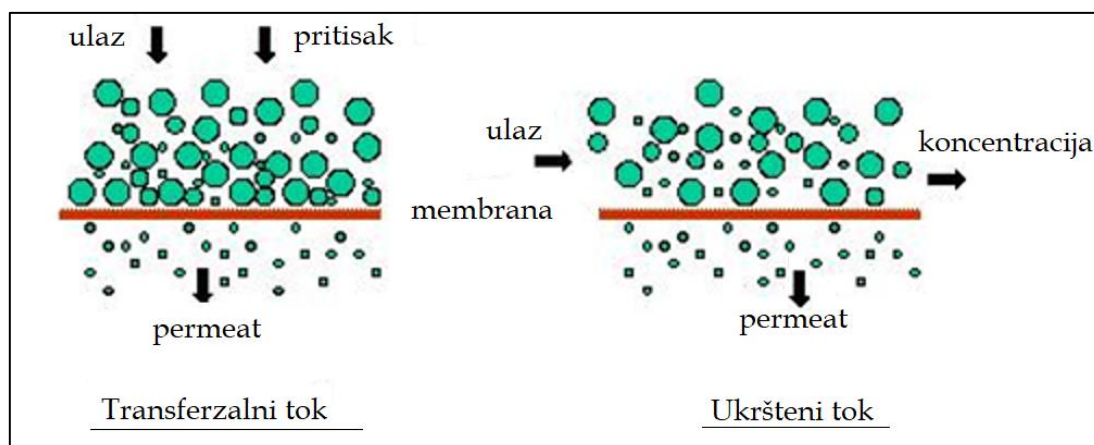
$\lambda$  - debljina membrane

Iz ekonomskih razloga poželjna je velika brzina mikrofiltracije. Ograničavajući faktor ovog zahteva je formiranje sloja rastvorenih molekula, koji su zadržani na gornjoj površini membrane, što predstavlja proces koncentracione polarizacije. Zato je potrebno pratiti formiranje tog sloja, jer ako se on ne uklanja sa površine membrane njegova debljina će rasti sve dok se fluks drastično ne smanji. Kada se membrana prekrije slojem, protok rastvarača u stacionarnom stanju ne zavisi ni od veličine pogonske sile, ni od otpora membrane, već od hidrostatičkih uslova u graničnom sloju, osobina rastvora i koncentracije rastvorka u masi rastvora. Uklanjanje formiranog sloja na površini membrane se postiže velikom brzinom mešanja rastvora. Kada se primenjuju niski pritisci, fluks permeata je linearna funkcija primenjene razlike pritiska.

Mikrofiltracija se može izvoditi na dva načina:

- transferzalni tok (*engl. dead-end*) i
- ukršteni tok (*engl. cross-flow*).

Kod sistema sa transferzalnim tokom jedna struja ulazi u modul i samo jedna izlazi iz njega (permeat). Kod sistema sa ukrštenim tokom napojna smeša se kreće preko ili tangencijalno na površinu membrane, tako da u modul ulazi jedna struja a izlaze dve (retentat i permeat). Kod protočnih aparata pogonska sila se ostvaruje klipnom ili centrifugalnom pumpom, a nakupljanje čestica se suzbija proticanjem rastvora duž površine membrane. Većina mikrofiltracionih modula radi na principu ukrštenog toka. Razlika između ova dva vida mikrofiltracije je prikazana na slici 2.3 [49].



Slika 2.3. Prikaz mikrofiltracije sa transferzalnim i ukrštenim tokom [49]

### 2.2.2. Membrane

Membrana je polupropustljiva pregrada. Pomoću nje se mogu kompletno ukloniti patogeni mikroorganizmi, može se smanjiti tvrdoća i kontrolisati boja. Struja koja prolazi kroz membranu naziva se permeat, a na membrani se zadržava koncentrat (retentat). Proces prolaska mase kroz membranu naziva se permeacija, a brzina prolaska određene hemijske vrste kroz nju naziva se permeabilnost  $P$  i izražava se kao:

$$P = \frac{\text{količina permeata}}{\text{vreme} \cdot \text{površina} \cdot \text{pogonska sila}} \quad (2.4)$$

Takođe, jedan od faktora koji karakteriše membranski separacioni proces je koeficijent zadržavanja,  $R$ . Ovaj faktor je definisan jednačinom (2.1).

Membrane se proizvode na nekoliko načina, kao što su sinterovanje, razvlačenje (zatezanje), fazna inverzija i presvlačenje (pokrivanje, nanošenje). Primena membranskih procesa zavisi od pravilnog izbora membranskog materijala. Membrane bi trebalo da imaju visoki fluks permeata, visoko odbijanje zagađujućih materija, veliku trajnost, dobru hemijsku otpornost i nisku cenu. Iako imaju veoma veliku hemijsku i temperaturnu otpornost, neorganske membrane se jako malo komercijalno upotrebljavaju, zbog lomljivosti i visoke cene. Organski polimeri su najčešće komercijalno korišćeni materijali za membrane. Na mikroporoznu podlogu nanosi se tanak aktivni polimerni sloj da bi se postigla željena mehanička jačina, velika vodopropustljivost i hemijska otpornost. Polimeri koji se najčešće koriste su celulozni acetat, poliamidi, polipropilen i polisulfoni.

Membrane se mogu klasifikovati prema:

- prirodi membrane – prirodne i veštačke,
- strukturi membrane – čvrste, tečne ili gasovite,
- primeni membrane – separacija gasovite faze, gasovita-tečna, tečna-tečna,
- membranskom mehanizmu: adsorpcija, difuzija, jonska izmena, osmoze i
- neselektivne membrane.

Membrane mogu fizički ili hemijski da modifikuju permeatne vrste, provode električnu struju, spreče permeaciju ili regulišu brzinu permeacije. Isto tako, membrane mogu biti pasivne ili reaktivne u zavisnosti od sposobnosti membrane da menjaju hemijsku prirodu permeatnih vrsta [51].

### 2.2.3. Prednosti membranskih procesa

U poslednje vreme prečišćavanje voda je nezamislivo bez membranskih tehnologija, bez obzira da li se radi o vodi za piće ili o otpadnoj vodi industrijskog ili komunalnog porekla. Reversna osmoza uspešno se već 40-tak godina primenjuje za dobijanje pitke vode desalinacijom mora, površinskih i podzemnih voda, a u poslednje vreme i za uklanjanje različitih neorganskih zagađujućih materija, pre svega nitrata, sulfata, arsena, radionuklida [51, 52]. Nanofiltracija se sve više koristi u obradi otpadnih, jako obojenih i organski opterećenih voda, posebno voda papirne i tekstilne industrije. Korišćenjem specifičnih

modifikacija u primeni ultrafiltracije i mikrofiltracije mogu se postići veoma efikasni rezultati uklanjanja zagađujućih materija, sintetičkih organskih materija a da se pri tome zadrži visok fluks [53].

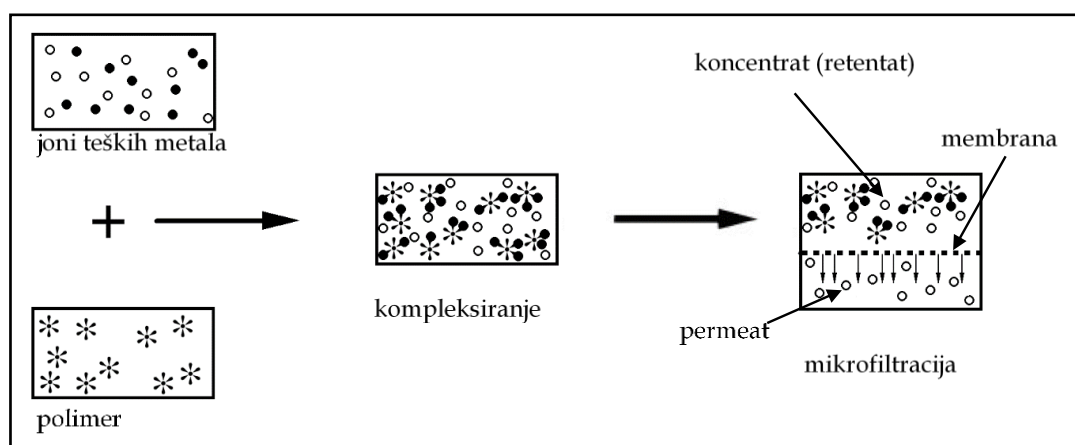
Membranski filtracioni procesi predstavljaju efikasnu metodu obrade vode koja se ne može tretirati korišćenjem konvencionalnih metoda. Membranska tehnologija omogućuje efikasan način da se dobije vrhunski kvalitet proizvoda, uklanjanjem mikroorganizama, taloga koji imaju negativan uticaj. Usled toga je membranska filtracija veoma pogodna za upotrebu u farmaceutskoj, biohemijskoj i prehrambenoj industriji. Membranska filtracija može smanjiti neke korake u proizvodnji i doprineti povećanju prinosa, ima visok stepen selektivnosti, poboljšava kontrolu nad procesom proizvodnje i ima malu energetska potrošnju. Postoji stalni razvoj novih aplikacija zasnovanih na membranskim tehnologijama, posebno razvoj boljih i dugotrajnijih membrana [54]. Jedna od velikih prednosti membranskog sistema je da ne zahteva upotrebu hemikalija, aditiva ili materijala koji bi bili potencijalne zagađujuće materije, što smanjuje operativne troškove. Membranska filtracija zahteva minimalnu energiju, a može biti dizajnirana tako da radi skoro bez energije, sa sistemom za pritisak koji koristi gravitaciju i tera rastvarač kroz membranu konstantnom brzinom. Prihvatanje ovih metoda raste širom sveta, kao efikasnog i ekonomičnog načina za preradu vode. Sa sve većim opterećenjem površinskih voda raznovrsnim zagađujućim materijama, kao što su hormoni, lekovi, toksične i kancerogene materije, i sve većom potražnjom za visokim kvalitetom vode od strane potrošača, korišćenje tehnologija membranske filtracije će biti budućnost prečišćavanja otpadnih voda [55].

Tehnike membranske ultrafiltracije i mikrofiltracije uspešno se primenjuju u tretmanu vode i koncentrisanju i frakcionisanju jedinjenja velike molekularne mase (krupne čestice, bakterije, proteine i makromolekule). Poslednjih godina, naučna istraživanja intenzivno ispituju mogućnost primene ovih procesa u kombinaciji sa rastvorima polimerima za uklanjanje jona metala. Interakcijom metala i polimera (makromolekula) formiraju se jedinjenja veličine veće od pora membrane, čime se omogućava zadržavanje i uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora. U ovu svrhu, različita jedinjenja su testirana kao polietilenamin [56], poli amonijum akrilat [57], poliakrilna kiselina [58], polivinilamin [59] natrijum poliakrilat [60]. Iako su postignuti pozitivni rezultati, potrebna su dalja ispitivanja kako bi se utvrdili najefikasniji, najjeftiniji i selektivniji agensi [61].

Važnost i aktuelnost procesa ultrafiltracije (UF) u uklanjanju jona teških metala iz vode i otpadnih voda ogleda se u sve većem broju naučnih radova u poslednjoj deceniji. Rezultati ispitivanja najboljeg kompleksnog sredstva poput: hitozana, polivinilamina, poli (N, N-dimetilaminoetil metakrilata), poliakrilatne kiseline, polietilenimina, karboksimetil celuloze, natrijum poliakrilata, maleinske kiseline se mogu pratiti u određenim radovima [62-67]. Osetljivost, selektivnost, antifauling (onečišćenja), propustljivost i pogodnost membrane prema različitim metalima: Ni, Cd, Pb, Zn, Mn, Co, Cr, As, B, Hg, Cu, Fe, samo su neke od tema raznih naučnih studija [68-70].

### 2.2.4. Kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces

Mikrofiltracija se vrlo uspešno koristi za koncentrisanje i frakcionisanje rastvora makromolekula (proteina, poliaminokiselina, viših šećera) tj. rastvora jedinjenja sa velikom molekulskom masom. Joni teških metala imaju malu molekulsku masu i ne mogu se ukloniti pomoću ove metode jer prolaze kroz membran. Ukoliko se joni metala kompleksiraju sa makroligandima (tj. polimerima, koloidima i micelama), uvećava se veličina molekula jona metala koji se želi ukloniti [71]. Formirani kompleksi metala i kompleksirajućeg agensa mogu biti zadržani od strane membrane, dok voda i joni koji nisu kompleksirani prolaze kroz membranu. Ovakav spregnuti, kombinovani proces naziva se kompleksirajuće-mikrofiltracioni proces i prikazan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Šema kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa [73]

U dostupnoj literaturi, istraživanja ukazuju da su najčešće ispitivani uslovi uklanjanja jona Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Hg i Pb iz vodenih rastvora, efekti pH-vrednosti, koncentracija metala i kompleksirajućeg agensa, uticaj primenjenog pritiska na koeficijent zadržavanja, fluks permeata, selektivnost itd. Ispitivanjem mogućnosti primene različitih jedinjenja velike molekulske mase za uklanjanje jona teških metala iz vode kompleksiranjem i ultrafiltracijom, upoređivanjem polietilen glikola 5000 (PEG 5000), dietilaminoetil celuloze (DEAE 23) i dekstrina, najbolji rezultat je postignut korišćenjem dietilaminoetil celuloze, sa koeficijentom zadržavanja preko 95% [71].

Ovim postupkom se kompleks metala i kompleksirajući agens zadržavaju na membrani, dok voda i ostali joni prolaze kroz membranu [72]. Ultrafiltraciju poboljšanom pomoću polimernih reagensa (*engl.* polimer enhanced ultrafiltration-PEUF), ili poboljšanom pomoću površinski aktivnih sredstava koja grade micle (*engl.* micelar enhanced ultrafiltration-MEUF) moguće je postići efikasnije i selektivnije uklanjanje metala. Kombinacijom kompleksiranja i mikrofiltracije dobija se efikasan, uspešan i ekonomičan postupak za prečišćavanje vode [73].

Kao dobar kompleksirajući agens koji je korišćen za izučavanje kompleksirajuće-ultrafiltracionog (CP-UF) procesa pri uklanjanju Cu(II) od Ni(II) iz vodenih medijuma,

pokazao se polietilenimin (PEI). Utvrđeno je se da su optimalni hemijski uslovi za kompleksiranje jona Cu(II) i Ni(II) sa PEI polimerom pH>6,0 i 8,0, i da je maseni odnos polimer/metal 3,0 i 6,0, respektivno. Uočeno je da je selektivnost postignuta izborom odgovarajuće pH vrednosti i da je maseni odnos polimer/metal potreban za vezivanje samo bakar jona jednak 3,0 [74].

Ispitivanjem MF/UF u kombinaciji sa kompleksiranjem na stanje membrane, i efekta pH i organskih liganada, tačnije etilendiamintetrasirćente kiseline (EDTA), nitrilotriacetatne kiseline (NTA), i limunske kiseline, na uklanjanje Cd(II) u ultrafiltraciji poboljšanoj polielektrolitima (PEUF), kao i nanofiltracije lužnih rastvora industrijskih čvrstih otpada korišćenjem Nanomax-50 membrana, rezultati su pokazali da zadržavanje varira od 96 do 99%, što je dokazano da zavisi od sastava rastvora i operativnih uslova [75-77].

Pregledom literature i naučnih istraživanja zapažen je povećan interes za primenu biomaterijala [78] i razvoj ekološki prihvatljivih tehnika prečišćavanja otpadnih voda. Ovi materijali zbog svojih karakteristika imaju visok potencijal za uklanjanje toksičnih teških metala iz životne sredine.

### **Kompleksiranje jona teških metala sa derivatima celuloze**

Na osnovu različitih istraživanja pretpostavlja se da se vezivanje metala sa biomaterijalima odvija putem različitih mehanizama poput razmene jona, kompleksiranja, koordinacije, heliranja, fizičke adsorpcije i mikroprecipitacije. Takođe, u biosorbentima su moguće reakcije redukcije i oksidacije. Zbog složenosti strukture biomaterijala neki od ovih mehanizama mogu delovati istovremeno u različitoj meri što će zavistiti od sastava biosorbenta, svojstava površine i funkcionalnih hemijskih grupa. Teški metali u jonskom obliku su katjoni koji mogu lako da reaguju sa anjonskim jedinjenjima ili površinama elektrostatičkim interakcijama. Manje efikasan mehanizam je vodonična veza. Dodatni uticaj na način vezivanja teških metala za biomaterijale ima širok spektar hemijskih struktura, pH, koncentracija soli i prisustvo liganda [79]. Interakcije polielektrolit-metal su prevashodno elektrostatičke, dok su interakcije helatni polimer-metal koordinativne i više su selektivne nego jonske interakcije.

Celuloza, kao prirodni i rasprostranjen materijal, može igrati dominantnu ulogu u prečišćavanju otpadnih voda iz mnogih izvora. Istraživanja su pokazala da se celuloza može fizički i hemijski modifikovati da bi se stvorili različiti materijali, koji se dalje mogu koristiti. Materijali na bazi celuloze imaju prirodnu sposobnost vezivanja teških metala zbog prisustva hidroksilnih funkcionalnih grupa. Modifikacije i predtretmani poboljšavaju adsorpcioni kapacitet celuloznog biopolimera. Materijali na bazi celuloze koji potiču iz otpada predstavljaju održivi način za prečišćavanje otpadnih voda u zemljama u razvoju [80].

Interakcija između celuloznih tekstilnih materijala i jona metala može pratiti različite mehanizme kao što su bubrenje, razmena jona i kompleksiranje metala. Kompleksi teških

metala mogu nastati u polisaharidnoj matrici reakcijama razmene liganda. Količina kompleksa metala sa celuloznim materijalom zavisi od korišćenog koliganda i pH rastvora kompleksa. Stoga količina metala kompleksiranog sa celulozom nije ograničena sadržajem karboksilnih grupa u celuloznom materijalu i visoke koncentracije jona metala mogu se taložiti u nerastvornom celuloznom materijalu.

Zavisno od vrste prisutnog jona metala, u slučaju jona kalcijuma vezivanje jona se odvija putem jonske razmene, dok se u slučaju teških metala vrši putem razmene liganda. Tip katjona metala koji se vezuje i odabir odgovarajućih uslova za vezivanje metala određuju hemijski mehanizam koji se javlja i kapacitet vezivanja celuloze. U prvom koraku u rastvoru se formiraju kompleksi jona metala ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , itd.) i koliganda (amonijak, etilendiamin, vinska kiselina itd.). Kada se celuloza (ligand) uvede u sistem, dolazi do nadmetanja između nerastvorljivog polisaharidnog liganda i rastvorljivog koliganda. Kada je jon metala u stanju da formira kompleks sa polisaharidnom matricom i kada je stabilnost metalno-jonskog kompleksa dovoljno slaba, dolazi do razmene metala između liganda i koliganda. Važni parametri za stvaranje stabilnog kompleksa između jona metala i liganda (celuloza), su stabilnost kompleksa jon metala/koligand u rastvoru i pH vrednosti rastvora [81].

Istraživanjem upotrebe prirodnih oblika celuloze, kao i njenih modifikovanih oblika, i njenoj efektivnosti kao adsorbenta za uklanjanje teških metala iz otpadnih tokova nađeno je da su kapaciteti adsorpcije teških metala za materijale od modifikovane celuloze značajni i da su nivoi primanja slični, kako za prirodne materijale tako i za komercijalne tipove jon izmenjivačkih smola. Pokazalo se da mnogi od modifikovanih celuloznih adsorbenata mogu da se regenerišu i ponovo upotrebljavaju određen broj adsorpciono-desorpcionih ciklusa, omogućavajući adsorbovanog teškog metala u koncentrovanijem obliku [82, 83]. Do sličnih rezultata se došlo i prilikom razmatranja rezultata ispitivanja membranskih hibridnih procesa koji sadrže višestruke polimerne funkcionalne grupe za uklanjanje teških metala ( $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  i  $\text{Cr(III)}$ ) iz sintetskih otpadnih voda, kada je proces podeljen na tri nivoa: vezivanje teških metala (adsorpcija) pomoću vezujućeg (kompleksirajućeg) agensa, filtracija otpadne vode pomoću ultrafiltracionog procesa i regeneracija vezujućeg materijala [84].

Kada se razmatraju derivati celuloze, karboksimetilizovana-bakterijalna celuloza (CM-BC) i samo bakterijana celuloza (BC), kao agens za uklanjanje metala iz vodenih rastvora, dobijene su dobre adsorpcione performanse na optimalnih  $\text{pH}=4,5$ . Ovakva celuloza se dobija sintetizovanjem pomoću asetobakter *Ksilijsuma* uz dodavanje vodenog rastvora karboksimetilizovane celuloze (CMC) u kulturu medijuma. U odnosu na BC, CM-BC je dala bolje rezultate kapaciteta adsorpcije sa vrednostima od  $12,6 \text{ mgCu/g}$  i  $60,42 \text{ mgPb/g}$  [85]. Primetan je istraživački interes za primenu kopolimernih mikročestica i nanočestica ili hidrogelova sa umreženom trodimenzionalnom mrežnom strukturom kao adsorbenata za adsorpciju jona teških metala. Hidrogelovi imaju puno funkcionalnih grupa i jedinstvenu mrežnu strukturu zbog čega mogu da efikasno adsorbuju jone metala. Mane su jer se u praksi koriste čisti sintetički polimeri sa niskom stabilnošću, visokim proizvodnim

troškovima i lošim ekološkim karakteristikama. Iz ovih razloga se ispituju organski/neorganski hidrogelni kompoziti na bazi jeftinih, netoksičnih i biorazgradivih polisaharida i neorganskih glinenih minerala. Među brojnim polisaharidima, izdvaja se celuloza sa odličnom biorazgradljivošću i biokompatibilnošću. Ipak, zbog slabe rastvorljivosti i reaktivnosti češće se koristi natrijum karboksimetil celuloza (CMC), derivat celuloze sa karboksimetil grupama ( $-\text{CH}_2\text{COONa}$ ) koje su zamenile atom vodonika u nekim od hidroksilnih grupa na celuloznom kosturu [86]. Polarne karboksilne grupe je čine rastvorljivom, hemijski reaktivnom i jako helatnom, pa je primena CMC kao adsorbenta u porastu. Adsorpcija olova i cinka na karboksimetil celuloznom-graft-poli(akrilna kiselina)/monmorilonit (CMC-g-PAA/MT) kompozitnom hidrogelu u velikoj meri zavisi od pH. Na osnovu strukturne analize pre i posle adsorpcije utvrđeno je da je formiranje kompleksa između jona teških metala i karboksilnih grupa hidrogela glavni mehanizam adsorpcije [87]. Hidrogel na bazi karboksimetil celuloze (CMC) i epihlorohidrina (ECH) kao sredstva za umrežavanje korišćen je za adsorpciju bakra, nikla i olova iz vodenih rastvora [88]. Adsorpcija jona metala odvijala se formiranjem koordinacione veze sa atomima kiseonika u karboksilnim grupama na zrnima hidrogela. Kapacitet adsorpcije se povećavao sa povećanjem početne koncentracije jona metala i pH vrednost rastvora.

Iz teorijskih proračuna adsorpcije hroma, bakra i kadmijuma u matricama karboksimetilceluloze (CMC) i celuloznog ksantata (CKS) dobijene su mape elektrostatickog potencijala, graničnih molekularnih orbitala, indeksa reaktivnosti [89]. Na osnovu analize zaključeno je da bi katjoni stupili u interakciju sa kiseonikom iz CMC i CKS, kao i sa sulfo grupom iz CKS. Utvrđena je priroda interakcije, u kojoj su interakcije u položaju „b“  $\text{CMC}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CMC}-\text{Cd}^{2+}$  i položaju „a“  $\text{CMC}-\text{Cd}^{2+}$  i „a“ u  $\text{CKS}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CKS}-\text{Cd}^{2+}$  i „b“ na mestu  $\text{CKS}-\text{Cr}^{3+}$  predstavljale elektrostaticke, a ostale interakcije bile su delimično kovalentne.

### **Kompleksiranje metala sa aminokiselinama**

Kao što je već napomenuto upotreba procesa mikrofiltracije nije moguća za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda, jer zbog svoje male molekulske mase prolaze kroz pore membrane. Ukрупnjavanje veličine ovog molekula, kompleksiranjem i vezivanjem u makromolekul, omogućava se i upotreba mikrofiltracije kao procesa prečišćavanja vode od teških metala. Aminokiseline sadrže neke reaktivne grupe sposobne da heliraju teške metale. Takođe, neki polipeptidi i proteini mogu se koristiti za kompleksiranje teških metala iz otpadnih voda.

Aminokiseline (AK), imaju amino funkcionalnu grupu  $-\text{NH}_2$  i karboksilnu funkcionalnu grupu  $-\text{COOH}$  vezanu za alifatičan ugljenik,  $\alpha$ -ugljenik. Preko ovih grupa aminokiseline formiraju stabilne helate sa različitim jonima metala. U prirodi je izolovano preko 700 aminokiselina, dok se u ljudskom organizmu nalazi oko 60. Razlikuju se prema bočnom lancu vezanom za  $\alpha$ -ugljenik koji se razlikuju u veličini, obliku, naelektrisanju, kapacitetu vezivanja vodonika i hemijskoj reaktivnosti. Ovi lanci zapravo diktiraju različite hemijske osobine aminokiselina i upravo oni omogućavaju proteinima da formiraju veliki broj različitih struktura. Tako npr. imidazolna grupa histidina, karboksilatna grupa aspartata i

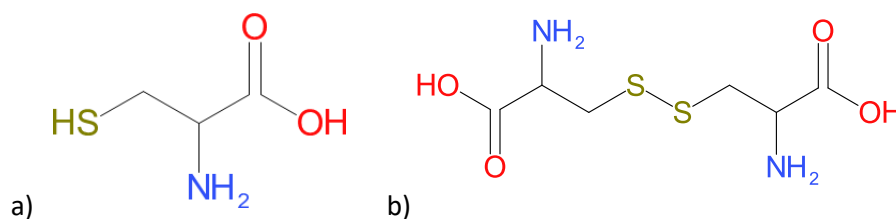


glutamata, fenolni prsten tirozina i tiolna grupa cisteina, služe kao mesta za vezivanje metala nekovalentnim ili slabim interakcije kao što su vodonične veze, kation- $\pi$  interakcije ili hidrofobne interakcije [90, 95].

Prema karakteristici bočnog lanca aminokiseline se mogu podeliti na:

- **nepolarne**; alanin, fenilalanin, izoleucin, leucin, prolin, triptofan i metionin;
- **polarne**: (-SH, -CO, -NH, -OH) učestvuju u formiranu proteina; asoaragin, cistein, glutamin, glicin, treonin, tirozin, serin;
- **kisele** (negativno naelektrisan bočni lanac); glutaminska i asparaginska;
- **bazne** (pozitivno naelektrisan bočni lanac); arginin, histidin i lizin.

**Cistein** (2-amino-3-sulfonilpropanska kiselina,  $C_3H_7NO_2S$ ) je aminokiselina sa polarnim ali nejonizovanim bočnim lancem. Zbog bočnog lanca, koji je nepolaran, se naziva i tilol, a obično se cistein svrstava u hidrofobne aminokiseline. Tilolna grupa ima jak afinitet prema jonima teških metala. Proteini koji sadrže cistein u svojoj strukturi takođe čvrsto vezuju metale, kao što je metalotionein. Strukturna formula se može predstaviti kao na slici 2.5.a)



Slika 2.5. Strukturna formula a) cisteina i b) cistina [94]

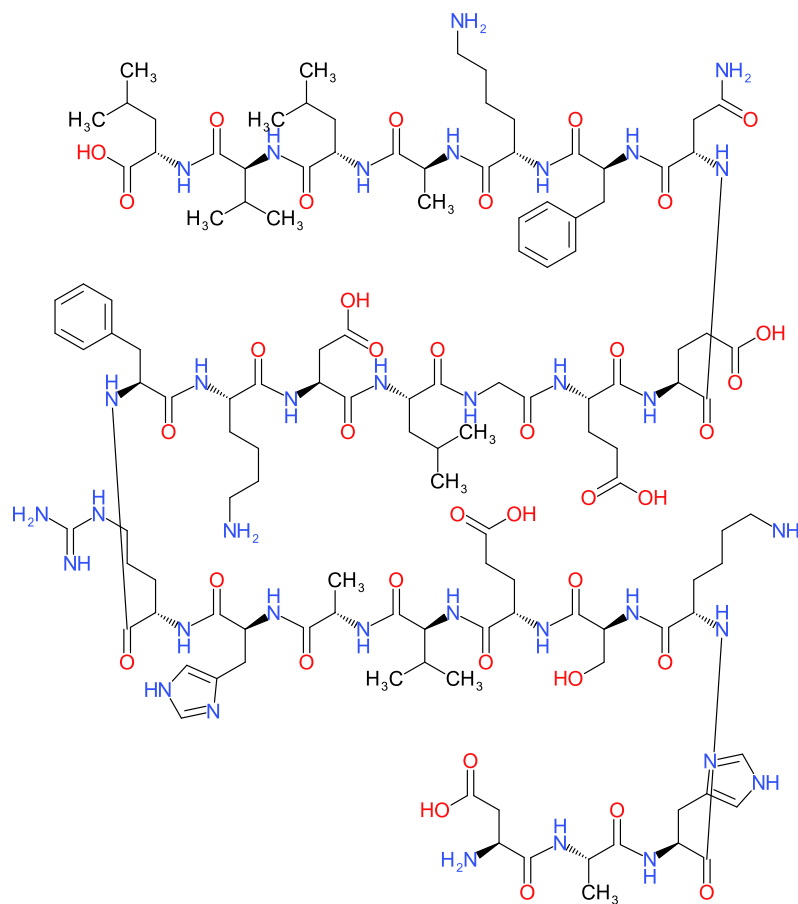
Oksidacijom cisteina formira se kovalentno vezana neesencijalna dimerna aminokiselina **L-cistin** (videti sliku 2.5.b)). Cistin se formira spajanjem dva cisteina disulfidnim mostom. Prirodno se javlja u urinu i deponovanjem u bubrezima može formirati kamenac. Koristi se u farmaciji za proizvodnju lekova kojima se leči bronhitis i slična sluzna oboljenja.

Cistein može da reaguje sa metalima zahvaljujući karboksilnoj, amino i/ili tiol grupama [91]. Sumpor obrazuje vodonične i/ili metalne veze koristeći dva usamljena para, dok su veze između metala i hidrosilnih grupa povezane sa dipolnim momentom. Iznenađujuće je da uprkos velikom kapacitetu da helira teške metale postoji malo studija o upotrebi ove aminokiseline u procesima remedijacije.

**Triptofan** (2C)-2-amino-3-(1X-indol-3-ul) propanska kiselina,  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ ) je esencijalna aminokiselina koja se koristi i u ljudskoj ishrani. Nalazi se u genetičkom kodu kao jedna od dvadeset uobičajenih AK, dok se u prirodi nalazi u belančevinama kao stereozomer. Od ostalih AK se razlikuje po svojoj strukturi sa karakterističnim indolnom prstenu vezanim za a-karboksilnu i a-amino grupu (slika 2.6 a)).

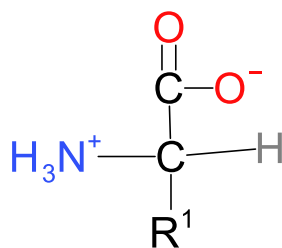


[[[(2S)-6-amino-2-[[[(2S)-2-[[[(2S)-2-[[[(2S)-2-amino-3-karboksi-propanoil]amino]propanoil]amino]-3-(1H-imidazol-4-il)propanoil]amino]hexanoil]amino]-3-hidroksi-propanoil]amino]-4-karboksi-butanoil]amino]-3-metil-butanoil]amino]propanoil]amino]-3-(1H-imidazol-4-il)propanoil]amino]-5-guanidino-pentanoil]amino]-3-fenil-propanoil]amino]heksanoil]amino]-3-karboksi-propanoil]amino]-4-metil-pentanoil]amino]acetil]amino]-4-karboksi-butanoil]amino]-4-karboksi-butanoil]amino]-4-okso-butanoil]amino]-3-fenil-propanoil]amino]heksanoil]amino]propanoil]amino]-4-metil-pentanoil]amino]-3-metil-butanoil]amino]-4-metil-pentanska kiselina,  $C_{123}H_{193}O_{37}N_{35}$ ), prisutan u životinjskom i biljnom svetu (jaja, mleko, krv i sl.), predstavlja prosti protein koji hidrolizom izdvaja samo aminokiseline. Prikazan je strukturno na slici 2.8. Prostii proteini su specifični po tome što u sebi sadrže i više stotina aminokiselina i služe kao prenosici drugih aminokiselina [95].



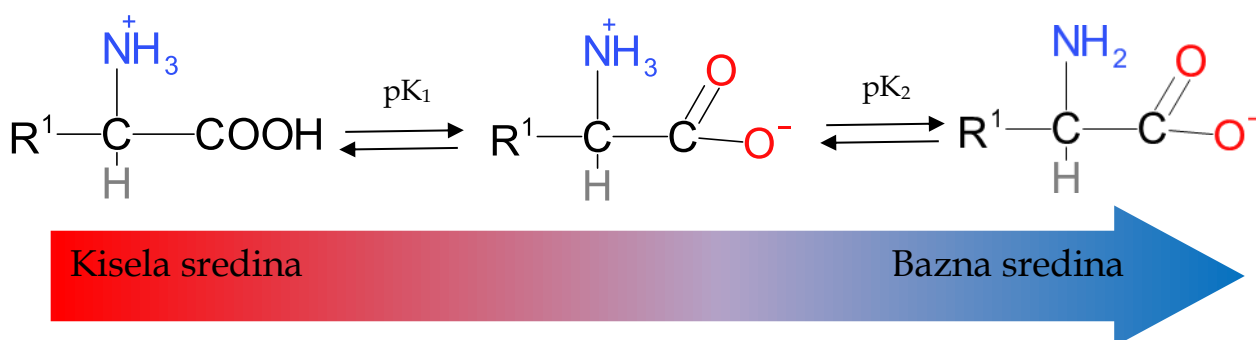
Slika 2.8. Strukturna formula albumina [94]

Po svojim osobinama aminokiseline više odgovaraju neorganskim jedinjenjima. Rastvaraju se u vodi i različitim alkoholima, a nerastvorni su u organskim rastvaračima koji nemaju hidroksilnu grupu. Imaju visoku tačku topljenja, pokazuju i kisele i bazne osobine jer sadrže i kiselu i -COOH i baznu -NH<sub>2</sub> grupu. Aminokiseline se u kristalnom stanju javljaju u obliku tzv. cviter jona koji se može prikazati strukturnom formulom na slici 2.9.



Slika 2.9. Strukturna formula cviter jona [94]

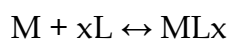
Cviter jon se u vodenim rastvorima nalazi u ravnoteži između anjona i katjona, što se može prikazati sledećom ravnotežnom jednačinom (slika 2.10).



Slika 2.10. Ravnoteža cviter jona, katjona i anjona u vodenom rastvoru [48]

U zavisnosti od pH vrednosti rastvora, aminokiselina se može ponašati i kao kiselina i kao baza. Položaj ove ravnoteže pored pH rastvora zavisi i od prirode odgovarajuće kiseline. Kao što se vidi na slici u jako kiseljoj sredini aminokiselina će se najviše naći u obliku katjona [48].

Aminokiseline sa teškim metalima grade komplekse tipa helata, upravo zahvaljujući povoljnom prostornom rasporedu i rastojanjima između karboksilnih i amino grupa. U ovakvim kompleksima metal se vezuje kovalentnom vezom. Pošto su aminokiseline u ovakvim reakcijama u obliku anjona bolje vezivanje će biti u alkalnoj sredini. Formiranje kompleksa se može predstaviti sledećom reakcijom:

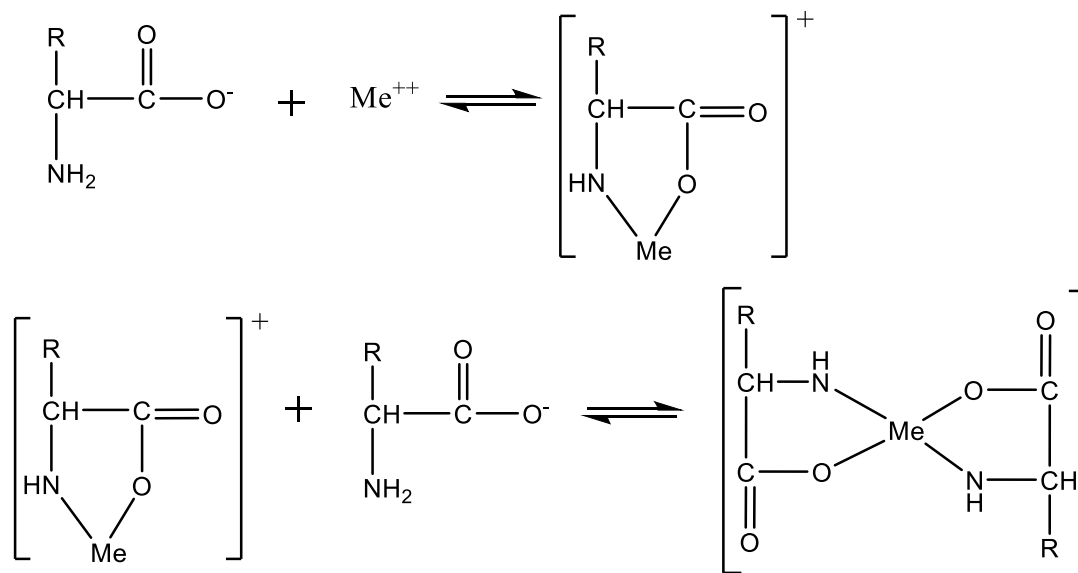


gde je M jon metala a L ligand.

Konstanta stabilnosti karakteristična za svaki katjon M se predstavlja sledećom formulom:

$$K_x = \frac{[ML_x]}{[M][L]^x} \quad (2.5)$$

M jon metala se ponaša kao slaba kiselina a L ligand kao slaba baza tako da ova konstanta zavisi od pH, dok sa druge strane kompleks koji nastane  $ML_x$  može biti amfoteran [48]. Formiranje kompleksa metala i aminokiseline koja sadrži jednu amino i jednu karboksilnu grupu odvija se u koracima predstavljenim sledećim mehanizmom (slika 2.11.):



Slika 2.11. Mehanizam vezivanja aminokiseline i metala [95]

Postoji nekoliko faktora koji mogu uticati na stabilnost i količinu kompleksa metala formiranog na konstantnoj pH i temperaturi. To su sterna faktor, kiselost  $\alpha$ -amonijum grupe i prisustvo funkcionalnih grupa u bočnom lancu koje takođe mogu reagovati sa jonima metala.

### 2.2.5. Modelovanje mikrofiltracije

Tokom separacije membranskim procesima kod kojih je pogonska sila primenjeni pritisak, performanse membrane mogu da se menjaju značajno tokom vremena, odnosno dolazi do smanjenja fluksa tokom vremena. Razlozi za ovakvo ponašanje su koncentraciona polarizacija i onečišćenje membrane, odnosno adsorpcija, formiranje gel sloja, kolača ili začepeljivanje pora. [96-101]. Glavni zahtev komercijalne primene membranskih procesa je postizanje visokog zadržavanja sa visokim vrednostima fluksa. Zbog toga je važno smanjiti učestalost pojave smanjenja fluksa i predvideti njegovo ponašanje fluksa u sistemu.

Kako bi se bolje razumeli efekti onečišćenja membrane u toku procesa filtracije mogu se koristiti matematički modeli pada fluksa, pomoću kojih bi se mogli predvideti promene u sistemima ultra/mikrofiltracije pre samog projektovanja. Najčešće se modeli odnose na ukršteni tok, dok transferzalna filtracija, posebno kada se koristi sa velikim ( $> 1 \mu$ ) česticama i/ili sa MF membranama, može adekvatno biti opisana poznatim modelima filtracionog kolača.

Prilikom modelovanja fluksa tokom mikrofiltracionog procesa najznačajniji problem je nemogućnost tačnog modelovanja fenomena koji se dešavaju blizu površine membrane.

Model procesa kontrolisanog pritiskom važi u idealnim uslovima kada se proticanje fluida može opisati Hagen Poazejevim zakonom viskoznog strujanja i jednačinom:

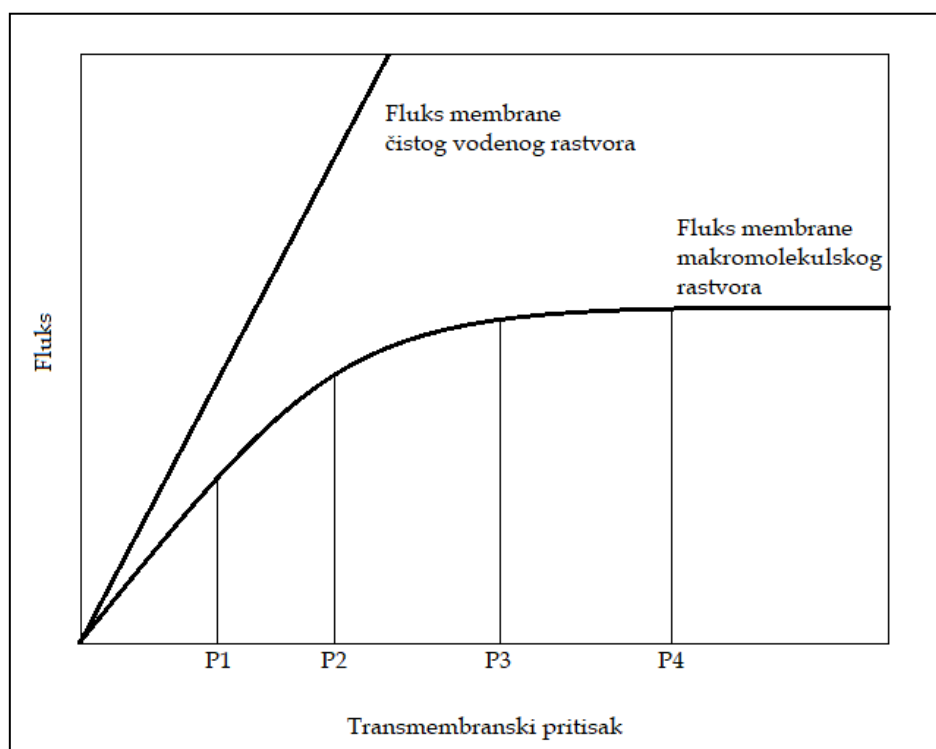
$$J = \frac{\varepsilon d_p^2 P_T}{32 \Delta x \eta} \quad (2.6)$$

gde je:  $J$  posmatrani fluks,  $\varepsilon$  poroznost površine membrane,  $d_p$  prečnik pora,  $P_T$  primenjeni pritisak,  $\Delta x$  debljina membrane i  $\eta$  viskoznost fluida.

Pod idealnim uslovima smatra se:

- uniformnost raspodele pora istih veličina,
- zanemarljiva koncentraciona polarizacija,
- odsustvo onečišćenja membrane,
- laminaran protok,
- konstantna gustina fluida,
- nezavisnost protoka od vremena.

Prema jednačini 2.6 uočava se da je fluks direktno proporcionalan primenjenom pritisku a obrnuto proporcionalan viskozitetu fluida. Poznato je da viskozitet zavisi od temperature pa iz toga proističe da sa povišenjem temperature ili transmembranskog pritiska može da dođe do povećanja fluksa permeata [102]. Usled povećanja pritiska vremenom na površini membrane će se formirati površinski gel-sloj koloidnih materijala usled čega dolazi do usporavanja fluksa i formiranja platoa. Na slici 2.12 se može videti da je zavisnost fluksa čiste vode linearna, za razliku od vrednosti fluksa rastvora kada dolazi do nastanka gel sloja i zavisnost nije više linearna. Između pritiska  $P_2$  i  $P_3$  je oblast gde se generiše najtanji sloj gela na membrani. Pri većim pritiscima, kao što je  $P_4$  formira se deblji sloj na površini membrane koji se stabilizuje vremenom i dovodi do trajnog onečišćenja membrane. U ovoj oblasti proces postaje kontrolisan prenosom mase i model procesa kontrolisanog pritiskom nije više primenljiv.



Slika 2.12. Korelacije radnih parametara filtracionog procesa i fluksa [102]

Najčešće primenjivani model teorije filma (gela) pretpostavlja da u sistemu nema uticaja pritiska. Brzina kojom se rastvorak sa površine membrane prenosi nazad u masu rastvora kontroliše vrednost fluksa. Matematički model se izražava jednačinom:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_G}{c_B} = k \ln \frac{c_G}{c_B} \quad (2.7)$$

gde je  $D$  koeficijent difuzije,  $\delta$  debljina graničnog sloja,  $c_G$  koncentracija gela,  $c_B$  koncentracija odbijenog rastvorka i  $k$  koeficijent prenosa mase. Na fluks se može uticati povećanjem  $k$  koliko god je to moguće, npr. uticanjem na umanjenje  $\delta$ .

Model otpora koristi koncept otpora u seriji za opisivanje fluksa u celom opsegu primenjenog pritiska tokom UF/MF procesa. Hagen Poazejev zakon se, uz pretpostavku idealne membrane i napojnog rastvora, može napisati kao:

$$J = \frac{P_T}{R_M} \quad (2.8)$$

gde je  $1/R_M$  koeficijent permeabilnosti membrane a  $R_M$  predstavlja unutrašnji otpor membrane određen pomoću čiste vode kao napojnog rastvora. Kako napojni rastvor u realnim uslovima nije idealan, potrebno je dodati otpor onečišćenja membrane  $R_F$ , otpor koncentracione polarizacije i granični sloj  $R_G$ . Na ovaj način se jednačina koriguje u:

$$J = \frac{P_T}{R_M + R_F + R_G} \quad (2.9)$$

Sada se može uočiti da je pri niskim pritiscima  $R_G$  manji od  $R_M + R_F$  i fluks postaje funkcija pritiska  $R_G = \varphi P_T$ , dok pri visokim pritiscima  $R_G$  postaje relativno velik. Fluks je manje zavisen od pritiska i približava se graničnoj vrednosti  $1/\varphi$  gde je  $\varphi$  parametar na koji utiču promenljive prenosa mase (viskoznost, temperatura, brzina i sl.).

Po *modelu osmotskog pritiska* pretpostavlja se do odstupanja fluksa dolazi isključivo zbog osmotskog pritiska na površini membrane. U modelu procesa kontrolisanog pritiskom, pogonska sila za fluks u Hagen-Poisejevom zakonu je data razlikom primenjenog i osmotskog pritiska ( $P_T - \Delta\pi$ ). Kako se smatralo da je osmotski pritisak makromolekula zanemarljiv u poređenju sa primenjenim transmembranskim pritiskom,  $\Delta\pi$  je bilo izostavljeno iz ovog modela. Međutim za slučaj visokog fluksa i niskog koeficijenta prenosa mase, koncentracija makromolekula na površini membrane postaje velika pa osmotski pritisak postaje značajan. Kada se ovo uzme u obzir jednačina za fluks glasi:

$$J = \frac{P_T - \Delta\pi}{R_M} = \frac{P_T - \pi_M}{R_M} \quad (2.10)$$

gde je  $\pi_M$  osmotski pritisak čija vrednost zavisi od koncentracije na površini membrane a ne od koncentracije u masi rastvora.

Glavni problem ovog modela je što nema dovoljno podataka za osmotski pritisak, dok se koeficijenti prenosa mase mogu izračunati iz odgovarajućih jednačina.

Pokazalo se da nijedan od opisanih filtracionih modela nije podesan za praćenje podataka o padu fluksa tokom celog vremena filtracije. Takođe, mnoge studije su pokazale da dolazi do promene u mehanizmu onečišćenja tokom procesa filtracije. Novi matematički modeli se razvijaju i trenutno postoji niz istraživanja za predviđanje fluksa, onečišćenja i koeficijenta zadržavanja teških metala iz otpadnih voda koristeći različite tipove modela u kombinaciji sa mikrofiltracijom (videti poglavlje 2.4). Modeli veštačke neuronske mreže (ANN) privlače sve veću pažnju kao nova aplikacija za utvrđivanje sofisticiranih odnosa između ulaznih i izlaznih varijabli [101]. ANN koriste proces učenja obukom umesto klasičnog programiranja koje se obično koristi u modeliranju. Ne treba im precizan fizički odnos ulaznih vrednosti, mogu izračunati nelinearne odnose između promenljivih u složenim sistemima. Zbog toga su pogodni za upotrebu u situacijama kada matematički linearni modeli nisu primenljivi. Među brojnim naučnim radovima vrlo malo se proučava pad fluksa u šaržnim filtracijama kao i MF/UF procesi šaržnih sistema. Pošto su oba procesa široko korišćena u laboratorijskim istraživanjima uklanjanja zagađujućih materija iz otpadnih voda, kao što je gore navedeno, značajno je modelovati ove procese i predvideti njihove performanse. Ovi podaci mogu biti osnovni za ekstrapolaciju u tretmanu industrijskih razmera. U nastavku će biti obrazložen način funkcionisanja veštačkih neuronskih mreža i značajnost njihove primene.



## 2.3. Veštačke neuronske mreže (ANN)

### 2.3.1. Uvodna razmatranja

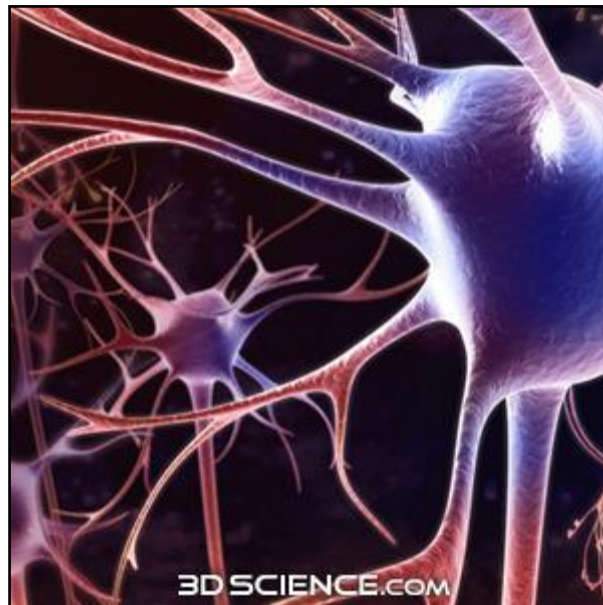
Težnjom ka razvoju sistema koji će moći da parira kompleksnom inteligentnom sistemu rešavanja problema biološkog mozga razvijaju se veštačke neuronske mreže kao sistemi koji najbliže opisuju logiku rešavanja problema na način na koji ljudski mozak rešava problem [103]. Iako je način funkcionisanja biološkog mozga još uvek neistražen do kraja [104], dovoljno je poznato osnovnih načina da se mogu konstruisati veštačke neuronske mreže (ANN) kao jedan od alata. ANN takođe logički pristupaju rešavanju problema, učenjem na prethodnim iskustvima, primenom na zadati problem i iznalaženjem povoljnog rešenja.

Razvoj veštačke inteligencije svoje prve korake čini četrdesetih godina prošlog veka postavljanjem matematičkog modela biološkog neurona [105]; od tada razvoj uključuje interdisciplinarnost više nauka (matematika, fizika, neurologija, anatomija, hemija i sl.) sa ciljem što boljeg razumevanja i simuliranja rada ljudskog mozga u smislu detekcije signala, prenosa istog, postupka donošenja odluka i načina pamćenja [106]. Tehnološkim napretkom neuroni veštačke neuronske mreže brže funkcionišu nego pojedinačan ljudski neuron ali zbog velike povezanosti neurona u ljudskom mozgu (10<sup>11</sup> bioloških neurona u mozgu) isti čine mrežu koja brže rešava probleme [107]. Međutim sa druge strane korišćenjem ANN postoji mogućnost primene više paralelnih mreža za rešavanje više problema u isto vreme, što biološkom mozgu predstavlja problem [108].

Na ovaj način ANN su našle veliku primenu u rešavanju optimizacionih problema, prepoznavanja slika, glasova, prognoziranja i sl. [109-114]. Takođe, ANN u odnosu na tipične računarske programe imaju velike razlike. Iako su zastupljeniji, računarski programi su detaljno razrađeni na sekvencionalnoj, determinističkoj logici sa niskim nivoom paralelizma, dok su ANN u mogućnosti da brzo promene logiku i prilagode se prirodi problema [115, 116]. Računarski programi su pogodniji za rešavanje problema zasnovanih na algoritmima dok su neuronske mreže pogodnije za nealgoritamske probleme kao što su klasifikacija, prepoznavanje i odlučivanje [117].

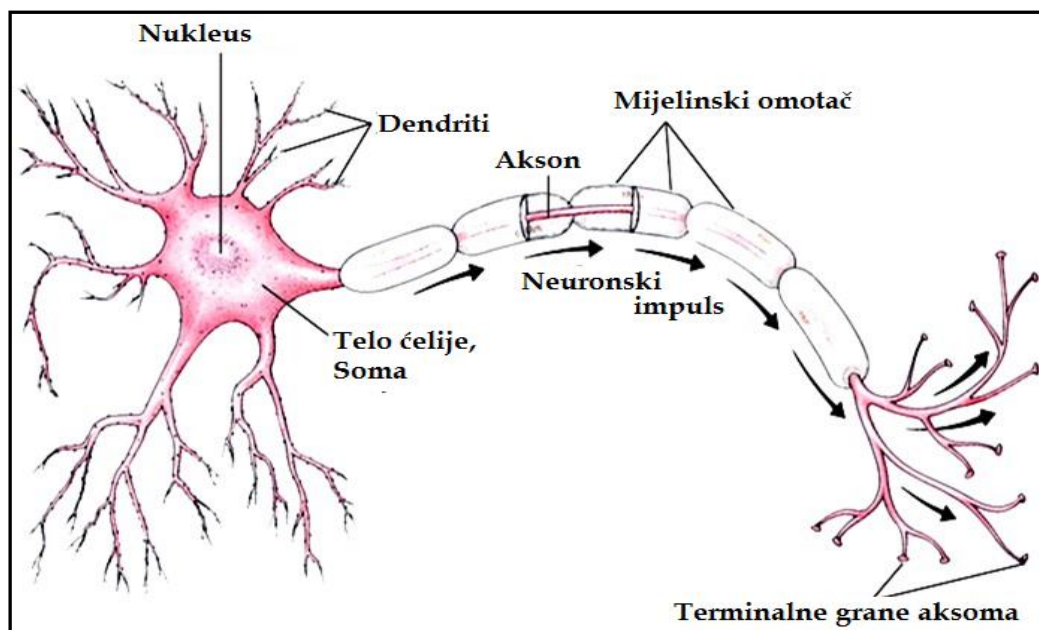
### 2.3.2. Osnovni delovi neuronske mreže i njihov način rada

Sastav veštačke neuronskih mreža čine neuroni, koji predstavljaju elemente obrađivanja signala (slika 2.13). Neuroni primljeni ulazni signal (elektrohemijski impuls) pretvaraju u proporcionalan odgovor, takozvani izlaz. Signali koji se na ovaj način obrađuju u veštačkom neuronu slično se mogu menjati kao što se menjaju sinapse kod bioloških mreža [118].



Slika 2.13. Grafička interpretacija izgleda međusobne povezanosti neurona [119]

Biološki neuron ima uvek istu grupu elemenata kojima se povezuje sa drugim neuronima. Sadrži ulazni element, dendrit, koji se preko sinapse povezuje sa drugim neuronom, dok se sa druge strane nalazi izlazni element seakson, koji se dalje grana na aksonske ogranke i završne tačke (slika 2.14). Na ovaj način se u mozgu prenose informacije, izlaze iz jednog neurona i prelaze na drugi kao ulaz [119].

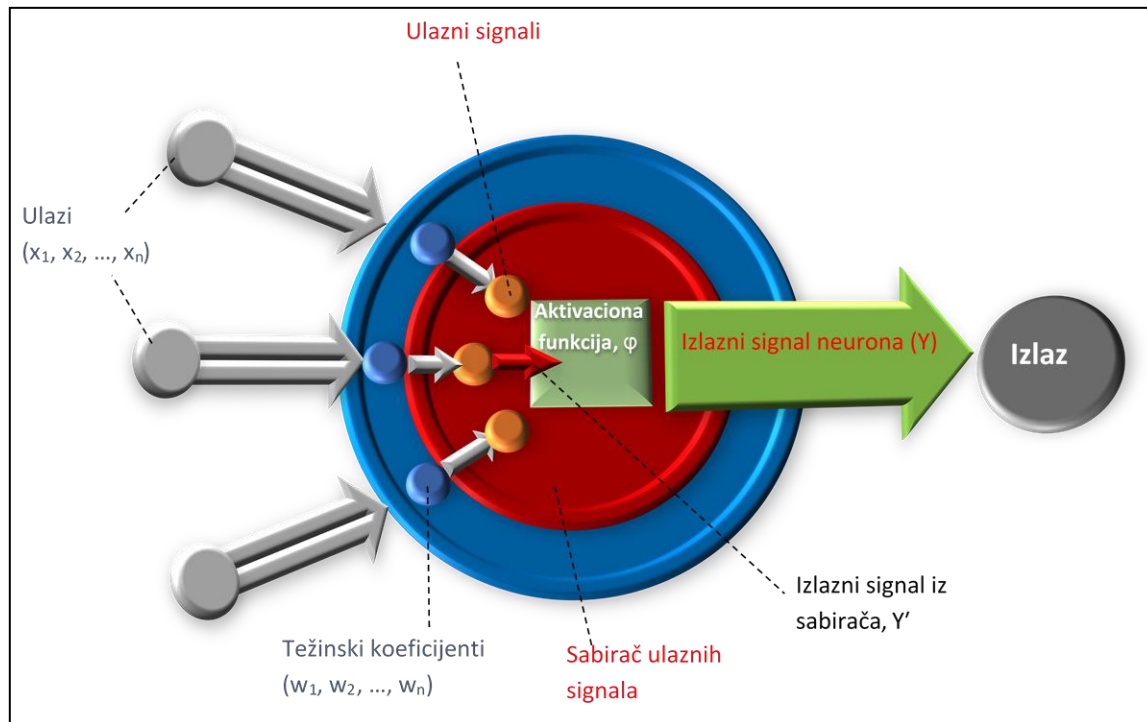


Slika 2.14. Struktura biološkog neurona [120]

Veštački neuron se sastoji od tri osnovna elementa (slika 2.15.):

1. težinskih koeficijena,  $w$
2. sabirača ulaznih signala,  $\sum$
3. aktivacione funkcije,  $\varphi$

Ulazni signal predstavlja proizvod ulazne veličine ( $x_n$ ) i odgovarajućeg težinskog koeficijenta ( $w_n$ ). U sabiraču se ovi ulazni signali sumiraju, pri čemu se dobija vrednost izlaznog signala iz sabirača ( $Y'$ ), koji se potom obrađuje nekom zadatom aktivacionom funkcijom ( $\varphi$ ). Rezultat je izlazni signal iz neurona ( $Y$ ) koji predstavlja prihvatljivo rešenje problema.

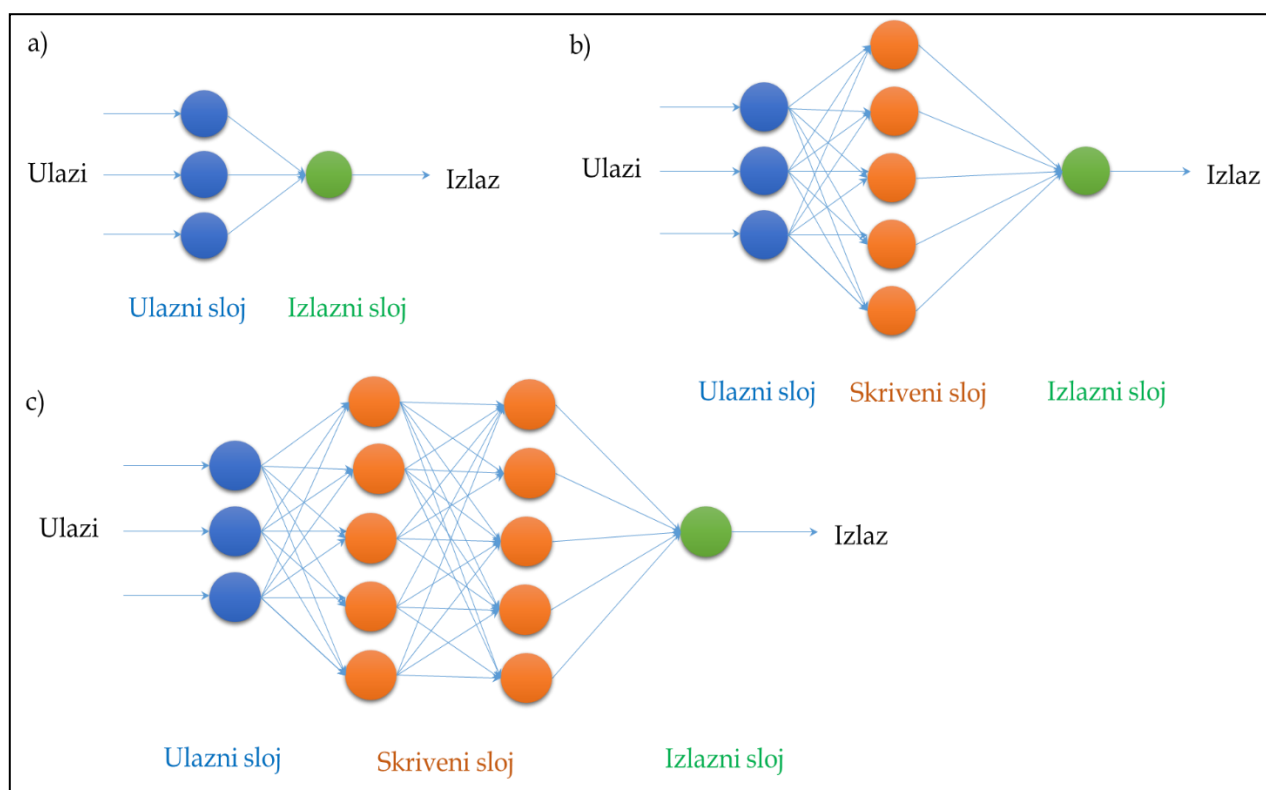


Slika 2.15. Šematski prikaz osnovnih elemenata veštačkog neurona

Preko svakog od dendrita stiže neka informacija koja se prosleđuje neuronu. Fizički posmatrano nisu sve informacije od dendrita podjednako bitne. Pojedini dendriti nose različite informacije, ali na izlazu treba da se pojave uticaji onih koji su, za dati proces, validni. Ova osobina simbolično se kontroliše sinaptičkim težinama, koje su brožane vrednosti, i kojima se množi informacija sa dendrita. Nakon sinapsi sve skalirane veličine od dendrita prelaze u neuron gde se zbirno posmatraju. Ako ova suma ima vrednost koja je iznad praga posmatranog neurona, neuron će biti efikasan, i pomenuti signal modifikovati svojom funkcijom  $\varphi$ . Funkcija  $\varphi$  simboliše inteligentnu funkciju mozga. Kao takva ova funkcija prenosa mora biti ograničena i neopadajuća [121].

Neuron kao samostalan nema funkciju sve dok se ne poveže sa drugim neuronima sa kojima čini mrežu. Kada je u mreži neuron prima signal, spolja ili od drugog neurona, obrađuje ovaj signal zadatom funkcijom kao svoj ulazni signal ( $x$ ), koji je uglavnom u numeričkom obliku i koji dalje putuje u istom obliku. Vezu između dva neurona čini sinapsa ili u veštačko smislu težinski koeficijent ( $W$ ), koji izražavaju značaj svakog ulaza u neuron i njegovu sposobnost da inicira neuron. Težinski koeficijent može da se koriguje u skladu sa ulaznim podacima i na ovaj način obučiti (trenira) neuronska mreža da reši zadati problem[122].

Grupa neurona koja nose podatke se naziva slojem, a vezivanjem najmanje dva ovakva sloja težinskim koeficijentima formira se neuronska mreža. Ovako povezana dva sloja neurona se nazivaju perceptron, gde je jedan sloj ulazni a drugi izlazni. U praksi se pokazalo da se između ovakva dva sloja uvek nađe jedan skriveni sloj u kome se dodatno obrađuju podaci, kada predstavljaju višeslojnu mrežu (videti sliku 2.16). Svi slojevi u jednoj ovako formiranoj neuronskoj mreži komuniciraju sa svojim susednim slojevima tako što je izlaz iz jednog sloja povezan sa ulazom u naredni sloj. Ovako formirana veza se izražava gore pomenutim težinskim koeficijentom [123]. Neuronske mreže imaju prednost u odnosu na matematičke modele upravo iz razloga što mogu obrađivati međusobno fizički nezavisne ulazne informacije [124]. Kako bi sve informacije koje dolaze iz ulaznog sloja bile svedene na isti nivo, i time lakše obrađene u nevidljivom sloju, skaliraju se posebnim funkcijama koje mogu biti linearne, sigmoidne, hiperbolično-tangente itd. (videti tabelu 2.3).



Slika 2.16. Šematski prikaz struktura neuronskih mreža na primeru:

- d) dvoslojne mreže (perceptron),
- e) troslojne mreže (sa jednim skrivenim slojem) i
- f) višeslojne mreže (mreže sa više skrivenih slojeva) [125]

U obradi ulaznih podataka, prvi korak je izračunavanje zbira proizvoda ulaza i njihovih težinskih koeficijenata. Njihove inicijalne vrednosti se najčešće nasumično odabiraju. Ulazi i njihove odgovarajuće težine su vektorske veličine i prikazuju se kao  $x_1, x_2, \dots, x_n$  i  $w_1, w_2, \dots, w_n$ , kao što je prikazano na slici 2.15. Proizvod vektora ulaznog signala i njenog težinskog koeficijenta predstavlja njihovu sličnost. Rezultat ovog proizvoda je maksimalan

kada su ova dva vektora jednako usmerena, dok je minimalan ako su suprotno usmereni [126]. Jednačinom 2.11, u skrivenom neuronskom sloju se sumiraju rezultati ulaznih veličina i kao rezultat se ne dobija vektor već broj [122-127].

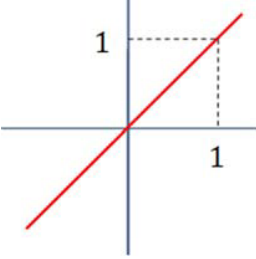
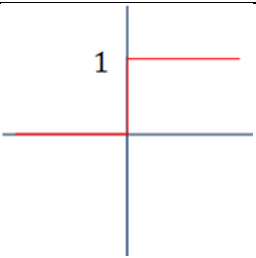
$$Y' = X_1 \cdot W_1 + X_2 \cdot W_2 + \dots + X_n = \sum_{i=1}^n X_i \cdot W_i \quad (2.11)$$

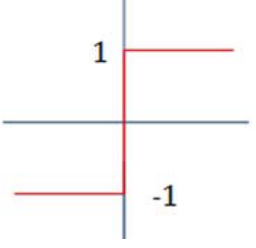
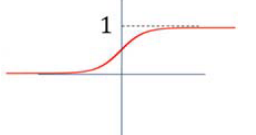
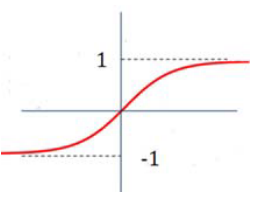
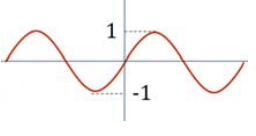
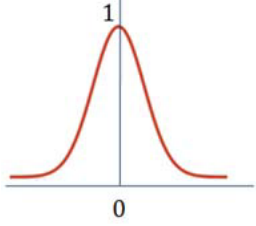
Sabirač ulaznih signala pored svoje osnovne radnje sabiranja težinskih koeficijenata može da se kombinuje korišćenjem različitih algoritama. Ovi algoritmi se organizuju prilikom odabira odgovarajuće arhitekture mreže (videti poglavlje 2.3.3). Sledeći korak rada neurona je prikupljanje izlaznih vrednosti iz sabirača ( $Y'$ ) koji se dalje obrađuje pomoću zadate aktivacione funkcije i kao konačni rezultat dobija vrednost traženog izlaznog signala iz neurona ( $Y$ ) (jednačina 2.12). Kao što samo ime kaže aktivacionu funkciju je potrebno aktivirati, aktiviranje se vrši dostizanjem vrednosti praga (threshold value). Za svaki neuronski sloj vrednost praga je jedinstvena i označava maksimum vrednosti gradijenta funkcije aktivacije [124].

$$Y = f(Y') = f(\sum_{i=1}^n X_i \cdot W_i) \quad (2.12)$$

Kada se uporede sa regulacionim sistemima može se primetiti analogija aktivacione funkcije i pojačanja [123]. Postoje različite funkcije a najčešće korišćene su predstavljene u tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Prikaz nekih od najčešće korišćenih aktivacionih funkcija [127-133]

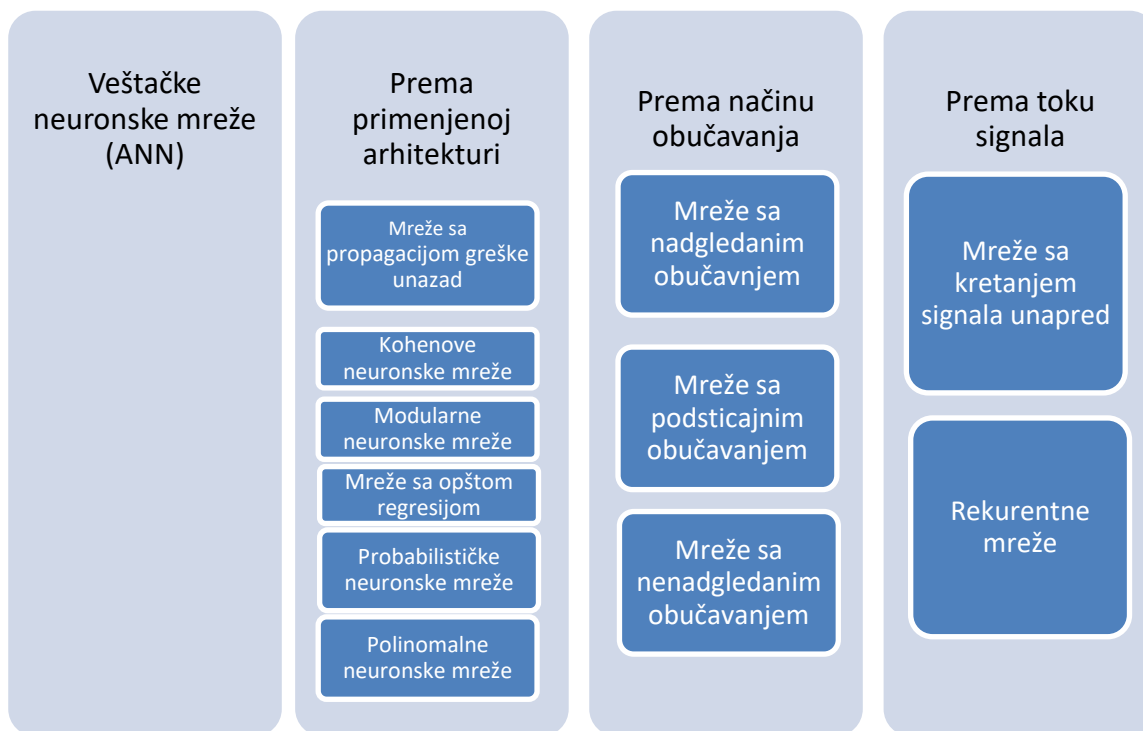
Aktivaciona funkcija	Izgled funkcije	Jednačina	Opseg
Linearna funkcija		$Y = Y'$ (2.13)	$(-\infty, \infty)$
Jedinična odskočna (Hevisajdova) funkcija (Funkcija praga)		$Y = \begin{cases} 1 & \text{za } Y' \geq 0 \\ 0 & \text{za } Y' < 0 \end{cases}$ (2.14)	$\{0,1\}$

Binarna odskočna funkcija		$Y = \begin{cases} 1 & \text{za } Y' \geq 0 \\ 0 & \text{za } Y' = 0 \\ -1 & \text{za } Y' < 0 \end{cases} \quad (2.15)$	$\{-1,1\}$
Sigmoidna (logistička) funkcija		$Y = \frac{1}{1+e^{-Y'}} \quad (2.16)$	$(0,1)$
Tangens hiperbolička funkcija		$Y = \frac{e^{Y'} - e^{-Y'}}{e^{Y'} + e^{-Y'}} \quad (2.17)$	$[-1,1]$
Sinusoidna funkcija		$Y = \sin(Y') \quad (2.18)$	$[-1, 1]$
Gausova funkcija		$Y = e^{(-Y')^2} \quad (2.19)$	$(0,1]$

### 2.3.3. Klasifikacije veštačkih neuronskih mreža

Neki od mogućih načina klasifikacije veštačkih neuronskih mreža mogu biti (slika 2.17):

- prema primenjenoj arhitekturi,
- prema načinu obučavanja mreže i
- prema toku signala

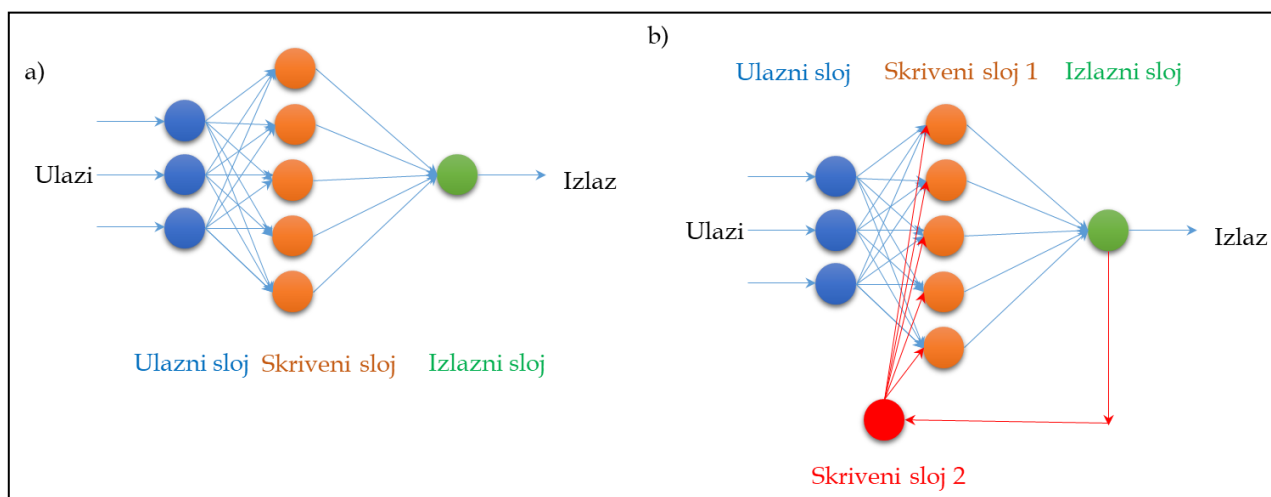


Slika 2.17. Klasifikacija neuronskih mreža [122, 123]

Prema toku signala veštačke neuronske mreže se dele na:

- mreže sa kretanjem signala unapred (*engl. Feed-forward ANN*) i
- rekurentne mreže (*engl. Feed-back ANN*)

Kod prvih signal se kreće u jednom pravcu od ulaznog sloja neurona prenosi ka skrivenom sloju neurona i na kraju dalje prenosi ka izlaznom sloju neurona (slika 2.18.a). Kod drugih se signal može kretati u oba smera između slojeva (slika 2.18.b).



2.18. Veštačke neuronske mreže prema toku signala: a) ANN sa kretanjem signala unapred (*engl. Feed-forward ANN*); b) rekurentna neuronska mreža (*engl. Feed-back ANN*) [123]

U tabeli 2.4. prikazane su različite arhitekture razvrstane prema tome da li pripadaju mrežama sa kod kojih se signal kreće unapred ili u oba smera.

Tabela 2.4. Arhitekture neuronskih mreža prema toku signala [126]

Arhitektura neuronskih mreža	
ANN sa kretanjem signala unapred ( <i>engl. Feed-forward ANN</i> )	Rekurentna ANN ( <i>engl. Feed-back ANN</i> )
Višeslojni perceptron ( <i>MLP – engl. Multilayer perceptron</i> )	Jordan-Elman neuronske mreže (JENN)
Probabilističke mreže ( <i>PNN – engl. Probabilistic neural network</i> )	Kohonenove samoorganizujuće mape ( <i>SOM – engl. Selforganizing map</i> )
Neuronske mreže sa opštom regresijom ( <i>GRNN – engl. General regression neural network</i> )	Hopfieldove mreže – vrsta asocijativne memorije ( <i>engl. Hopfield network</i> )
Kaskadne neuronske mreže ( <i>CFNN – engl. Cascade-forward neural network</i> )	Teorija adaptivne rezonance ( <i>ART – engl. Adaptive resonance theory</i> )
Neuronske mreže sa radijalnim aktivacionim funkcijama ( <i>RBFN – engl. Radial basis function network</i> )	Kompetitivne mreže ( <i>engl. Competitive neural network</i> )
Asocijativna memorija ( <i>AMN – engl. Associative memory network</i> )	
Polinomialne neuronske mreže	

Veštačke neuronske mreže **prema načinu obučavanja** mogu biti [127, 131]:

- I. Mreže sa nadgledanim obučavanjem (*engl. supervised learning*), kod kojih se upoređuju vrednosti koje daje mreža (predviđena vrednost) sa tačno izmerenom vrednošću neke veličine (eksperimentalna vrednost) generiše „signal greške“, koji se koristi za menjanje težinskih koeficijenata prilikom novog izračunavanja predviđene vrednosti, čime se menja i vrednost izlaznog signala (tj. nova predviđena vrednost). Obučavanje mreže traje sve dok se ne dostigne zadati zadovoljavajući kriterijum, koji uglavnom bude nizak procenat odstupanja
- II. Mreže sa podsticajnim obučavanjem (*engl. reinforced learning*), kod kojih takođe postoji „signal greške“ na osnovu koga se vrši korigovanje težinskih koeficijenata, samo što u ovom slučaju „signal greške“ nema numeričku, već opisnu grešku (npr. „true“ ili „false“).
- III. Samoobučavajuće mreže, tj. mreže sa nenadgledanim obučavanjem (*engl. unsupervised learning*), kod kojih nema korekcije izlaznog signala

**Prema primenjenoj arhitekturi** koja je primenjena za obučavanje [126], veštačke neuronske mreže se dele na:

- BPNN (*engl. Backpropagation neural networks*), neuronske mreže sa propagacijom greške unazad najviše primenjivane za veliki dijapazon problema. Prema načinu obučavanja pripadaju mrežama sa nadgledanim obučavanjem. Prema toku signala rekurentne/povratne mreže i mogu biti sa:



- ❖ *standardnom vezom*, gde je svaki sloj povezan samo sa prethodnim slojem, FF-ANN
  - ❖ *skokovitim vezama*, kod kojih je svaki sloj povezan sa svim prethodnim slojevima, FB-ANN
  - ❖ *rekurentnim vezama*, kod kojih se veze ostvaruju povratnom spregom u ulazni sloj i to samo iz ulaznog, ili skrivenog, ili izlaznog sloja. Ove povratne veze se ponašaju kao „dugoročna memorija“ [126].
- PNN (*engl. Probabilistic neural networks*) probabilističke neuronske mreže [125], koriste se za probleme klasifikacije. Sloj obrazaca predstavlja implementaciju Bajesovog klasifikatora, kod koga klasa zavisi od funkcije gustine verovatnoće i aproksimira se korišćenjem Parzenovog estimatora. Spadaju u mreže sa nadgledanim obučavanjem i najčešće ima tri sloja: ulazni sloj, koji opisuje predmet klasifikacije, obrazac sloj, koji organizuje set za obuku i izlazni sloj koji ima onoliko procesnih elemenata koliko klasa treba da prepozna. Funkcija koja se koristi prilikom obučavanja može uključivati i faktor ujednačavanja (*engl. smoothing factor*) u cilju boljeg generalizovanja rezultata klasifikacije (131).
  - GRNN (*engl. General regression neural networks*), neuronske mreže sa opštom regresijom koje su zapravo tip PNN i koje služe za modele višedimenzionalnog prostora, tj. sa više dimenzionim ulaznim podacima. U odnosu na ostale mreže relativno su jednostavne arhitekture pri čemu je broj neurona po slojevima definisan brojem ulaznih i izlaznih veličina, kao i brojem serija podataka [125].
  - Kohonenove neuronske mreže (*engl. Kohonen neural networks*), koje prema načinu obučavanja spadaju u nenadgledane mreže, tj. mreže kod kojih se proces obučavanja obavlja bez prethodnog zadavanja tačnih vrednosti izlazne veličine [134].
  - Modularne neuronske mreže (*engl. Modular ANN*) predstavljaju sistem nezavisnih rekurentnih mreža od kojih svaka pojedinačno uči na osnovu preuzetog podskupa iz ukupnog skupa podataka za obučavanje mreže [125]. Modularne ANN se koriste upravo kada je moguće ulazne vrednosti prirodno podeliti i formirati u podskupove koje onda obrađuju ekspertske mreže a koje opet daju odlučujući izlazni signal koji se opet može iskoristiti kao ulazni signal.
  - Polinomialne mreže predstavljaju samoorganizujuću arhitekturu, čija struktura, tj. broj skrivenih slojeva i broj neurona nisu unapred zadati, već se određuju kroz proces obuke, pa samim tim ne zahtevaju proceduru probe i greške. Od ukupnog seta podataka većina je dostupna za korak obučavanja, jer nije potrebno odvajati poseban set podataka za validaciju i sprečavanje pretreniranosti. Prilikom koraka obučavanja sama polinomialna mreža bira ulazne veličine koje su najznačajnije, čime se pojednostavljuje razvoj modela.

#### 2.3.4. Odabrani načini selekcije ulaznih promenljivih

Usled velikog broja ulaznih promenljivih može doći do identičnih uticaja na izlaznu veličinu kao i premalog do nikakvog uticaja na istu, što bi nepotrebno opteretilo neuronsku mrežu. Prema ovome od velike je važnosti, ako ne i najvažniji korak, izbor ulaznih veličina. Ovakvi problemi se dodatno komplikuju usled nelinearne zavisnosti, složenosti i neparametarske prirode veštačkih neuronskih mreža [135].

### Korelaciona analiza

Predstavlja statističku metodu na osnovu koje se može izmeriti jačina veze između dve promenljive i odrediti značajnost i nezavisnost svake promenljive. Ovom analizom se opisuje linearna veza dve promenljive i njihova međusobna korelacija. Ova zavisnost se može odrediti primenom Pirsonovog koeficijenta koji se izračunava korišćenjem jednačine 2.21:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n) \cdot (y_i - \bar{y}_n)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_n)^2}} \quad (2.20)$$

U ovoj jednačini  $x$  i  $y$  predstavljaju vrednosti promenljivih čija se korelacija ispituje,  $\bar{x}_n$  i  $\bar{y}_n$  su srednje vrednosti ispitivane populacije ( $i=1, 2, \dots, n$ ), [136]. Vrednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije ( $r$ ) dobijaju se u opsegu od -1 do 1. Negativne vrednosti ukazuju na to da sa porastom vrednosti jedne promenljive, vrednost sa njom linearno povezane promenljive opada i suprotno kada je pozitivna vrednost onda će linearno povezane promenljive rasti. Kada  $r$  teži vrednosti -1 ili 1 tada se javlja najveća linearna korelacija. Kada  $r$  teži vrednosti nula, 0 onda su te dve promenljive linearno nekorelisane. Kada imamo slučaj da dve ulazne promenljive mnogo korelišu, uklanjanjem jedne nećemo uticati na dalju uspešnost ANN modela [137], dok u pojedinim slučajevima može doći i do boljih performansi modela [131]. Granična vrednost odlučivanja da li je moguće ukloniti neku ulaznu promenljivu može biti različita i u literaturi se mogu naći različite proglašene vrednosti [138, 139]. U ovoj disertaciji je odlučeno da apsolutne korelacije iznad 0,8 ulazne vrednosti mnogo korelišu i mogu se ukloniti [140].

### Analiza osetljivosti (značajnosti)

Uticaj pojedinačnih ulaza na sposobnost predviđanja razvijenog modela može se ispitati primenom analize osetljivosti (*engl. sensitivity analysis*). Kod GRNN modela koji je obučavan generičkim algoritmom, analiza osetljivosti (značajnosti) se obavlja na osnovu vrednosti pojedinačnih faktora ujednačavanja (ISFs - *engl. Individual smoothing factors*). ISF se određuju tokom obučavanja mreže i svaka ulazna promenljiva ima svoju vrednost koja leže u opsegu od 0 do 3, pri čemu veća vrednost ISF ukazuje na veći značaj ulazne promenljive na razvijeni GRNN model [141].

## 2.4. Primena veštačkih neuronskih mreža u oblasti mikrofiltracije i ultrafiltracije

Veliko interesovanje istraživači pokazuju za razvoj novih ili unapređenje postojećih metoda za prečišćavanje otpadnih voda od raznih zagađujućih materija. Istraživači se naročito bave tematikom uklanjanja jona teških metala iz otpadnih voda, a kad je reč o mogućnostima prečišćavanja otpadnih voda kompleksiranjem i mikrofiltracijom, može se reći da broj radova raste. U većini naučnih istraživanja dobijena su dva tipa rezultata, gde se jedan broj odnosi na ispitivanje selektivnosti kompleksirajućeg agensa, a drugi na modifikaciju postojećih membrana sa odgovarajućim polimernim agensom. Zbog povećane primene membranskih procesa u sistemima prerade i pripreme vode, raste i interes za modelovanje

i predviđanje performansi ovih procesa (sistema). Značajan broj pregledanih radova koji se bave primenom ANN u mikrofiltraciji i ultrafiltraciji otpadnih voda je prikazan u Tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Sažetak naučnih istraživanja primene ANN u UF i MF otpadnih voda

Istraživač(i)	Filtracioni proces	Filtracioni model	Model mreže	Predviđani parametar	Rezultat
Ču i dr. [142]	UF	Transferzalni tok	FF-ANN	Specifični otpor	$R^2 = 0,93$
Šmit i dr. [143]	AO-MF	Ukršteni tok MBR	BP-ANN	Transmembransk i pritisak	$R^2 = 0,85$
Ču i dr. [144]	UF	Transferzalni tok	FF-ANN	Specifični otpor	$R^2 = 0,99$
Dasgupta i dr. [145]	PE-UF	Ukršteni tok	BP-ANN/ GA-HC	Fluks permeata	$R^2 = 0,99$
Giva i dr. [146]	EE-MF	MBR	FF-ANN	Efikasnost uklanjanja	$R^2 > 0,99$
Klimkivič i dr. [147]	UF	Kontinualni tok	MB-PLS	Pad fluksa	$R^2 = 0,67$
Badrnezad i Mirza [148]	UF	Ukršteni tok	FF-ANN +GA	Pad fluksa	$R^2 = 0,99$
Solejmani i dr. [149]	UF	Ukršteni tok	FF-ANN	Fluks permeata	$R^2 = 1,00$
Čoi i dr. [150]	MF	Transferzalni tok	BP-ANN	Kritični fluks	$R^2 = 0,95-0,98$
Rahmanian i dr. [151]	ME-UF	Ukršteni tok	FF-ANN	Fluks permeata i odvajanje	$R^2 = 0,93$ i $0,98$
Ksi i dr. [152]	MF	Transferzalni tok	BP-ANN	Fluks permeata	greška 2,62%
Nandi i dr. [153]	MF	Transferzalni tok	FF-ANN	Fluks permeata	$R^2 = 0,98$
Liu i dr [154]	MF	Ukršteni tok	BP-ANN	Transmembransk i pritisak	$R^2 = 0,85$
Čeng i dr. [155]	MF	Ukršteni tok	BPNN/ RBFNN	Pad fluksa	$\pm 10\%$
Čen i Kim [156]	MF	Ukršteni tok	BPNN/ RBFNN	Fluks permeata	$R^2 = 0,99$

**Legenda skraćenica sa odgovarajućim engleskim nazivom:**

AO - Anoxic-aerobic - anoksičan-aerobični	GA - Genetic Algorithm - genetički algoritam
PE - Polymer enhanced - polimerno obogaćen	HC - Hill-Climbing algorithm - algoritam penjanja
EE - Electrically enhanced - električno obogaćen	RBFNN - Radial Basis Function Neural Network - neuronska mreža sa radijalno baziranom funkcijom
ME - Micellar enhanced - micelarno obogaćen	
MBR - Membrane Bioreactor- membranski bioreaktor	
FF - Feed Forward - unapred hranjena	
BP - Back propagation - propagirana unazad	

Kao što se može videti iz tabele, u poslednje vreme sve je veći interes za primenu veštačkih neuronskih mreža na predviđanje separacionih karakteristika u sistemima za prečišćavanje otpadnih voda korišćenjem MF/UF. Istraživanjem literature uočeno je da se najviše primenjuju sistemi polimerno, električno i micelarno obogaćene mikro/ultrafiltracije. Istraživanjima su obuhvaćeni sistemi filtracije ukrštenog i transferzalnog toka, a uočeno je da su u radovima češće zastupljeniji i razmatrani sistemi unakrsnog toka. U ovim sistemima protok se održava u jedinici vremena, što dosta olakšava primenu prognoziranja korišćenjem vremenski zavisnih veštačkih neuronskih mreža. Filtracija sa transferzalnim tokom nije vremenski bazirani sistem. Upravo iz ovih razloga su za potrebe ove disertacije i eksperimenata izabrane ANN koje su se pokazale primenjivijim u sistemima u kojima ulazne veličine nisu direktno zavisne (uključujući i vremensku zavisnost).

Kada se razmotre medijumi koji se prečišćavaju, u literaturi je primećeno da se MF/UF koriste uglavnom za direktno prečišćavanje i uklanjanje relativno krupnijih materijala u odnosu na zagađenje teškim metalima, kao što su kvasac, mleko, ulje i sl. Primetno je manje radova iz oblasti hibridnih membranskih procesa i ukрупnjavanja čestica primenom dodatnih materijala (konoplje, zeolita i sl.) a još manje radova iz oblasti modelovanja ovakvih sistema. Upravo iz ovih razloga je za predmet istraživanja ove disertacije odabrano da se detaljno razmotri i primeni metoda kompleksiranja rastvora teških metala praćena mikrofiltracijom i da se razvije ANN model u svrhe predviđanja separacionih parametara što može dovesti do potencijalne primene na industrijskom nivou.

Proučavajući navedene radove odlučeno je da se u istraživanjima u okviru ove disertacije koriste tri neuronske mreže, uporedna primena neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (BPNN) i sa opštom regresijom (GRNN), kao i polinomna neuronska mreža zasnovana na algoritmu za obradu podataka o grupnim metodama (GMDH) za predviđanje protoka permeata. Polinomna neuronska mreža PNN je izabrana kao pogodan ne fizički model koji može imati veću tačnost od odgovarajućeg fizičkog modela koji se primenjuje na sistem složenih odnosa ulaza i izlaza [158].

### **3. EKSPERIMENTALNI DEO**

Glavni cilj ove disertacije je predviđanje ključnih karakteristika procesa uklanjanja teških metala (Pb, Zn i Cd) iz vode primenom kompleksirajuće-mikrofiltracije. Ključne karakteristike efikasnosti ovakvih procesa su koeficijent zadržavanja (R) i fluks prečišćavanja (J). Radi što preciznijeg predviđanja ovih karakteristika korišćeni su modeli zasnovani na veštačkim neuronskim mrežama (ANN). Ovi modeli su se pokazali kao pogodni za predviđanje u slučajevima gde ulazne veličine nisu u direktnoj fizičkoj zavisnosti.

Eksperimenti su podeljeni u tri celine, prvo su ispitivani parametri koji mogu uticati na fluks prečišćavanja, nakon čega su ispitivani parametri koji mogu uticati na koeficijent prečišćavanja i na kraju su ispitivani mogući uticaji pospešivanja kompleksiranja dodavanjem aminokiselina/dipeptida/proteina kao koliganda. Svaka od ovih celina je organizovana u dva dela. Prvo su ispitivani uticaji promena različitih parametara na karakterističnu veličinu, kao što su: primenjeni pritisak, pH vrednost vodenog rastvora, koncentracija jona teških metala ( $C_{ME}$ ), kompleksirajućeg agensa ( $C_{KA}$ ) i jedinjenja na bazi aminokiseline ( $C_{AK}$ ). Nakon toga su prikupljeni podaci organizovani kao ulazne veličine za modelovanje ključne karakteristike - fluksa ili koeficijenta zadržavanja. U svakom delu, ispitivanja su vršena za svaki metal pojedinačno.

Pojedinačni ciljevi svakog dela eksperimentalnih ispitivanja su postavljeni na sledeći način:

- određivanje uticaja radnih parametara na efikasnost procesa kompleksiranja,
- određivanje mogućnosti predviđanja fluksa permeata korišćenjem veštačkih neuronskih mreža,
- određivanje mogućnosti predviđanja koeficijenta zadržavanja jona metala korišćenjem veštačkih neuronskih mreža,
- određivanje mogućih uticaja na bolje kompleksiranje uz prisustvo supstanci koje sadrže aminokiseline i predviđanje odabranim modelima neuronskih mreža.

U skladu sa ovim ciljevima u eksperimentalnom delu disertacije šematski je prikazan plan eksperimentalnog rada, dati podaci o korišćenoj opremi i materijalima i opis eksperimenta. Nakon toga je opisan postupak predviđanja primenom veštačkih neuronskih mreža i koraci pripreme podataka, izbora modela kao i indeksi performansi kojima se vrši evaluacija odabranih modela i njihove uspešnosti. Dobijeni rezultati su prezentovani i analizirani u poglavlja Rezultati i diskusija i na kraju su sumirani izvedeni zaključci.

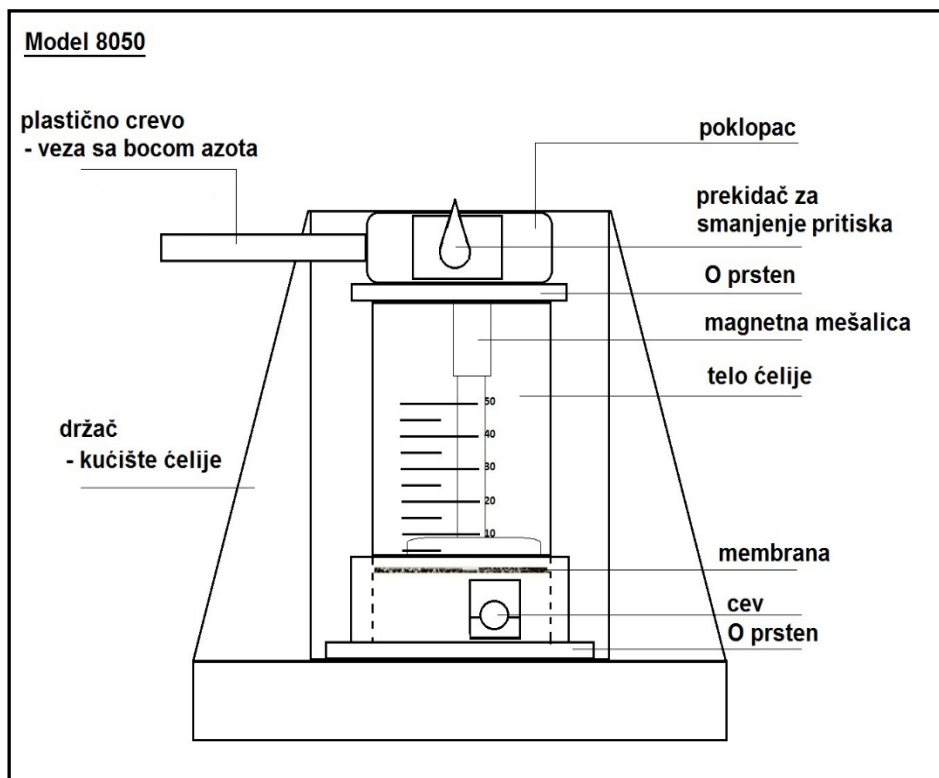
### 3.1. Plan i opis eksperimentalnog rada

#### 3.1.1. Aparatura za laboratorijske eksperimente

Kako bi se uklonili teški metali (Pb, Zn i Cd) iz vodenog rastvora kompleksiranjem korišćena je mikrofiltraciona ćelija Millipore(R) 8050 sledećih karakteristika:

- kapacitet ćelije: 50 ml
- minimalna radna zapremina: 2,5 ml
- prečnik membrane: 44,5 mm
- efektivna površina membrane: 13,4 cm<sup>2</sup>
- zadržana zapremina: 0,5 ml
- maksimalni radni pritisak: 500 kPa
- površina baze ćelije: 7x7 cm
- visina reaktivnog dela ćelije: 9,8 cm
- težina prazne ćelije: 220 g

Osnovni delovi mikrofiltracione ćelije su prikazani na slici 3.1. Pogonska sila se ostvaruje uvođenjem azota pod pritiskom, a rastvor se u ćeliji kreće transverzalnim tokom. Pomoću magnetne mešalice postavljene blizu površine membrane kontroliše se koncentraciona polarizacija. Ćelija je izrađena od takvih materijala da bude otporna na pritisak i koroziju.



Slika 3.1. Osnovni delovi mikrofiltracione ćelije

Za mikrofiltraciju se mogu koristiti membrane od različitih materijala [159], a za eksperimente u ovoj doktorskoj disertaciji izabrana je poliakrilna membrana (PA) od

proizvođača Versapor koja je akrilni kopolimerni film nanet na nosač od najlona. Najčešća primena ovih membrana je za filtraciju i za vakum filtraciju. Daju visok protok tečnosti pri niskim primenjenim pritiscima. Jedna od glavnih karakteristika ovih membrana je da su otporne na kiseline, alkohole, baze, estre, glikole i veoma su izdržljive. Proizvode se sa različitom veličinom pora. U ovom radu je korišćena membrana sa veličinom pora 0,20  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.2. Pomoćna oprema

- Magnetna mešalica "Tehnica" MM - 510
- Menzura 50  $\text{cm}^3$
- Hronometar

### 3.1.3. Oprema za karakterizaciju

- Za određivanje pH vrednosti: pH-metar "Iskra" MA5725
- Za merenje koncentracije metala: atomski apsorpcioni spektrofotometar "Pye Unicam SP9" (AAS) - merenja koncentracije  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  u rastvoru nakon mikrofiltracije (permeat) izvedena su na 213,9 nm za Zn, 217 nm za Pb i 228,8 nm za Cd. Za kalibraciju su pripremljene i korišćene serije standardnih rastvora u opsegu 0,1-1,0  $\text{mg}/\text{dm}^3$  i 1,0-10,0  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

### 3.1.4. Hemikalije korišćene u laboratorijskim eksperimentima

Za laboratorijska ispitivanja kompleksirajuće-mikrofiltracije jona teških metala iz vodenog rastvora su korišćeni sledeće hemikalije:

Za pripremu radnog rastvora od 50,0  $\text{mg Me}^{2+}/\text{dm}^3$  korišćene su soli teških metala:

- olovo-nitrat,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $M_r=331,2 \text{ g/mol}$ )
- cink-hlorid,  $\text{ZnCl}_2$  ( $M_r=136,286 \text{ g/mol}$ )
- kadmijum-hlorid,  $\text{CdCl}_2$  ( $M_r=183,317 \text{ g/mol}$ )
- olovo-acetat,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $M_r=325,288 \text{ g/mol}$ )
- cink-acetat,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $M_r=183,468 \text{ g/mol}$ )
- kadmijum-acetat,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $M_r=230,499 \text{ g/mol}$ )

Kao sredstvo za kompleksiranje korišćeni su rastvorljivi derivati celuloze i rastvori aminokiselina/dipeptida/proteina:

- dietilaminoetil celuloza, DEAE ( $M_r=342,96 \text{ g/mol}$ )
- natrijum-karboksimetil celuloza, NaKMC ( $M_r=226,159 \text{ g/mol}$ )
- aminokiselina triptofan ( $M_r=204,2 \text{ g/mol}$ ), koncentracije 2,5  $\text{mg}/\text{dm}^3$
- aminokiselina cistin ( $M_r=240,3 \text{ g/mol}$ ), koncentracije 2,5  $\text{g}/\text{dm}^3$
- aminokiselina histidin ( $M_r=155,2 \text{ g/mol}$ ), koncentracije 10  $\text{g}/\text{dm}^3$
- aminokiselina cistein ( $M_r=121,2 \text{ g/mol}$ ), koncentracije 10  $\text{g}/\text{dm}^3$
- dipeptid glicil-glicin ( $M_r=132,1 \text{ g/mol}$ ), koncentracije 10  $\text{g}/\text{dm}^3$
- protein albumin ( $M_r=66430,3 \text{ g/mol}$ ), koncentracije 2,5  $\text{mg}/\text{dm}^3$



Osnovni rastvor Zn (II), Pb (II) i Cd (II) sadrži 1,000 g metala/dm<sup>3</sup>. Standardni rastvori su pripremljeni pipetiranjem osnovnog rastvora i razblaživanjem bidestilovanom vodom. Za podešavanje pH vrednosti rastvora korišćeni su rastvori HCl ili NaOH, (Lachema, Češka Republika) koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup>.

### 3.1.5. Postupak kompleksirajuće-mikrofiltracije teških metala

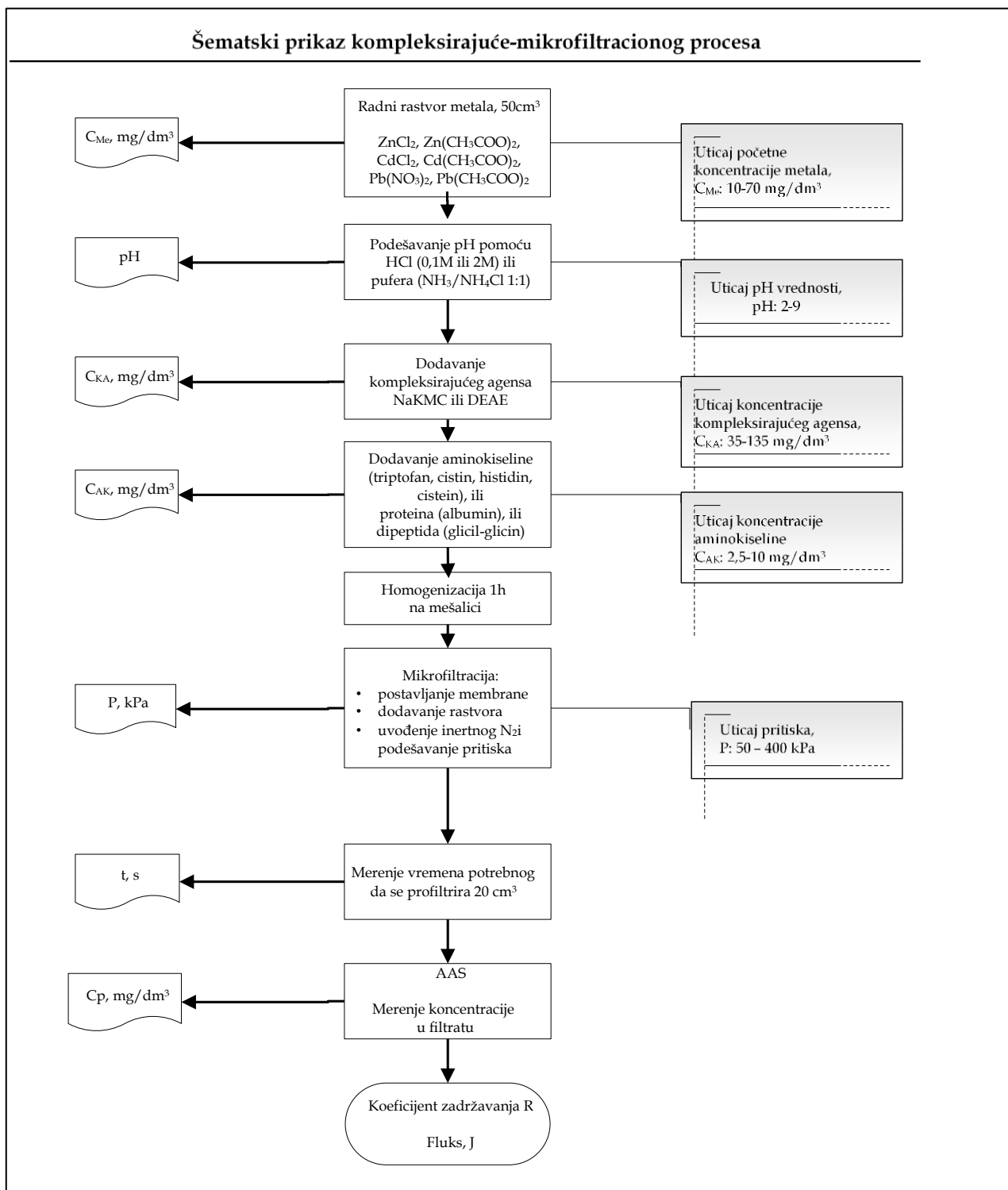
Svi eksperimenti su izvođeni na sličan način, razlikuju se samo u koraku gde se menja određeni parametar. Tok svih eksperimenata se može videti na šematskom prikazu na slici 3.2. Kako je na šemi prikazano prvo se u suhu čašu pipetira 25,00 cm<sup>3</sup> radnog rastvora metala, zatim se pH vrednost podesi na željenu vrednost i doda odgovarajuća količina kompleksirajućeg sredstva nakon čega se rastvor meša jedan čas na magnetnoj mešalici i prenese u telo ćelije.

Tokom mikrofiltracije u ćeliju se uvodi azot pod pritiskom, što izaziva proticanje permeata kroz membranu. Hronometrom se meri vreme za koje istekne 20,0 cm<sup>3</sup> permeata koji se sakuplja u menzuri. Iz ovako prikupljenog rastvora određuje se koncentracija jona metala u permeatu merenjem na atomskom apsorpcionom spektrofotometru. Svi eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi (20°C).

Da bi se prikupili podaci potrebni za drugi deo istraživanja, praćeni su uticaji različitih operativnih parametara koji su menjani tokom eksperimenta, kao što su:

- pH vrednost rastvora;
- pritisak u ćeliji (P), kPa;
- koncentracija teških metala ( $C_{ME}$ ), mg/dm<sup>3</sup>;
- koncentracija kompleksirajućeg sredstva ( $C_{KA}$ ), mg/dm<sup>3</sup>;
- koncentracija dodate aminokiseline/dipeptida/proteina ( $C_{AK}$ ), mg/dm<sup>3</sup>.

Šematski prikaz celog toka eksperimenata dat je na slici 3.2.



Slika 3.2. Šematski prikaz toka eksperimenata

### 3.2. Postupak predviđanja primenom veštačkih neuronskih mreža

Nakon završenih eksperimentalnih analiza pripremljene su tri velike grupe podataka, predstavljene u tabelama P1 do P3 u prilogu na kraju disertacije. Prva grupa podataka prikupljena tokom ispitivanja uticaja parametara na fluks permeata, sadrži 99 različitih ulaznih situacija, dok druga grupa podataka prikupljena tokom ispitivanja koeficijenta zadržavanja sadrži 216 različitih ulaznih situacija. Treća grupa je proširena podacima dobijenim tokom ispitivanja uticaja aminokiselina/dipeptida/proteina na koeficijent zadržavanja i sadrži ukupno 356 različitih ulaznih situacija.

Druga grupa podataka je dalje organizovana u tri zasebne grupe kako bi se ispitale tri kombinacije, mogućnost prognoziranja vrednosti koeficijenta zadržavanja jednog metala korišćenjem podataka preostala dva metala modela.

#### 3.2.1. Priprema podataka

Kod sva tri eksperimenta predviđanja postupak je sličan. U prvom koraku se pripremaju podaci dobijeni iz eksperimenta, tzv. radni parametri (pH, P,  $C_{KA}$ ,  $C_{ME}$ ,  $C_{AK}$ ). Radni parametri se razvrstavaju opisno prema načinu koji je organizovan prilikom eksperimenta. Ove rezultate je potrebno proširiti karakterističnim parametrima pomoću kojih bi model naučio kako da razlikuje situacije sa istim rezultatima. U tu svrhu odabrano je da se uvedu molarne mase metala, rastvora metala, kompleksirajućeg agensa i jedinjenja na bazi aminokiselina, kao i prve energije jonizacije da bi naučili model kako da preciznije razlikuje reaktivnost različitih teških metala.

#### 3.2.2. Razdvajanje podataka

Kada se svaka grupa podataka prikupi i složi tako da predstavlja samo brožane veličine, pre modelovanja, odvoji se deo koji neće biti predstavljen modelu a biće iskorišćen na kraju za evaluaciju uspešnosti modelovanja. Ovi podaci predstavljaju podatke koji se koriste za eksternu validaciju modela (videti šemu na slici 3.3).

Od preostalog dela podataka odlučuje se koliko će podataka biti omogućeno modelu da iskoristi za internu validaciju. Slično kao i eksterna, interna validacija predstavlja način na koji model u toku procesa učenja odlučuje koliko je uspešan i da li su ispunjeni kriterijumi zaustavljanja učenja. U praksi je preporučeno da se za ove potrebe koristi ne manje od 10% ulaznih podataka a najviše koliko je moguće realno odvojiti. U slučaju eksperimentalno prikupljenih podataka ukupne količine ulaznih situacija sa različitim brojem ulaznih parametara predstavljaju matrice od 99x7, 216x9 i 356x9 ulaznih podataka (sa uračunatim podacima za eksternu validaciju), što se u svetu veštačkih neuronskih mreža smatra relativno malim količinama podataka. Imajući ovo u vidu, a da bi model imao dovoljno podataka za učenje bez podataka odvojenih za eksternu validaciju, odlučeno je da se za potrebe prognoziranja u ovoj disertaciji koristi minimum od 10% podataka i to nasumično odabranih od strane modela.

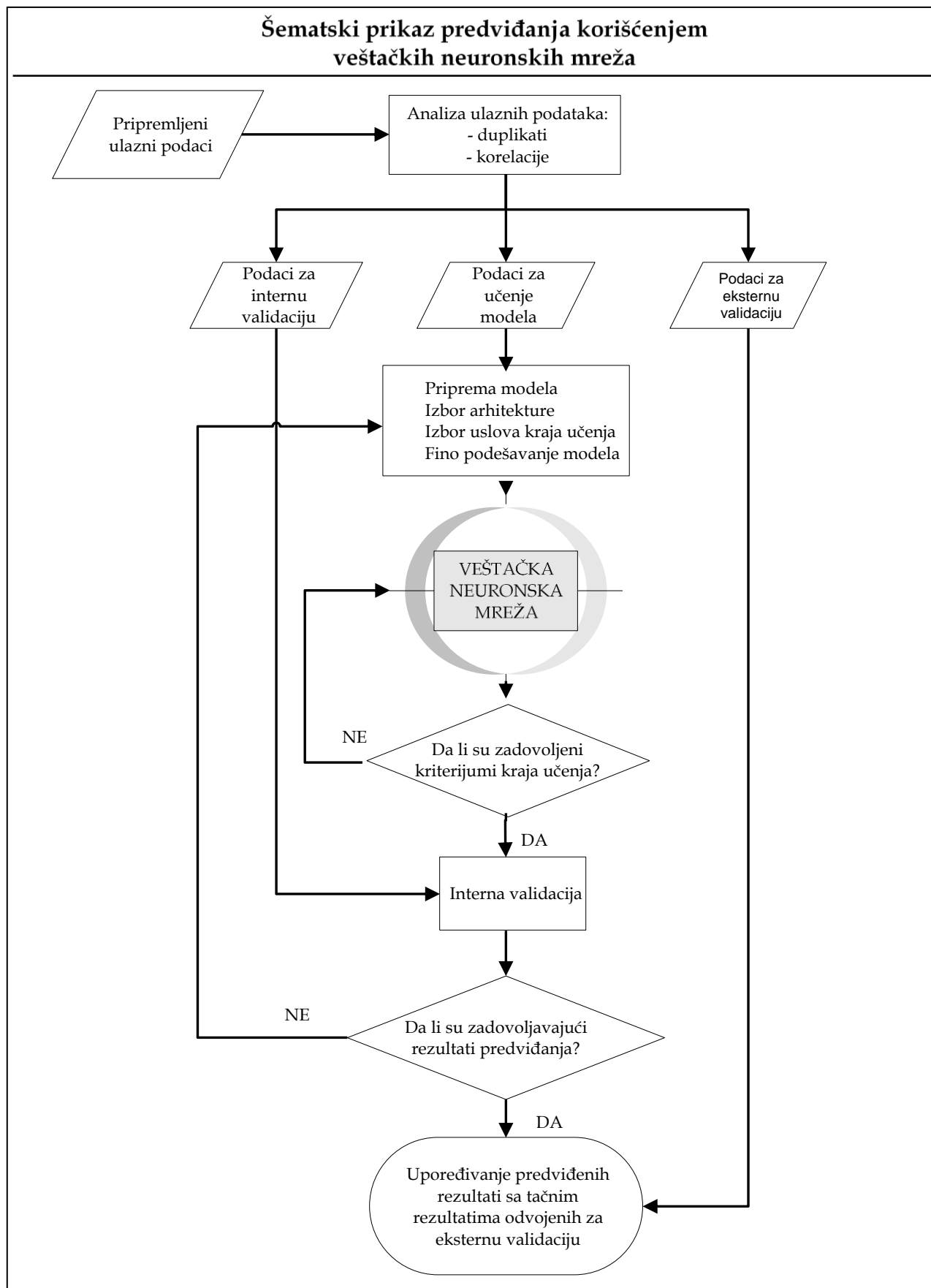
### 3.2.3. Izbor arhitekture veštačke mreže

Sada kada su postavljeni prvi kriterijumi potrebni za učenje potrebno je odabrati odgovarajuću arhitekturu veštačke neuronske mreže. Za potrebe određivanja fluksa, i zbog najmanje količine ulaznih podataka izabrana je PNN (*engl.* polinomial neural network) polinomna veštačka neuronska mreža zasnovana na GMDH algoritmu (*engl.* group method data handling). PNN mreža je izabrana iz razloga pogodnosti ne fizičkog modela koji može imati veću preciznost nego odgovarajući fizički model, a pogotovo za modele sa malim brojem podataka [158]. Za predviđanje koeficijenta zadržavanja izabrani su široko primenjivane mreže BPNN (*engl.* back propagation neural network) neuronska mreža sa povratnom spregom i GRNN (*engl.* general regression neural network) opšta regresiona neuronska mreža. Više o izboru arhitekture veštačke mreže biće objašnjeno pri tumačenju eksperimentalnih rezultata.

### 3.2.4. Izbor kriterijuma zaustavljanja učenja

Za model GMDH uslov za zaustavljanje učenja i samoprolašavanje modela da je uspešno završio podešen je u softveru da bude „best criterion value < 0,05“. Za model BPNN stop kriterijum je podešen da bude „Best test set: Events since min.avg.error > 1000000“. Ovo bi značilo da se model vraća na početak i testira sve mogućnosti dok se ne ostvari uslov da postoji milion događaja koji ispunjavaju sve zadate kriterijume modela. Uslov za zaustavljanje GRNN modela je „Auto termination (20 generations with no improvement of 1%)“, što bi značilo da model uči sve dok se ne ispuni uslov da internom validacijom ulazimo u veličinu greške od 1%. Ovo je važno jer GRNN model može da se pretrenira i da rezultati postanu lažno pozitivni.

GRNN model nakon uspešnog zaustavljanja ostavlja podatke pojedinačnih faktora ujednačavanja (*engl.* Individual Smoothing Factor ISF), koji govore koja ulazna veličina najviše i sa kolikom težinom utiče na izlaznu veličinu. Kreće se od 0 do 3 gde 0 znači da ne utiče a 3 da ima najveći uticaj. Ovaj faktor se najčešće koristi prilikom analize korelacije ulaznih veličina kod BPNN modela. Nakon što svi modeli završe i uspešno se validiraju, rezultati se upoređuju sa eksterno odvojenim podacima. Ovako dobijeni rezultati su predstavljeni u narednom poglavlju sa osvrtom na uspešnost modelovanja. Programski softver koji se koristi za obavljanje modelovanja u ovom eksperimentu je WARD Sistem 2.0 [160].



Slika 3.3. Šematski prikaz toka predviđanja korišćenjem veštačkih neuronskih mreža

### 3.2.5. Indeksi performansi modela

Način na koji se evaluira uspešnost modela u prognoziranju vrednosti u realnim uslovima je kompleksan postupak. Primenom odvojenog, poznatog, dela ulaznih podataka mogu se do neke mere imitirati realni uslovi. Ovi podaci se ne prikazuju modelu već se model primenjuje da ih prognozira, a rezultati ove prognoze upoređuju sa njima. Usled ove složenosti načina evaluiranja modela, prirode modela, primene modela, do sada nije definisan standardan postupak evaluacije. Pregledom literature iz ove oblasti preporuke su da je važno koristiti više različitih načina evaluacije kako bi model bio sagledan iz više uglova i rezultati obrađeni što tačnije.

Iz gore pomenutih razloga, za potrebe drugog dela ispitivanja u disertaciji, tačnije za potrebe evaluacije uspešnosti modelovanja i prognoziranja korišćeni su sledeći statistički indeksi performansi modela; indeks slaganja ( $d_r$ ), procenat precenjenosti (PBIAS), srednja apsolutna greška (MAE) i srednja apsolutna greška u procentima (MAPE), raspodela slaganja FA analiza, kao i široko primenjivani koeficijent determinacije  $r^2$  [161, 152, 163].

Zbog svoje lakoće izračunavanja, **koeficijent determinacije**,  $r^2$ , ima najširu primenu prilikom evaluacije bilo koja dva seta podataka. Ova veličina pokazuje kolike su promene jedne promenljive prouzrokovane promenama druge promenljive izraženo u procentima. Uporedo sa ovom veličinom koristi se i nagib i odsečak najbolje fitovane regresione linije. Za ANN model koji ima koeficijent determinacije veći od 0,8 može se reći da daje prihvatljiv nivo korelacije predviđene i eksperimentalne veličine, dok se u slučajevima kada je veći od 0,9 može reći da su predviđanja sa vrlo dobrim nivoom korelacije.

**Indeks slaganja ( $d_r$ )** ukazuje na sumu svih magnituda razlika između model-predviđenih i posmatranih odstupanja oko srednje vrednosti posmatranih rezultata i to u odnosu na sumu magnituda savršenog modela ( $p_i = o_i$ , za sve  $i$ ). Na primer, vrednost  $d_r$  od 0,5 ukazuje da je suma magnituda greške jednaka polovini sume odstupanja savršenog modela. Sa druge strane kada je  $d_r$  jednako -0,5 ukazuje da je suma magnituda greške duplo veća od sume odstupanja savršenog modela. Vrednosti u blizini -1,0 mogu značiti da model slabo predviđa vrednosti u odnosu na posmatranu vrednost ali takođe može značiti da ulazne veličine u model slabo utiču na izlaznu veličinu. Preporuka je da se u ovim slučajevima ( $d_r < -0,5$ ) pristupa sa oprezom, pre nego se model proglaši jako neuspešnim. Radi lakše interpretacije ovog indeksa performansi usvojeno je da se ovaj indeks kreće od vrednosti -1,0 do 1,0 gde je savršen model onaj čija je vrednost bliska 1,0. Do danas nije usvojena granična vrednost odluke prihvatljivosti modela, te je iz ovog razloga preporuka da se za modele  $d_r > 0,7$  kaže da su prihvatljivi a  $d_r > 0,8$  vrlo dobri [164].

$$d_r = \begin{cases} 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |P_i - O_i|}{2 \sum_{i=1}^n |O_i - \bar{O}|}, & \text{kada } \sum_{i=1}^n |P_i - O_i| \leq 2 \sum_{i=1}^n |O_i - \bar{O}| \\ \frac{2 \sum_{i=1}^n |O_i - \bar{O}|}{\sum_{i=1}^n |P_i - O_i|} - 1, & \text{kada } \sum_{i=1}^n |P_i - O_i| > 2 \sum_{i=1}^n |O_i - \bar{O}| \end{cases} \quad (3.1.1)$$

gde je  $O_i$  posmatrana a  $P_i$  predviđena vrednost.

**Procenat precenjenosti (PBIAS)** se koristi pri merenju prosečne tendencije, da predviđena vrednost bude veća ili manja od njihove posmatrane vrednosti. Optimalna vrednost PBIAS je 0,0% koja prikazuje preciznost simulacije modela. Pozitivna vrednost prikazuje precenjenu vrednost dok negativna vrednost prikazuje podcenjenu vrednost predviđanja modela. Preporuka prilikom korišćenja ovog indeksa za evaluaciju uspešnosti modela je da su modeli sa PBIAS  $<\pm 25\%$  prihvatljivi a modeli sa PBIAS  $<\pm 10\%$  vrlo dobri za predviđanja.

$$PBIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - P_i)}{\sum_{i=1}^n O_i} \cdot 100(\%) \quad (3.1.2)$$

**MAE/MAPE - Srednja apsolutna greška i srednja apsolutna greška u procentima** je najčešće korišćena mera prilikom prognoziranja i direktno prikazuje koliko je predviđanje precizno. Što je niži procenat greške to je precizniji model. Za modele čija je vrednost MAPE manja od 10% kaže se da su vrlo dobri modeli za predviđanje a u slučajevima kada je MAPE manja od 20% može se reći da su modeli prihvatljivi.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |O_i - P_i| \quad (3.1.3)$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|O_i - P_i|}{O_i} \cdot 100(\%) \quad (3.1.4)$$

**Faktor slaganja FA1.25** je formula koja se koristi kako bi se odredilo koliko predviđanja se nalazi u okviru faktora 1.25 tj. u opsegu  $\pm 25\%$  od posmatrane vrednosti. Kao i kod ostalih izabranih indeksa performansi i kod rezultata faktora FA1.25 može se reći da su prihvatljivi ako je FA1.25  $> 0,90$  tj. vrlo dobar ako je FA1.25  $> 0,95$

$$FA1.25 = \left[ \sum \# \left\{ 0.8 < \frac{P_i}{O_i} < 1.25 \right\} \right] \cdot 100(\%) \quad (3.1.5)$$

Sumirani kriterijumi prihvatljivosti svakog od odabranih indeksa performansi modela predstavljeni su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Odabrani kriterijumi performansi modela

Indeks performansi	Rezultat predviđanja prihvatljiv	Rezultat predviđanja vrlo dobar
Koeficijent determinacije, $r^2$	$>0,8$	$>0,9$
Indeks slaganja, $d_r$	$>0,7$	$>0,8$
Procenat bias, PBIAS	$<\pm 25\%$	$<\pm 10\%$
Srednja apsolutna greška u procentima, MAPE	$<20\%$	$<10\%$
Faktor slaganja F1.25	$>0,9$	$>0,95$

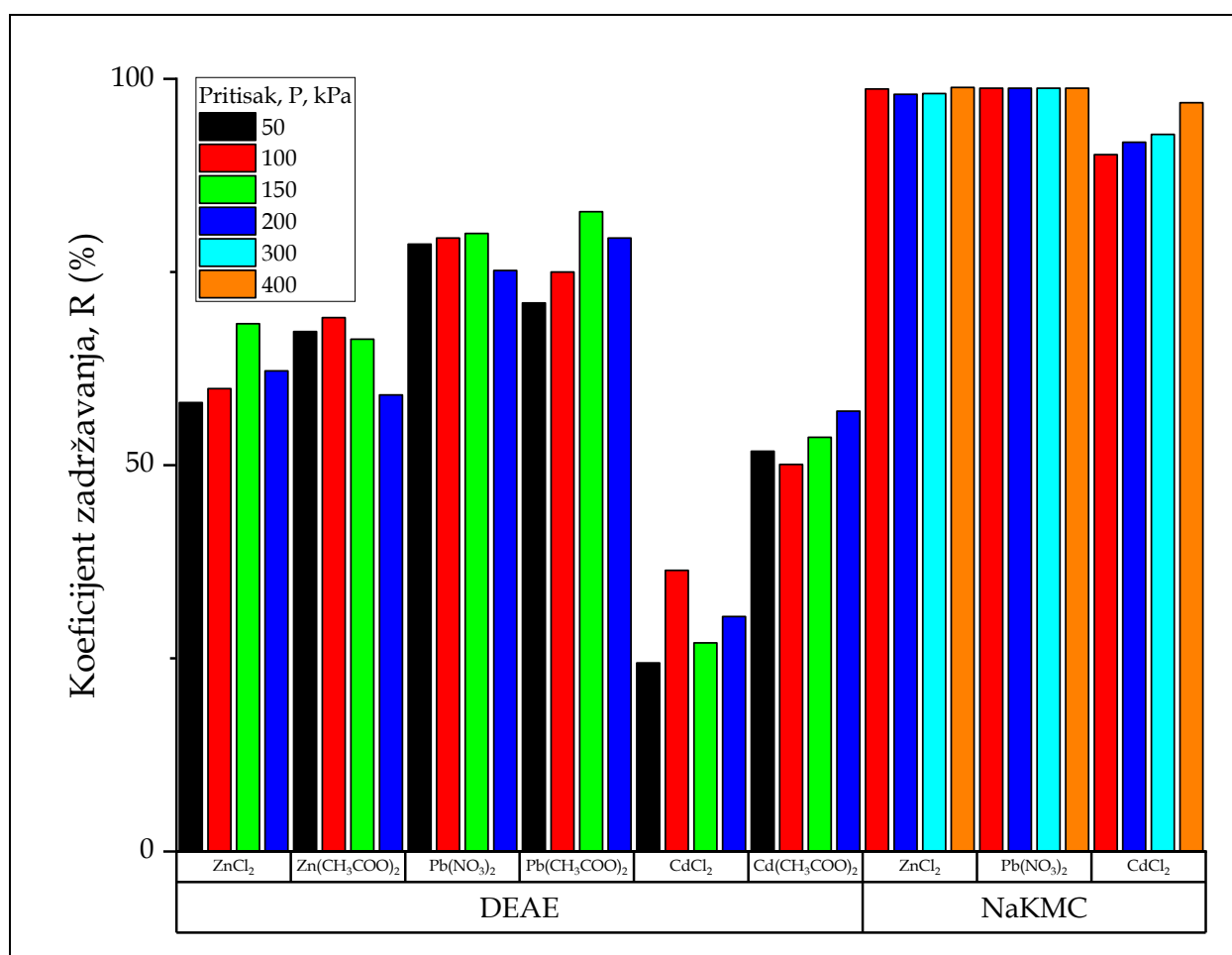
## **4. REZULTATI I DISKUSIJA**



## 4.1. Eksperimentalni rezultati ispitivanja parametara mikrofiltracionog procesa - određivanje fluksa

### 4.1.1. Uticaj pritiska na fluks metala

Ispitivanje uticaja promene pritiska na fluks rastvora metala vršeno je na rastvorima olova, kadmijuma i cinka pri pH 9. Kompleksiranje je vršeno pomoću dva agensa, DEAE i NaKMC. Rezultati ovog ispitivanja su prikazani u tabeli P1 u prilogu na kraju ove disertacije. Promene fluksa tokom kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa sa promenom pritiska prikazane su na slici 4.1.1. Kod rastvora metala koji su kompleksirani sa DEAE celulozom primećuje se mali porast vrednosti fluksa sa povećanjem pritiska. Ova zavisnost nije linearna već dolazi do blagog zakrivljenja krivih zavisnosti što ukazuje da dolazi do pojave koncentracione polarizacije u ispitivanom sistemu. Kako ipak ne dolazi do stagnacije ili pada vrednosti fluksa može se zaključiti da ovaj fenomen nije dominantan kao i da ne dolazi do onečišćenja memberane.



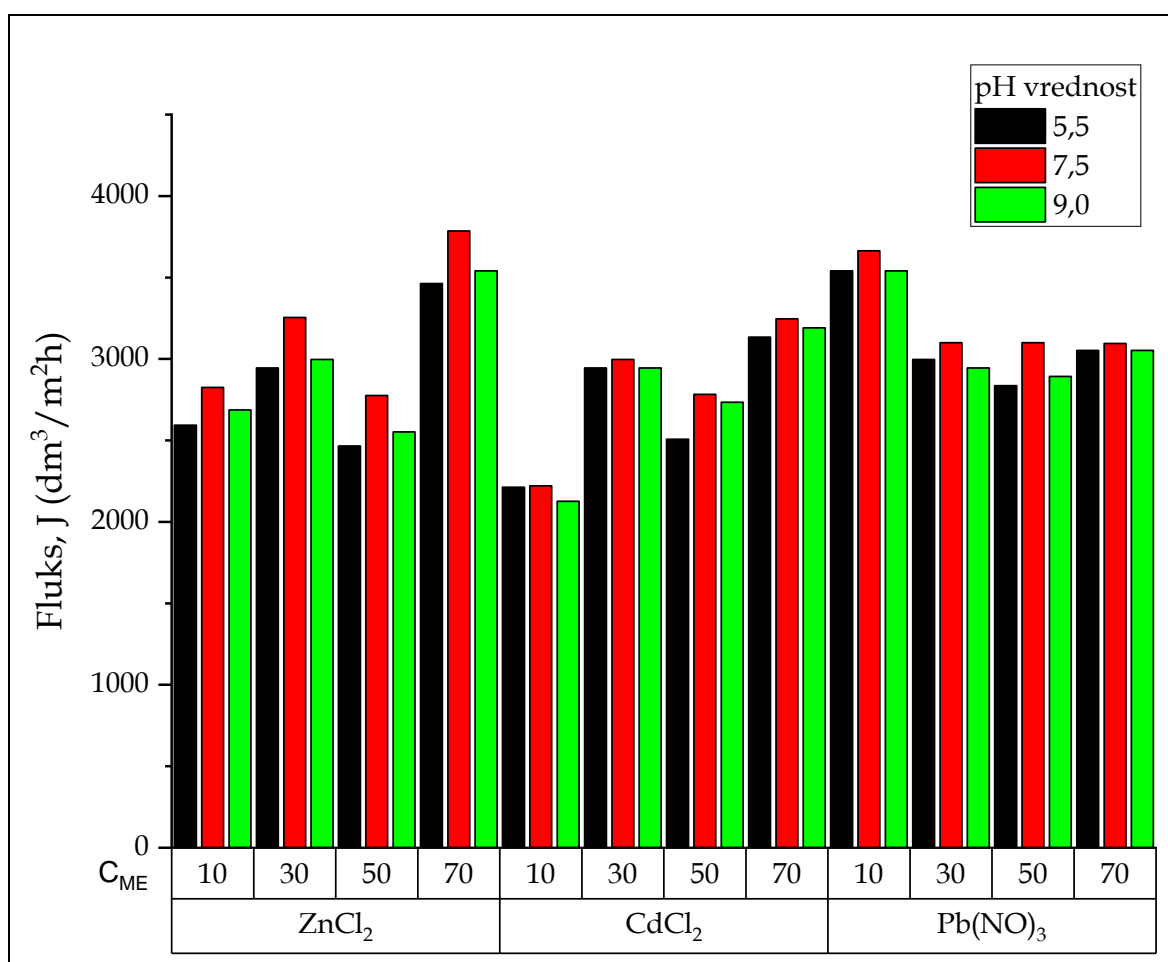
Slika 4.1.1. Uticaj pritiska na fluks rastvora za ispitivane metale  
( $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ;  $C_{KA}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ )

U slučaju rastvora kompleksa metala sa NaKMC, s obzirom da nema pojave smanjenja fluksa ili stagnacije može se zaključiti da (u primenjenom opsegu pritiska) ne dolazi do pojave koncentracione polarizacije ili onečišćenja membrane. Razlike u vrednosti fluksa od

manjih ka većim vrednostima u nizu  $Pb > Zn > Cd$  može ukazati da se u obrnutom pravcu odvija proces kompleksiranja, tj. stvaranje većih molekula između derivata celuloze i metala je najuspešnije kod olova. Nastali molekuli su velikih dimenzija i mogu se zadržati na membrani a time može doći do smanjenja fluksa.

#### 4.1.2. Uticaj pH i početne koncentracije metala na fluks

Uticaj pH na fluks ispitivan je na rastvorima cinka, kadmijum i olova kompleksiranih sa rastvorom DEAE u opsegu pH od 5,5 do 9,0. Rezultati merenja su prikazani na slici 4.1.2. i predstavljeni u tabeli P1 u prilogu ove disertacije. Kada se kompleksiranje vrši pomoću DEAE, sa porastom pH rastu i mogućnosti formiranja kompleksa. Pri višim pH, amino grupe su pristupačnije i mogu se lako koordinisati sa jonima metala. Pri nižim pH, mali procenat amino grupa je deprotonovan, dok sa porastom pH raste i procenat deprotonovanih amino grupa.



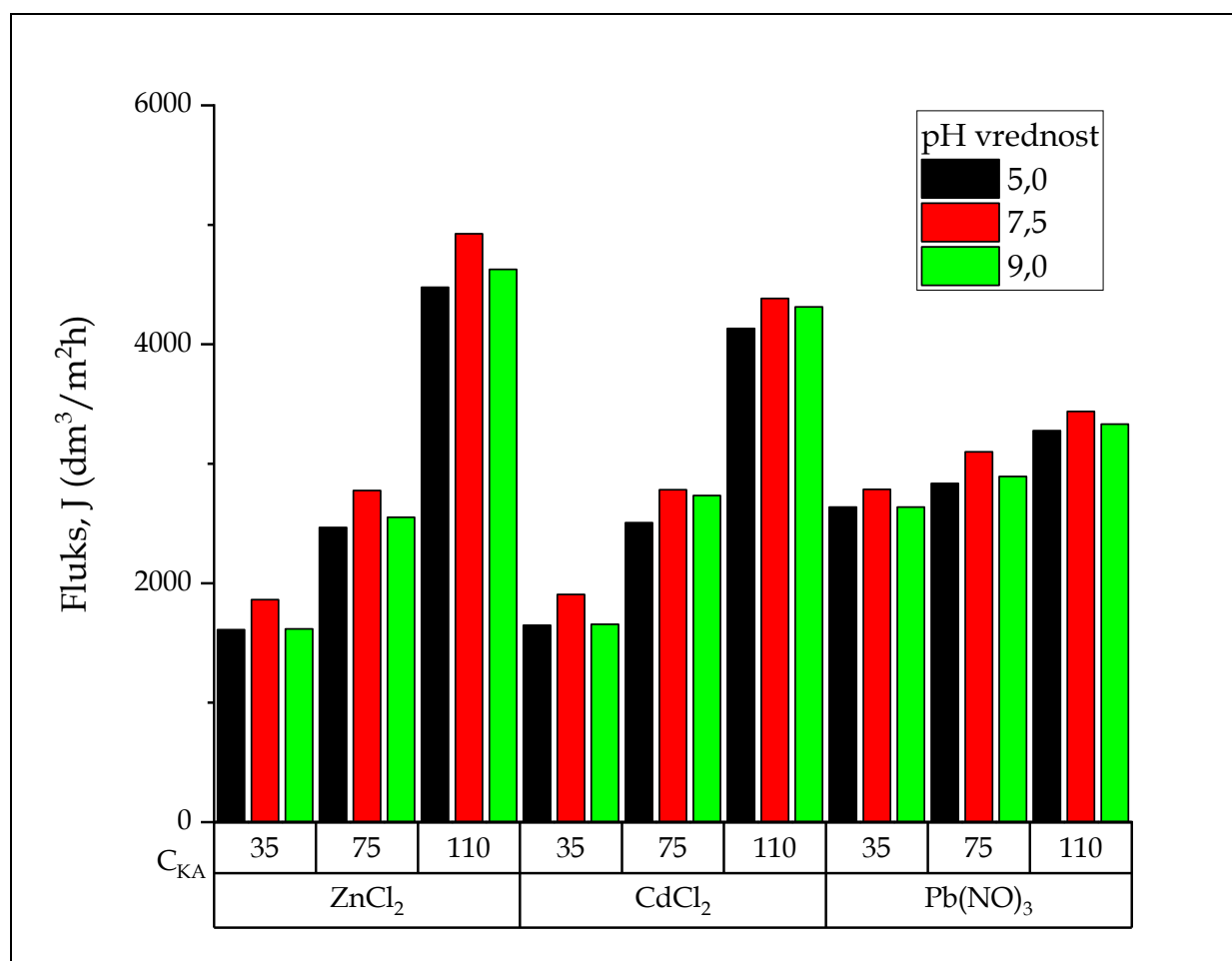
Slika 4.1.2. Uticaj pH i koncentracije metala na fluks ( $C_{DEAE}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $p=300 \text{ kPa}$ )

Ovo znači da u kiseloj sredini postoji jako takmičenje između jona metala i vodonikovih jona prilikom vezivanja sa elektronskim parom na azotu iz amino grupe. Kako je u eksperimentu koncentracija DEAE konstantna, broj raspoloživih pozicija za vezivanje jona metala je uvek isti. Sa povećanjem početne koncentracije metala raste i broj jona za kompleksiranje. Pošto je broj pozicija ograničen, višak jona metala slobodno prolazi kroz

pore. Sa slike se može uočiti da je vrednost fluksa najveća kada je početna koncentracija metala bila  $70,0 \text{ mg/dm}^3$  za rastvore cinka i kadmijuma. Kod rastvora olova nema primetne promene u vrednosti fluksa sa povećanjem koncentracije iznad  $10,0 \text{ mg/dm}^3$ . Sa slike 4.1.2. se može uočiti da je sa povećanjem pH došlo do blagog smanjenja fluksa što bi moglo ukazati na povećano kompleksiranje jona metala a time i broja većih molekula i potencijalnog zadržavanja na membrani. Može se zaključiti da nema značajnih promena fluksa sa promenom pH i koncentracije metala.

#### 4.1.3. Uticaj pH i koncentracije kompleksirajućeg agensa

Već je konstatovano da pH vrednost ulaznog rastvora ima velik uticaj na proces kompleksiranja. Drugi jako važan parametar koji utiče na ovaj proces je koncentracija kompleksirajućeg agensa. Kada se menja koncentracija kompleksirajućeg agensa, broj pozicija za vezivanje jona metala se povećava. Kako je u ovom slučaju, početna koncentracija metala konstantna, za očekivati je da će proces kompleksiranja biti favorizovan pri većoj koncentraciji kompleksirajućeg agensa.



Slika 4.1.3. Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa DAEA i pH vrednosti ( $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$   $p=300 \text{ kPa}$ )

Sa slike 4.1.3. može se videti da pri najvećem pH i najvećoj koncentraciji KA dolazi do blagog pada vrednosti fluksa, pa analogno sa prethodnim uticajem može se zaključiti da pri ovim uslovima dolazi do stvaranja većeg broja kompleksnih jona. Uticaj oba parametra je najmanje izražen kod olova, odnosno kompleksirajući agens ima najveći afinitet prema olovu i proces nije zavisen od radnih uslova.

#### 4.1.4. Priprema podataka za modelovanje, prognoziranje fluksa

Kako bi modelovanje bilo preciznije potrebno je pravilno složiti podatke prema ulaznim veličinama koje utiču na izlaznu veličinu. Treba paziti da ne dolazi do dupliranja kombinacija jer postoji mogućnost da se podaci jednog eksperimenta slučajno ponove u drugom eksperimentu, što predstavlja set ulaznih veličina koje modeli mogu pogrešno protumačiti.

Kako je već prikazano u eksperimentalnom delu, ispitivani su rastvori tri metala Pb, Cd i Zn i tri različite soli acetat, hlorid i nitrat. Kako bi se modelu prilikom učenja naglasile razlike u ovim setovima podataka uvedeni su *karakteristični parametri*: molarne mase metala kako bi model razlikovao metale i molarne mase rastvora metala kako bi model razlikovao anjone. U eksperimentu je ispitivan i uticaj kompleksirajućeg agensa pa je iz tog razloga uvedena i ulazna veličina molarna masa kompleksirajućeg agensa.

Kao što se vidi u tabeli P1 u prilogu na kraju disertacije, nakon završenih eksperimenata podaci su organizovani prema ispitivanim promenama. Složeno je 7 ulaznih veličina i 99 kombinacija podataka sa specifičnom različitosti koja može imati uticaj na jednu izlaznu veličinu.

U tabeli 4.1.1. dat je statistički prikaz parametara koji su korišćeni prilikom eksperimenta ispitivanja fluksa permeata J. Minimum i maksimum predstavljaju opseg parametra u kome se dešava prognoziranje i u kom opsegu moraju biti vrednosti radi uspešnog prognoziranja nepoznatog fluksa. Standardna devijacija i koeficijent varijacije govore u kojoj meri su podaci međusobno različiti, npr. standardna devijacija jednaka nuli ukazuje da su svi podaci jednaki.

Tabela 4.1.1. Statistički pregled ulaznih i izlaznih promenljivih

Parametar		Min	Maks.	Srednja vrednost	Stand. dev.	Koeficijent varijacije
Karakteristični parametri						
Ulaz 1	Molarna masa metala $M_{ME}$ , g/mol	65,38	207,2	127,0	58,4	0,460
Ulaz 2	Molarna masa rastvora metala $M_{RME}$ , g/mol	136,3	325,3	209,2	67,8	0,324
Ulaz 3	Molarna masa kompleksirajućeg agensa $M_{KA}$ , g/mol	226,2	343,0	312,2	51,2	0,164
Operativni parametri						
Ulaz 4	pH vrednost	5,3	9,1	7,8	1,3	0,162
Ulaz 5	Pritisak $P$ , kPa	50	400	250,0	89,6	0,359

Ulaz 6	Koncentracija kompleksirajućeg agensa, $C_{KA}$ , mg/dm <sup>3</sup>	35,0	110,0	74,0	16,95	0,2288
Ulaz 7	Koncentracija metala $C_{ME}$ , mg/dm <sup>3</sup>	10,0	70,0	46,0	13,73	0,2985
Posmatrana veličina						
Izlaz	Fluks J, dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	606,0	10746,3	3154,9	1798,3	0,5700

### Korelacija ulaznih veličina

Nakon što su podaci pregledani i složeni za potrebe modelovanja potrebno je ispitati nivo međusobne korelacije i korelacije sa izlaznom veličinom. Ovim putem se proverava da li dve ulazne veličine imaju isti uticaj na izlaznu veličinu i da li je uticaj ulazne veličine dovoljno velik da bi bio iskorišćen prilikom modelovanja. Ako postoje dve ulazne veličine koje imaju isti ili blizak nivo korelacije potrebno je jedan ukloniti kao nepotreban prilikom modelovanja. Ovim se ubrzava proces prognoziranja i model bolje uči. Rezultati korelacione analize prikazani su u tabeli 4.1.2.

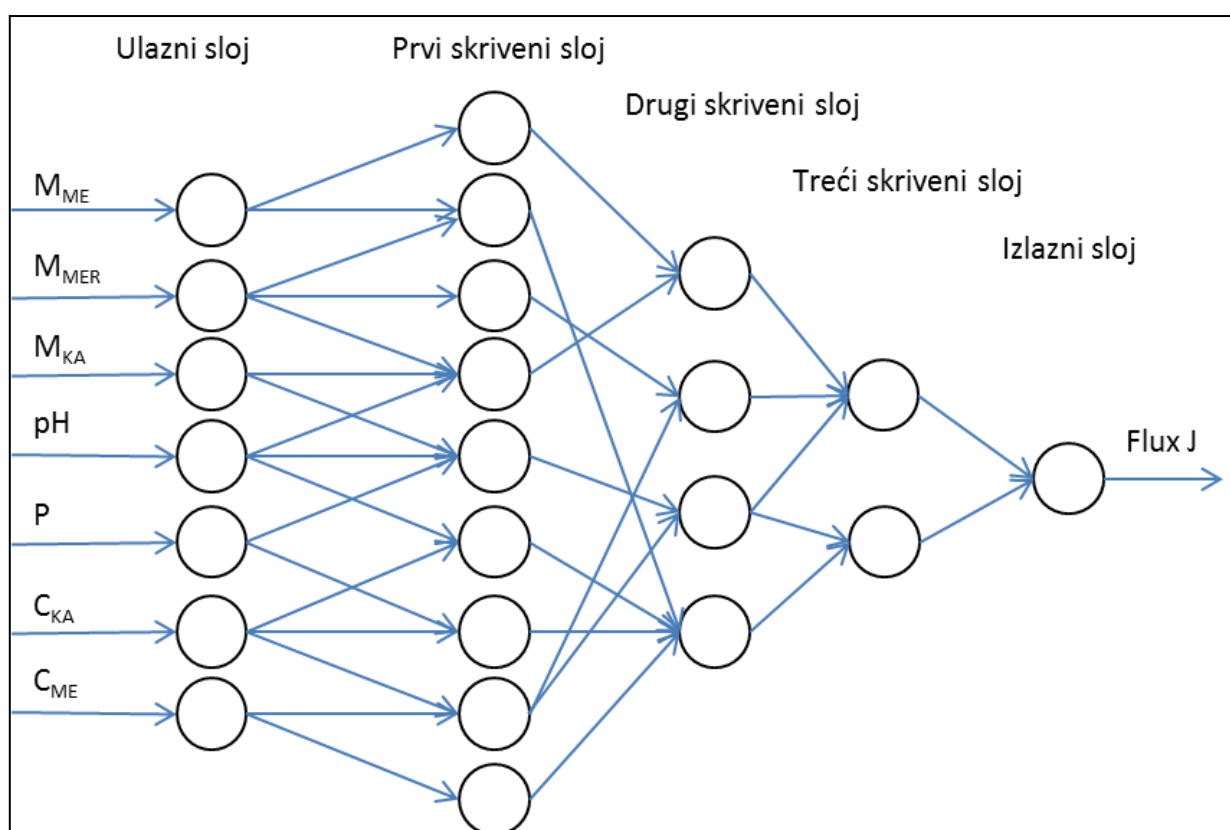
Tabela 4.1.2. Korelaciona analiza ulaznih veličina i izlazne veličine, J

	J	$M_{ME}$	$M_{RME}$	$M_{KA}$	pH	P	$C_{KA}$	$C_{ME}$
J	1,000	-0,140	-0,076	-0,314	-0,032	-0,036	0,261	0,061
$M_{ME}$	-0,140	1,000	0,979	0,000	-0,019	0,000	0,000	0,000
$M_{RME}$	-0,076	0,979	1,000	-0,129	0,011	-0,105	0,002	0,019
$M_{KA}$	-0,314	0,000	-0,129	1,000	-0,221	0,818	-0,016	-0,144
pH	-0,032	-0,019	0,011	-0,221	1,000	-0,254	0,009	0,083
P	-0,036	0,000	-0,105	0,818	-0,254	1,000	-0,016	-0,141
$C_{KA}$	0,261	0,000	0,002	-0,016	0,009	-0,016	1,000	-0,007
$C_{ME}$	0,061	0,000	0,019	-0,144	0,083	-0,141	-0,007	1,000

Ako su dve veličine u apsolutnoj korelaciji onda je rezultat jednak  $\pm 1,000$  dok se rezultati bliski nuli smatraju najmanjom korelacijom. Posmatrajući korelaciju sa izlaznom veličinom, J, može se primetiti da su svi rezultati relativno bliski nuli i da se kao takvi mogu smatrati zadovoljavajući. Sa druge strane posmatrano kao međusobna korelacija može se primetiti da postoji korelacija između molarne mase metala i molarne mase rastvora, što je logično obzirom da su to rastvori istih metala. Molarna masa kompleksirajućeg agensa ima visoku korelaciju sa ulaznim pritiskom P, što je pojašnjeno u delu ispitivanja uticaja pritiska na fluks. Ovom analizom se zaključuje da svih sedam ulaznih veličina odgovara za dalje modelovanje.

#### 4.1.5. Izbor arhitekture neuronske mreže

Sada kada su podaci složeni i njihova korelacija ispitana može se izabrati arhitektura modela koja najviše odgovara ovakvom setu podataka. Prvo se razmatra raspoloživost i količina podataka, s obzirom da se modeli predviđanja dele na one koji imaju velike baze podataka i one koji imaju manje tj. specifične podatke. Arhitekture modela se dele i prema vremenskoj zavisnosti, tj. da li se ulazni podaci menjaju na vremenskoj bazi i na takav način utiču na izlaznu veličinu. Još jedan važan faktor prilikom izbora arhitekture modela je i zavisnost ulaznih veličina prema izlaznoj, tačnije da li ulazna veličina direktno i linearno utiče na promenu izlazne veličine ili do promene izlazne veličine dolazi usled nekog mehanizma povezanosti sa ulaznom veličinom. Kada su podaci dovoljno linearno zavisni najčešće korišćene arhitekture su BPNN i GRNN. Međutim za obe ove arhitekture potreban je veći set podataka kako bi se dobili rezultati sa manjom greškom. Propuštanjem dobijenih eksperimentalnih podataka kroz ove modele rezultovalo je lošim prognoziranjem jer postoje prevelike fizičke razlike između ulaznih veličina (prevelika nelinearnost) kao i previše mala količina podataka. Kako bi se ovo premostilo preporučeno je koristiti model sa polinomialnom arhitekturom tj. tačnije GMDH model. Ovakvi modeli se zasnivaju na identifikaciji funkcionalne strukture modela, koja se ekstrahuje iz empirijskih podataka polinomialne funkcije. Prema ovome modeli čiji podaci nisu u fizičkoj zavisnosti, a koji imaju prostiju strukturu i veću preciznost, uvek se preporučuju za primenu na kompleksne (nelinearne) podatke a posebno ako su u pitanju male količine podataka. Tipična arhitektura GMDH modela primenjena na pripremljenom setu podataka data je na slici 4.1.4.



Slika 4.1.4. Tipična arhitektura GMDH neuronske mreže

Ovakvi modeli imaju dobru funkciju da se samostalno reorganizuju i da od svake ulazne veličine prave međuveličinu (skrivenu u skrivenim slojevima) i u svakom koraku se proverava da li ulazna veličina može da preživi sledeći korak prognoziranja. Na ovakav način model reorganizuje ulazne podatke iz sloja u sloj sve dok se ne dođe do zadatog kriterijuma zaustavljanja. Jednom kada model stane dobija se jednačina višeg reda i prostiji i brži model koji se dalje koristi za potrebe zadatog prognoziranja. Kako se model ne bi pretrenirao uvodi se penalizirajući kriterijum kojim se naglašava do kog reda polinom sme da se kompleksira. Kako bi se uporedila uspešnost GMDH modela ulazni podaci su propušteni i kroz MLR model koji važi za predstavnika modela gde su podaci linearno zavisni.

#### 4.1.6. Obučavanje veštačke neuronske mreže, GMDH model

Pripremljeni set podataka sadrži sedam ulaznih veličina koje su odgovarale za formiranje PNN modela (tabela P1) od čega je uzeto 85 kombinacija radnih parametara i operacionih podataka koji su dalje iskorišćeni za modelovanje fluksa permeata polinomialnim modelom. Preostali podaci će kasnije biti iskorišćeni sa ciljem provere performansi modela, kako bi se proverila sposobnost generalizovanja modela.

Meta parametri GMDH algoritma su podešeni na sledeći način: maksimalni broj preživelih u prvom skrivenom sloju je podešena da bude 14 u skladu sa empirijskim pravilom [158], maksimalni broj ulaznih veličina u polinomialnom smislu je podešena na 2, i maksimalni stepen polinomiala je podešen na 2. Kompleksnost je penalizirana korišćenjem greške kvadrata predviđanja pune složenosti, (*engl.* full complexity prediction squared error FCPSE) definisane u korišćenom softveru Neuroshell2 [160]. Tokom učenja, sedam skrivenih slojeva je konstruisano, i rezultujući model predstavljen jednačinom 4.1.3., pokazuje da svi ulazni parametri uspešno preživljavaju kriterijume modela, što bi značilo da su svi potrebni za precizno određivanje fluksa permeata.

$$Flux J = 1,4 + 0,1 \cdot M_{ME} - 4,9 \cdot M_{KA} - 0,064 \cdot M_{RME} \cdot M_{KA} + 6,6 \cdot M_{KA} \cdot pH + 0,94 \cdot M_{KA} \cdot P - 0,18 \cdot M_{RME} \cdot C_{KA} - 0,058 \cdot M_{RME} \cdot C_{ME} + 0,18 \cdot C_{KA} - 0,058 \cdot M_{RME} \cdot C_{ME} + 0,18 \cdot C_{KA} - 3,6 \cdot pH + 6,1 \cdot P - 7,1 \cdot pH \cdot P - 0,057 \cdot pH^2 - 0,17 \cdot P^2$$

(4.1.3)

Rezultujuća jednačina je prikazana u sirovom obliku u tabeli 4.1.3.

Tabela 4.1.3. Prikaz najbolje formule proračunate GMDH modelom

<b>Najbolja formula:</b>	$Y=0,1 \cdot X_2+0,18 \cdot X_6+1,4-4,9 \cdot X_3-3,6 \cdot X_4+6,1 \cdot X_5-0,057 \cdot X_4^2-0,17 \cdot X_5^2+6,6 \cdot X_3 \cdot X_4+0,94 \cdot X_3 \cdot X_5-7,1 \cdot X_4 \cdot X_5-0,18 \cdot X_2 \cdot X_6-0,064 \cdot X_2 \cdot X_3-5,8E-002 \cdot X_2 \cdot X_7$
Legenda:	$X_1= 2 \cdot (M_{ME}-65,38)/141,82-1$
	$X_2= 2 \cdot (M_{RME}-136,29)/189-1$
	$X_3= 2 \cdot (M_{KA}-226,16)/116,14-1$
	$X_4= 2 \cdot (pH-5,29)/3,8-1$

	$X_5 = 2 \cdot (P-50)/350-1$
	$X_6 = 2 \cdot (C_{KA}-35)/75-1$
	$X_7 = 2 \cdot (C_{ME}-10)/60-1$
	$Y = 2 \cdot (J-606)/10140,3$

Isti set podataka je korišćen za izračunavanje modela višestruke linearne regresije (MLR) koji je nakon toga korišćen za predviđanje fluksa permeata. Ovaj model se koristi za potrebe upoređivanja jednostavnih linearnih modela kojim se ne mogu uvrstiti i nelinearno zavisni uticaji ulaznih veličina, što kasnije generiše i veće greške modelovanja. Rezultujuća jednačina MLR modela (4.1.4) glasi:

$$Flux J = 5515,1 - 26,6 \cdot M_{HM} + 20,0 \cdot M_{HMS} - 25,4 \cdot M_{CA} - 83 \cdot pH + 12,7 \cdot P + 27,1 \cdot C_{CA} + 4,4 \cdot C_{HM} \quad (4.1.4)$$

#### 4.1.7. Statistička analiza uspešnosti modelovanja

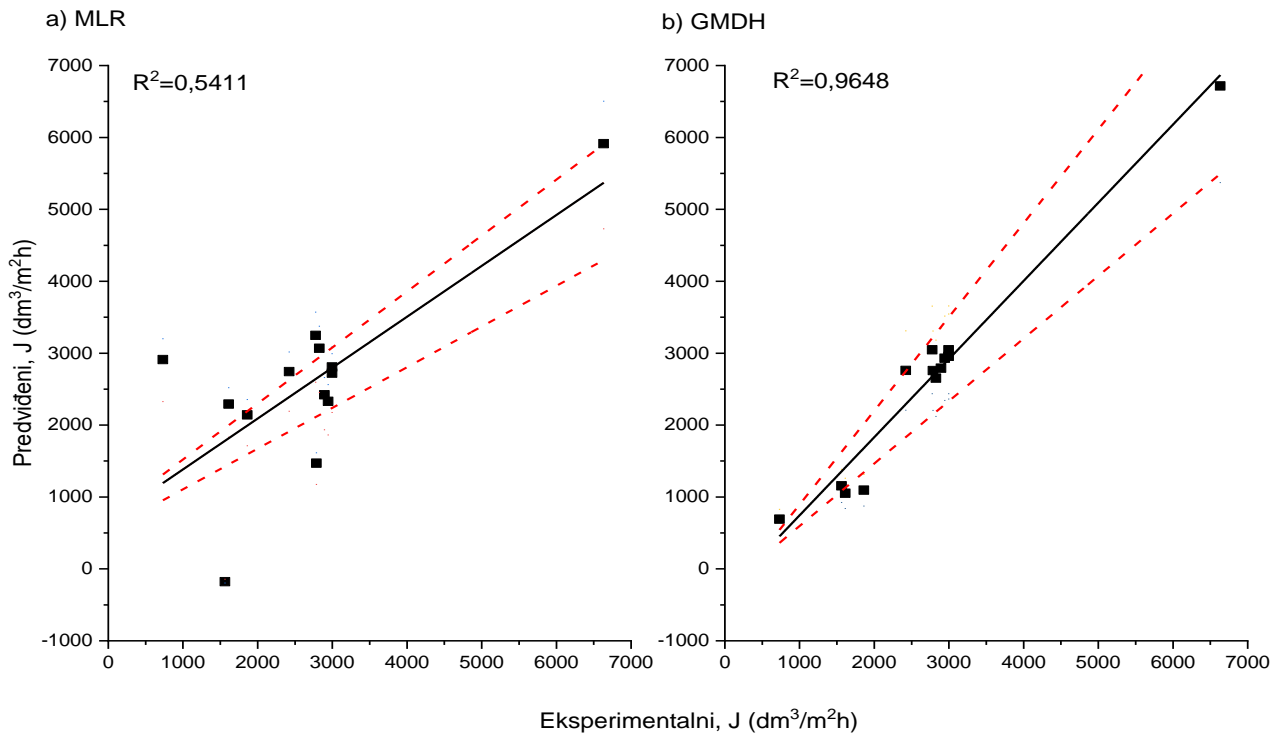
Nakon uspešnog učenja modela, optimizacije i dobijanja rezultujuće jednačine, prethodno odvojenih 15% podataka iskorišćeno je kako bi se izračunao „nepoznati“ fluks. Ovako izračunat fluks, za oba modela upoređen je sa tačnom vrednošću i rezultati su prikazani u tabeli 4.1.4.

Tabela 4.1.4. Rezultati predviđanja korišćenjem GMDH i MLR modela

Redni broj serije podataka iz table P1	Rastvor metala	Eksperimentalno dobijen fluks, J (dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h)	Predviđen fluks, J (dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h) GMDH	Predviđen fluks, J (dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h) MLR
5	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1563,5	1155,7	-178,0
11	CdCl <sub>2</sub>	2421,8	2760,3	2743,2
25	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	731,0	691,34	2910,1
36	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	6633,5	6716,1	5913,6
41	ZnCl <sub>2</sub>	2825,5	2651,9	3069,0
43	ZnCl <sub>2</sub>	2776,1	3046,6	3247,7
54	CdCl <sub>2</sub>	2996,5	2954,7	2807,6
62	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2996,5	3047,6	2721,6
70	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2944,9	2930,2	2330,6
71	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2893,2	2791,4	2420,0
73	ZnCl <sub>2</sub>	1611,9	1052,3	2290,9
76	ZnCl <sub>2</sub>	1862,3	1094,9	2141,5
94	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2786,1	2758,4	1469,7
98	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2893,2	2791,4	2420,0



Dobijeni rezultati su prikazani i grafički na slici 4.1.5. kako bi se vizuelno prikazala odstupanja 20% od tačne vrednosti za oba modela. Može se primetiti da je najveća devijacija od linearnosti u okolini vrednosti fluksa od 2000  $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ , za oba modela. Koristeći vrednosti razlike predviđenih i posmatranih rezultata, distribucija greške je prikazana na slici 4.1.5 za MLR (a) i GMDH (b), respektivno.



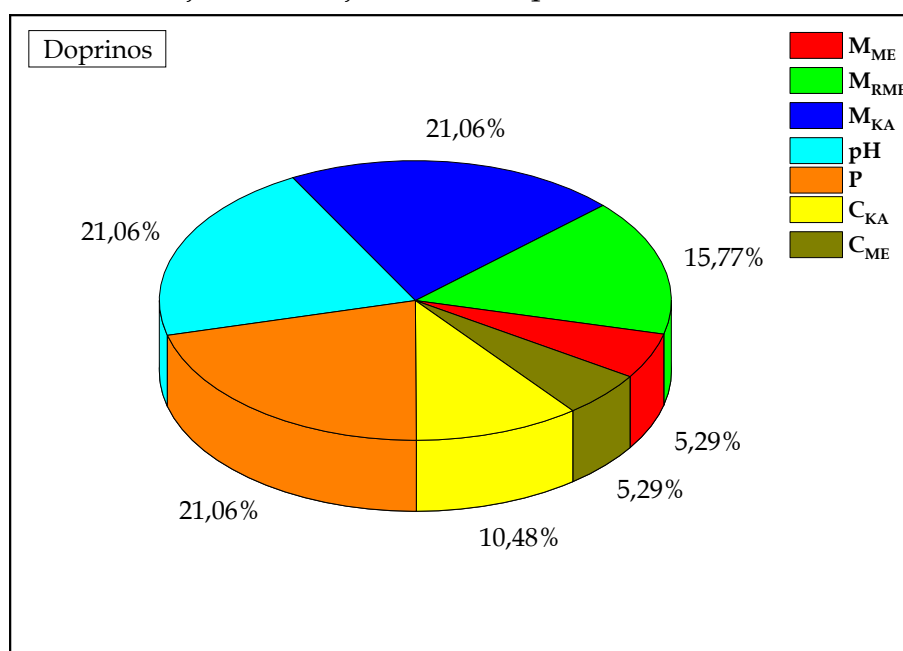
Slika 4.1.5. Uporedni prikaz predviđene i eksperimentalne vrednosti fluksa sa  $\pm 20\%$  varijacije u odnosu na ravnotežnu liniju

GMDH model je imao odlične performanse sa koeficijentom determinacije  $r^2$  od 0,9648 i drugim rezultatima predstavljenim u tabeli 4.1.5.

Tabela 4.1.5. Performanse modela za trening i validaciju korišćenog modela

Model	MLR		GMDH	
	Trening (85)	Validacija (15)	Trening (85)	Validacija (15)
Koeficijent determinacije, $r^2$	0,332	0,541	0,945	0,965
Indeks slaganja, $dr$	0,592	0,643	0,862	0,893
Srednja kvadratna greška, RMSE, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	1416	921	407	307
Srednja apsolutna greška, MAE, $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$	918	712	315	212
Srednja apsolutna procentna greška, MAPE, %	38	45	13	11

Vrednost MAPE dobijena ovim modelom je samo 11%, što indikuje da je PNN model dobar za predviđanje fluksa (uslov je  $MAPE < 20\%$ ), dok je MAE vrednost koja pokazuje u jedinici posmatranog fluksa za koliko greši model. Posmatrajući indeks slaganja modela i kriterijum da je model uspešan ako je  $dr > 0,8$  a prihvatljiv ako je  $dr > 0,7$  može se zaključiti da su i MLR i GMDH uspešni ali da je GMDH model sa boljim performansama. Doprinos ulaznih veličina u slučaju nelinearnog PNN modela nije moguće proceniti direktno kroz koeficijente, ali može se proceniti korišćenjem delova polinoma koji sadrži određenu ulaznu veličinu [165]. Na slici 4.1.6. se može primetiti da su najvažniji parametri  $M_{KA}$ , pH i P, dok su  $M_{RME}$  i  $C_{KA}$  niže važnosti. Najmanje važni u ovom slučaju su  $M_{ME}$  i  $C_{ME}$ , koji doprinose samo individualno i nemaju interakciju sa ostalim parametrima.



Slika 4.1.6. Značaj doprinosa parametra

Rezultujuća jednačina 4.1.3 se može podeliti na tri dela u odnosu na tip ulaznih veličina koji učestvuju i doprinose opisanih na sledeći način:

1. N-operativni parametri npr. molarne mase metala i kompleksirajućih agenasa (crveni deo jednačine)
2. Sinergetski efekat neoperativnih i operativnih parametara (plavi deo jednačine)
3. Operativni parametri (crni deo jednačine)

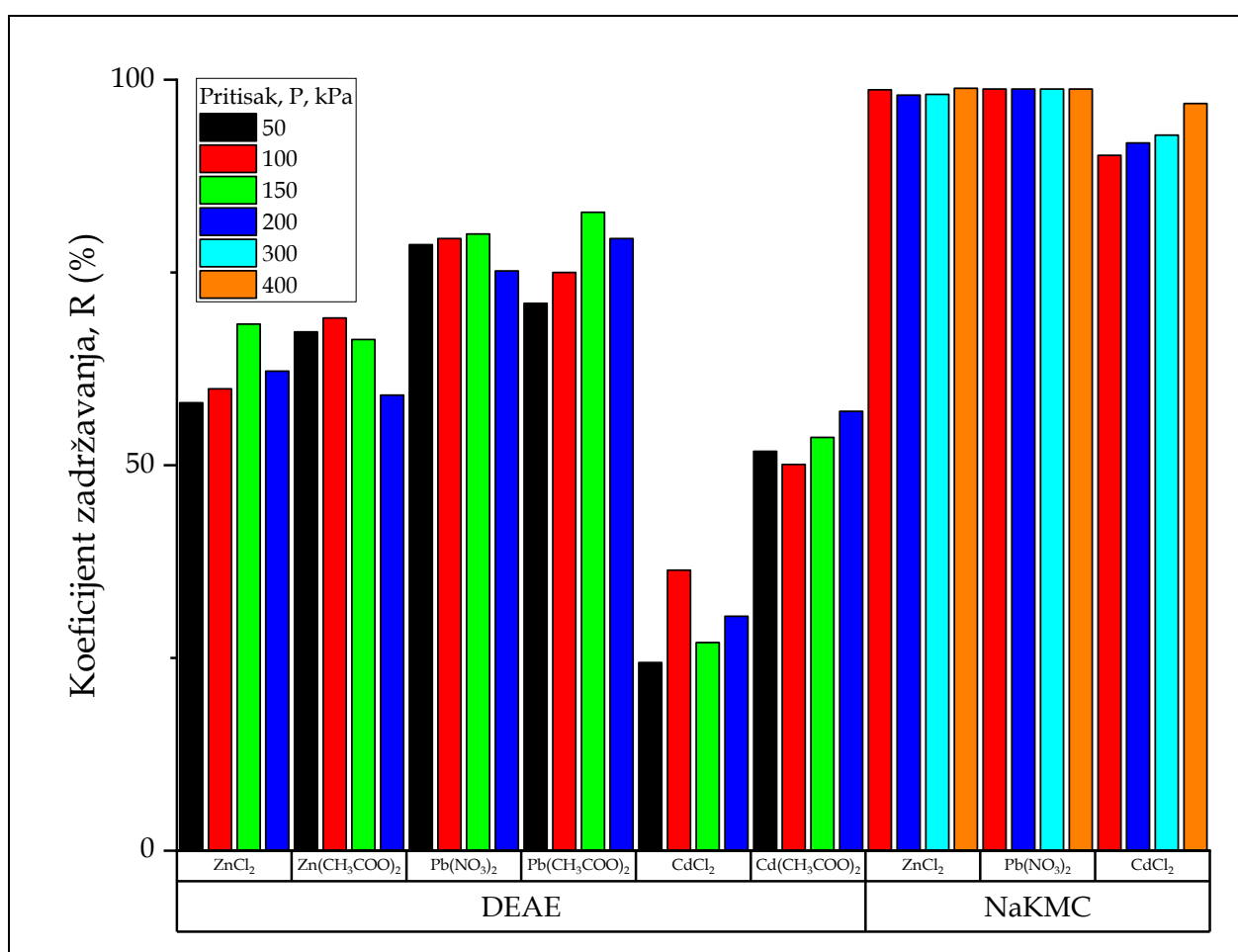
Posmatrajući operativne parametre, pH i P doprinose oba individualno i sinergetski sa  $M_{KA}$ , dok  $C_{KA}$  i  $C_{HM}$  imaju sinergetski efekat sa  $M_{RME}$ .  $M_{RME}$  takođe ima sinergetski uticaj sa  $M_{KA}$ , prema čemu,  $M_{RME}$  i  $C_{ME}$  predstavljaju jedina dva parametra koji doprinose samo u kombinovanim polinomialnim uslovima. Ovi rezultati su u saglasnosti sa samim kompleksirajuće-mikrofiltracionim procesom. Pritisak utiče na količinu permeata koji prolazi kroz membranu, što predstavlja fluks. Kompleksirajući proces većinom zavisi od dostupnosti mesta i veza za vezivanje jona teških metala, što je povezano i sa pH vrednošću rastvora, veličinom molekula kompleksirajućeg agenasa i najmanje sa brojem jona.

## 4.2. Eksperimentalni rezultati ispitivanja parametara mikrofiltracionog procesa - određivanje koeficijenta zadržavanja

U narednom eksperimentu ispitivan je uticaj operativnih parametara, pritiska i pH, kao i koncentracije različitih kompleksirajućih agensa (NaKMC i DAEA) i početne koncentracije metala. Nakon dobijenih eksperimentalnih podataka sprovedena su ispitivanja primene ANN na prognoziranje R korišćenjem različitih arhitektura (BPNN, GRNN i MLR).

### 4.2.1. Uticaj pritiska na koeficijent zadržavanja

Pritisak služi kao pogonska sila za transport kroz membranu i nema neki drugi efekat na kompleksiranje između celuloznih derivata i jona metala. Opseg u kojem je ispitivan uticaj pritiska je od 100 do 400 kPa za DAEA i od 50 do 200 kPa za NaKMC. Rezultati ispitivanja uticaja pritiska na R prikazani su na slici 4.2.1. i može se primetiti da koeficijent zadržavanja teškog metala nije prikazao značajnu promenu tokom povećanja radnog pritiska. Za dalja istraživanja uticaja radnih parametara izabrano je da pritisak bude konstantan, 300 kPa za eksperimente sa DEAE i 100 kPa za eksperimente sa NaKMC.

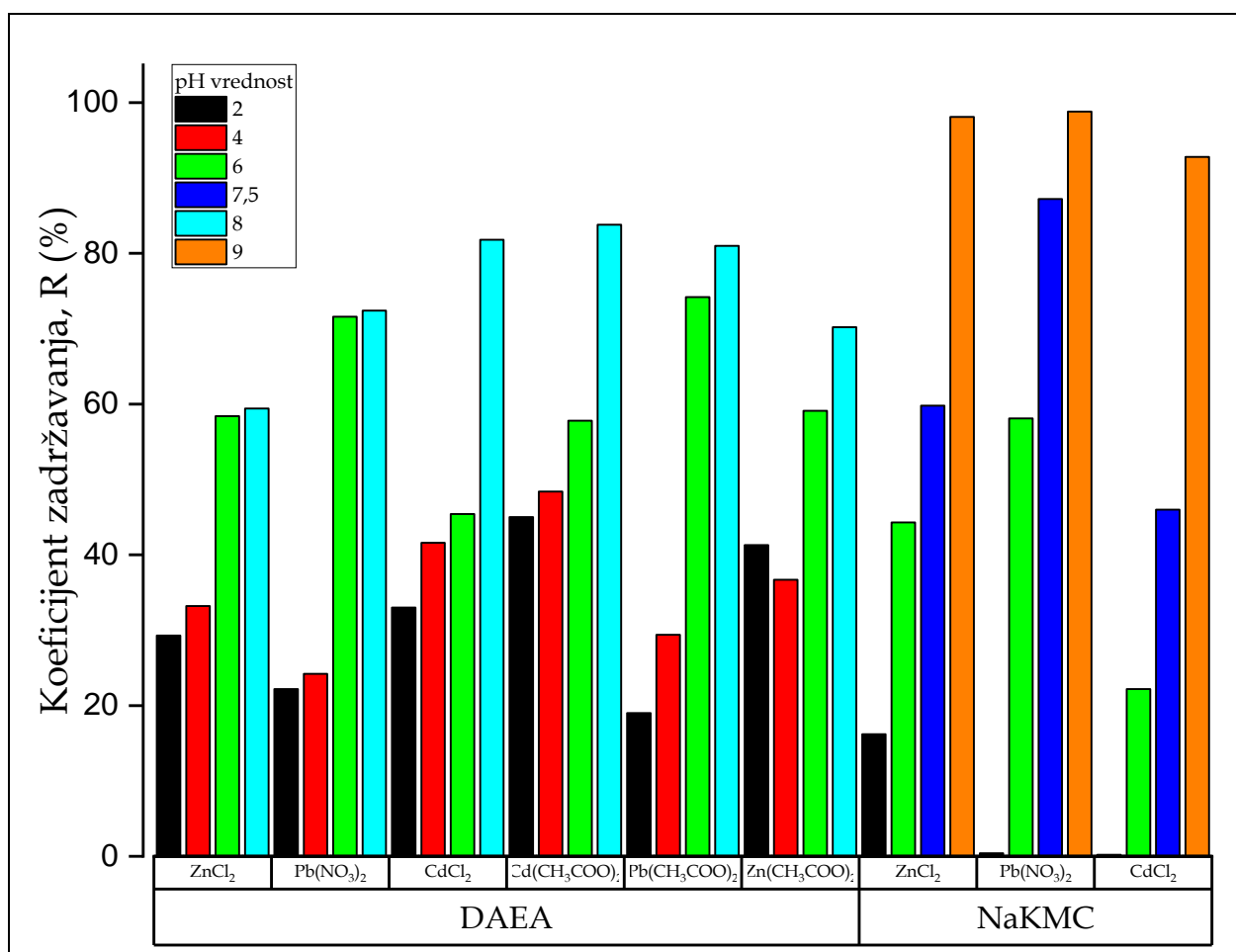
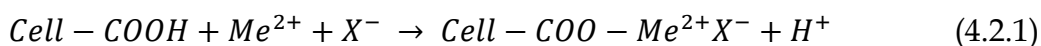


Slika. 4.2.1. Uticaj pritiska na koeficijent zadržavanja u kombinaciji sa različitim kompleksirajućim agensom DEAE i NaKMC ( $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{KA}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH}=9,0$ )

#### 4.2.2. Uticaj pH vrednosti ulaznog rastvora na koeficijent zadržavanja

Efekat pH vrednosti na koeficijent zadržavanja je ispitivan u opsegu pH od 2,0 do 9,0 i rezultati su prikazani na slici 4.2.2. Može se uočiti da koeficijent zadržavanja jona metala zavisi od pH vrednosti i da je najviši pri višim pH vrednostima, usled boljeg vezivanja između jona metala i polimera. DEAE sadrži tercijalnu amino grupu sposobnu za jonizaciju i ima manje hidroksilnih grupa nego prirodna celuloza. Kod NaKMC, helatna pozicija nije samo karboksimetil grupa, i prema tome veze se mogu formirati i između kiseoničnih atoma ili u karboksilnoj grupi ili u sekundarnoj hidroksilnoj grupi. Veze takođe mogu da se dese i kada se  $\text{Na}^+$  joni zamene sa jonima metala iz rastvora.

Prilikom reakcije sa NaKMC, pri nižim pH, dolazi do parcijalne protonizacije celuloze, tako da stepen disocijacije karboksilne grupe pada. Usled visoke koncentracije  $\text{H}^+$  jona dolazi do takmičenja sa jonima metala i reakcija će krenuti sa desna na levo, međutim prilikom viših pH vrednosti koncentracija negativno naelektrisanih karboksilnih grupa je veća i kompleksiranje se favorizuje.



Slika 4.2.2. Uticaj pH vrednosti ulaznog rastvora na koeficijent zadržavanja u kombinaciji sa različitim kompleksirajućim agensom DEAE i NaKMC

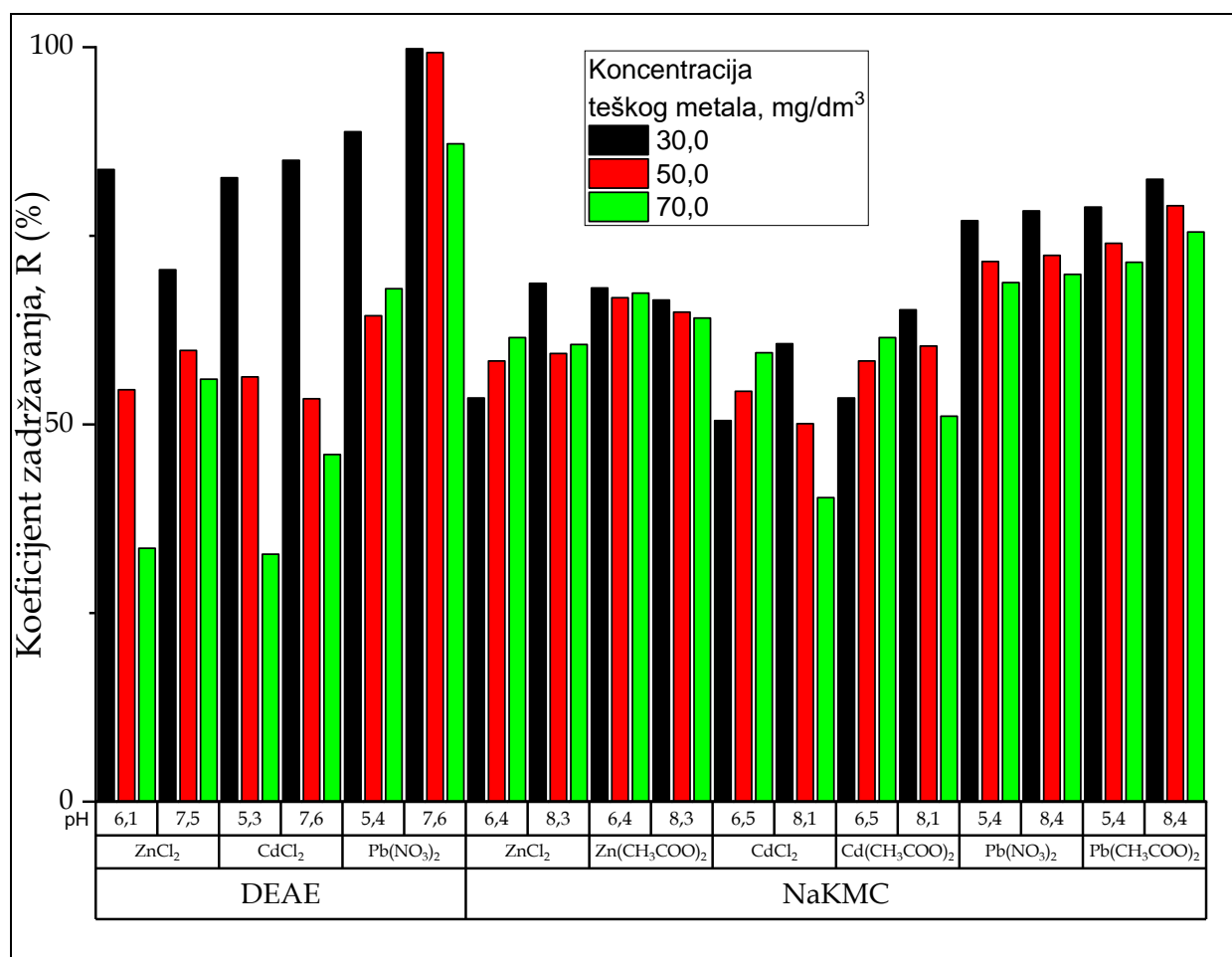
( $P_{(\text{DEAE})}=300 \text{ kPa}$ ,  $P_{(\text{NaKMC})}=100 \text{ kPa}$ ,  $C_{\text{ME}}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{\text{KA}}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ )

Kada se ovo uzme u obzir i razmatra uticaj NaKMC, sa porastom pH vrednosti raste i stepen disocijacije karboksilne grupe i favorizuje se formiranje rastvora kompleksa, što dovodi do porasta koeficijenta zadržavanja. Sa druge strane, kada se razmatra uticaj DEAE, amino grupa formira stabilne komplekse tako što se joni metala vezuju za elektronske parove iz azotovih atoma. Iz ovoga se može izvući zaključak da je stabilnost kompleksa drugačija pri različitim pH vrednostima. Na slici 4.2.2., se vidi da je ovaj efekat dokazan i eksperimentalno, afinitet i stabilnost kompleksa DEAE-metal raste i vrednost koeficijenta zadržavanja dostiže svoj maksimum kada je pH vrednost preko 7,0. Na slici se može videti i da sa porastom pH, sve više i više karboksilnih grupa NaKMC disosuje i formiraju se kompleksi sa jonima teških metala. Kada je pH vrednost niska, nizak je i nivo koeficijenta zadržavanja jer su karboksilne grupe protonovane i formiranje kompleksa nije moguće. Takođe dolazi i do takmičenja između protona i jona metala koji će se pre vezati u kompleks. Pošto je povećana koncentracija  $H_3O^+$  jona sve je teže da se ngrade kompleksi metala sa NaKMC. Međutim, koeficijent zadržavanja nije jednak nuli upravo zbog agregacije polimernih molekula na površini membrane koji formiraju otpor teškom metalu da prođe kroz membranske pore. Vrednosti pH preko 9,0 nisu detaljnije razmatrane obzirom da pri ovim uslovima može doći do precipitacije hidroksida metala.

#### 4.2.3. Uticaj pH i početne koncentracije teškog metala na koeficijent zadržavanja

Uticaj početne koncentracije teškog metala na koeficijent zadržavanja je ispitivan sa različitim ulaznim rastvorima olova, kadmijuma i cinka u koncentracionom opsegu od 30,0 do 70,0 mg/dm<sup>3</sup> i pri dve vrednosti pH (~6 i ~8). Pri veoma malim koncentracijama metala, kompleks metal-DEAE je dominantan i koeficijent zadržavanja je relativno visok. Sa porastom koncentracije jona metala, formiranje kompleksa metal-DEAE opada i kao rezultat dolazi do smanjenja koeficijenta zadržavanja. Takođe, formiranje kompleksa metal-hidroksil dominira i koeficijent zadržavanja dodatno opada (slika 4.2.3.). U eksperimentima sa NaKMC kao kompleksirajućim agensom povećanje koncentracije teškog metala u ulaznom rastvoru obara vrednost koeficijenta zadržavanja. Pošto je koncentracija kompleksirajućeg agensa fiksna, broj mogućih pozicija za vezivanje jona ostaje nepromenjen.

Za ulazni rastvor koncentracije teškog metala 30,0 mg/dm<sup>3</sup>, većina jona metala može da se veže u kompleks i koeficijent zadržavanja je veći. Sa porastom koncentracije u napojnom rastvoru broj jona metala raste ali broj mogućih mesta vezivanja ostaje isti i nije dovoljan da se stvore veze sa svim prisutnim jonima. Prema tome, u rastvoru ostaju nevezani joni metala koji slobodno mogu da prođu kroz membranu i to se odražava na koeficijent zadržavanja koji se smanjuje. Koeficijent zadržavanja kod acetatnih rastvora u odnosu na ostale je viši što se može objasniti dodatnom stabilizacijom kompleksa zbog učešća karbonilne grupe iz acetatnog anjona.

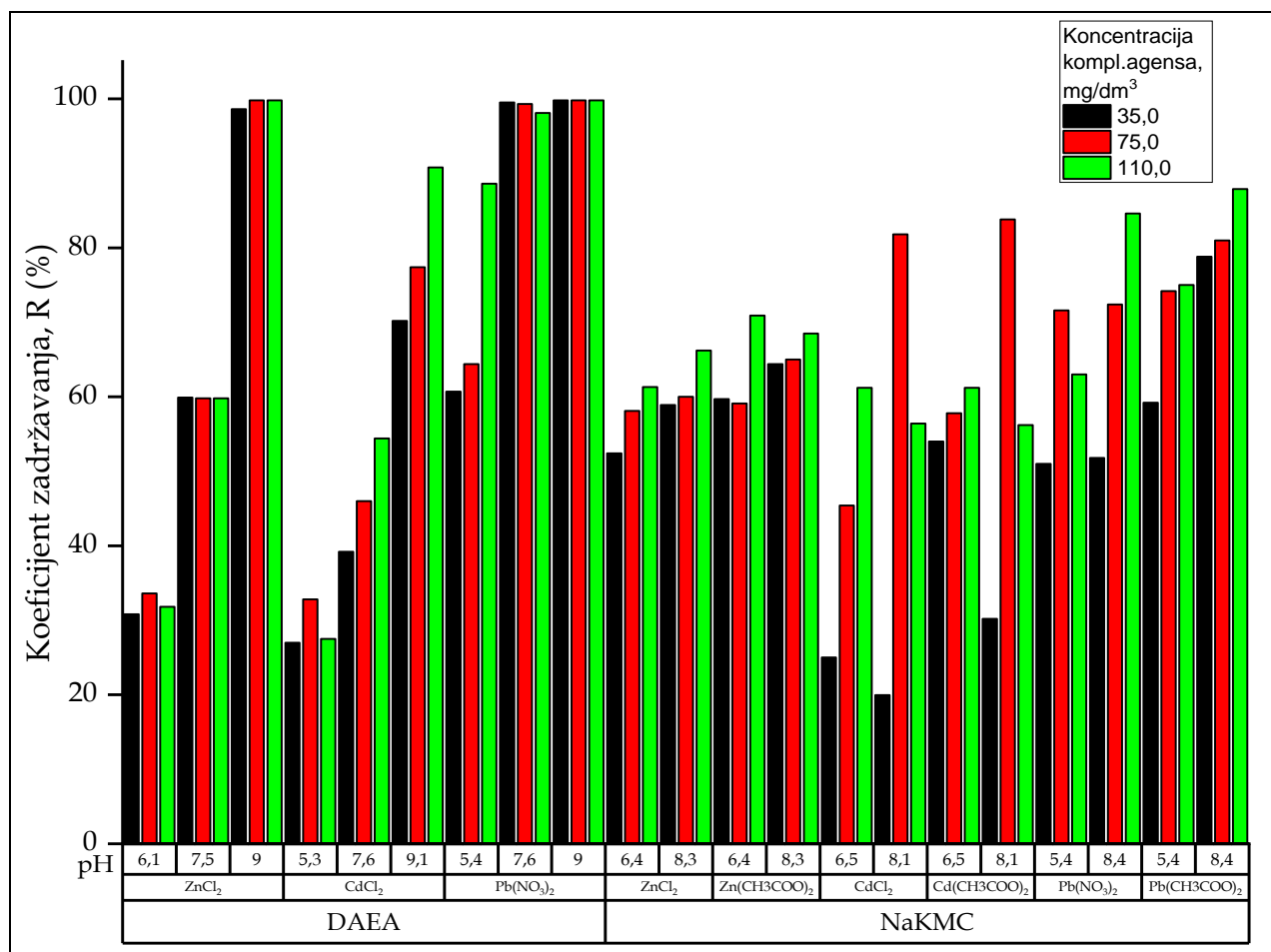


Slika 4.2.3. Uticaj pH i koncentracije teškog metala na koeficijent zadržavanja u kombinaciji za različitim kompleksirajućim agensom DEAE i KMC ( $P_{(DEAE)}=300$  kPa,  $P_{(NaKMC)}=100$  kPa,  $C_{KA} = 75,0$  mg/dm<sup>3</sup>)

U toku eksperimenta je primećeno da u odsustvu DEAE u napojnom rastvoru ipak dolazi do rasta koeficijenta zadržavanja, što se objašnjava nastankom malog kompleksa metal-hidroksil pri pH vrednosti 6,0. Čim se u ulaznom rastvoru nađe DEAE dolazi do novog kompleksiranja i raste koeficijent zadržavanja, tako da sa porastom koncentracije dolazi do porasta koeficijenta zadržavanja. Ovakav zajednički doprinos se može objasniti sinergijom metal-DEAE i metal-hidroksil kompleksa.

#### 4.2.4. Uticaj pH i koncentracije kompleksirajućeg agensa na koeficijent zadržavanja

Uticaj različite koncentracije dva kompleksirajuća agensa (DEAE i NaKMC) ispitivan je u koncentracionom opsegu od 35,0 do 110,0 mg/dm<sup>3</sup> i takođe pri dve pH vrednosti (~6 i ~8). Interakcija celuloznog derivata i metala može da se dogodi između anhidrovanog i hidratisanog katjona, kao i sa hidroksilnim kompleksima, sa ili bez formiranja vodonikovih veza. Amino grupe prisutne u DEAE ne mogu lako da se vežu sa jonom metala usled kompeticije između OH<sup>-</sup> i amino grupe [48]. U prisustvu DEAE i pri nižim pH vrednostima, dolazi do takmičenja između H<sup>+</sup> i Me<sup>2+</sup> jona prilikom vezivanja sa polimernim ligandima i prema tome koeficijent zadržavanja biva manji pri nižim pH vrednostima.



Slika 4.2.4. Uticaj pH i koncentracije kompleksirajućeg agensa na koeficijent zadržavanja u kombinaciji sa različitim kompleksirajućim agensom a) DEAE i b) NaKMC ( $P_{(DEAE)}=300$  kPa,  $P_{(NaKMC)}=100$  kPa,  $C_{ME}=50,0$  mg/dm<sup>3</sup>)

Pri niskim pH vrednostima afinitet jona metala je manji, i kao rezultat, stabilnost je takođe manja. Cink i kadmijum joni se ponašaju slično, što se vidi na slici 4.2.4., a koeficijent zadržavanja raste sa porastom pH vrednosti ulaznog rastvora. Koeficijent zadržavanja jona olova je visok u prisustvu DEAE i pri pH > 7. Porast koncentracije NaKMC direktno utiče na efikasnost uklanjanja metala iz rastvora. Sa porastom koncentracije kompleksirajućeg agensa broj pozicija dostupnih za vezivanje teških metala raste. Pošto je u ovim eksperimentima koncentracija metala fiksna očekivano je da sa porastom koncentracije kompleksirajućeg agensa dođe do porasta koeficijenta zadržavanja. Ova pretpostavka je potvrđena u slučaju rastvora cinka i olova, dok je kod rastvora kadmijuma primećena minorna devijacija. Takođe, porast pH dovodi do nastajanja jonizacije funkcionalnih grupa što pospešuje proces kompleksiranja i prema tome procenat uklonjenih jona metala raste. Ovo se posebno primeti kada su prisutni anjoni jakih kiselina. Kod acetatnih rastvora, efekat kompleksiranja je manji. Razlog za ovo je prisustvo karboksilnog anjona koji utiče na stabilnost formiranih kompleksa. Joni teških metala su verovatno vezani za više od jedne karboksilne grupe, zato što su helatni kompleksi formirani sa polidentatnim ligandima jači od kompleksa formiranih sa monodentatnim ligandima.

Na osnovu ovih rezultata može se videti da efikasnost kompleksiranja i uklanjanje individualnih jona iz vodenih rastvora opada u seriji  $Pb > Zn > Cd$ . Za razliku od kadmijuma, olovo i cink imaju veći afinitet prema kiseoniku (slobodnom elektronskom paru) koji može poticati iz funkcionalnih grupa koje se nalaze u derivatima celuloze kao što su karboksilna, karbonila, hidroksilna. Pretpostavlja se da se kompleksiranje odvija preko elektronskih grupa kompleksirajućih agenasa i jonskom izmenom sa jonima  $Na^+$ . Dakle, sa povećanjem koncentracije kompleksirajućeg agensa favorizuje se stvaranje kompleksa a time i porast koeficijenta zadržavanja i efikasnosti MF procesa. Međutim, dolazi i do pojave koncentracione polarizacije blizu površine membrane, što dovodi i do opadanja fluksa.

#### 4.2.5. Priprema podataka za prognoziranje koeficijenta zadržavanja

U eksperimentalnom delu uticaj radnih parametara na koeficijent zadržavanja ispitivan je u rastvorima tri metala Pb, Cd i Zn u tri različita vodena rastvora (acetat, nitrat i hlorid). Radi potreba modelovanja pripremljene su ulazne kombinacije promenljivih koje utiču na izlaznu veličinu tako da svaka kombinacija bude jedinstvena. Pored radnih parametara koji su prikupljeni tokom eksperimenata u prvom delu a radi preciznog raspoznavanja različitog uticaja svakog teškog metala u eksperimentu uvedeni su posebni karakteristični parametri za metale: atomska masa, energija jonizacije, anjonski, katjonski, jonski i hidratizirani poluprečnik, elektronegativnost po Paulingu, molarna masa rastvora metala, i radi prepoznavanja jedinstvenosti uticaja kompleksirajućeg agensa molarna masa kompleksirajućeg agensa. Ovi parametri takođe mogu imati snažan uticaj i na proces i mogućnost kompleksiranja.

U tabeli 4.2.1. dat je statistički prikaz radnih parametara koji su korišćeni u toku eksperimenta ispitivanja koeficijenta zadržavanja R kao i uvedenih karakterističnih parametara. Predstavljene su najniža i najviša vrednost svakog parametra kako bi se opisale granične vrednosti u okviru kojih će kasnije model biti naučen. Sve van ovog opsega se može smatrati ekstrapolacijom rezultata prognoziranja.

Takođe su prikazane i vrednosti standardnih devijacija kako bi se prikazalo u kojoj meri podaci međusobno odstupaju, npr. standardna devijacija jednaka nuli ukazuje da su svi podaci jednaki.



Tabela 4.2.1. Statistički pregled ulaznih i izlaznih veličina

Naziv	Ulaz	Oznaka	Min	Maks.	Srednja vrednost	Stand. dev.
Karakteristični parametri						
Atomska masa metala	Ulaz1	$A_{ME}$	30,0	82,0	53,3	21,6
n-ta energija jonizacije	Ulaz2	$E_j^{(1)}$ , kJ/mol	715,4	906,1	829,8	82,6
	Ulaz3	$E_j^{(2)}$ , kJ/mol	1450,0	1733,3	1604,9	117,4
	Ulaz4	$E_j^{(3)}$ , kJ/mol	3080,7	3831,7	3509,6	316,5
Anjonski poluprečnik	Ulaz5	$A_{pp}$ , nm	0,135	0,175	0,2	0,02
Katjonski poluprečnik	Ulaz6	$K_{pp}$ , nm	0,125	0,148	0,1	0,01
Jonski poluprečnik	Ulaz7	$J_{pp}$ , nm	0,074	0,133	0,1	0,02
Hidratirani poluprečnik	Ulaz8	$H_{pp}$ , nm	0,40	0,43	0,4	0,01
Elektronegativnost po Paulingu	Ulaz9	$E_p$	1,65	2,33	1,9	0,31
Molarna masa jedinjenja metala	Ulaz10	$M_{ME}$ , g/mol	136,0	325,0	218,1	67,9
Molarna masa kompleksirajućeg agensa	Ulaz11	$M_{KA}$ , g/mol	226,0	342,0	271,3	56,7
Radni parametri						
Koncentracija kompleksirajućeg agensa	Ulaz12	$C_{KA}$	35,0	135,0	77,8	21,6
Koncentracija metala	Ulaz13	$C_{ME}$	10,0	70,0	48,3	11,9
pH vrednost	Ulaz14	pH	2,17	9,09	7,3	1,6
Pritisak	Ulaz15	$P$ , kPa	50,0	400,0	177,8	98,4
Koncentracija metala u permeatu	Ulaz16	$C_p$	0,1	61,2	16,6	11,8
Posmatrana veličina						
Koeficijent zadržavanja	Izlaz	$R$ , %	19,0	99,8	67,8	21,4

### Korelacija ulaznih veličina i analiza doprinosa izlaznoj veličini

Ako su dve veličine u apsolutnoj korelaciji onda je rezultat jednak  $\pm 1,00$  dok su rezultati bliski nuli smatraju najmanjom korelacijom. Posmatrajući korelaciju sa izlaznom veličinom,  $R$ , može se zaključiti da najmanju korelaciju, i najveći uticaj ima kovalentni prečnik  $K_{pp}$  i koncentracija kompleksirajućeg agensa,  $C_{KA}$  (tabela 4.2.2.). Najveću korelaciju i najmanji doprinos ima  $C_p$ . Posmatrajući međusobnu korelaciju atomska masa metala koreliše se sa skoro svim ulaznim veličinama i kao takva se može smatrati nepotrebnom. Energije jonizacije na sva tri nivoa korelišu se međusobno te se može odabrati samo jedna, Radi daljeg ispitivanja uticaja na samo prognoziranje izabrana je prva energija jonizacije. Razmatranje poluprečnika ukazuje da najmanje korelacije sa ostalim ulaznim veličinama

ima katjonski poluprečnik. Molarne mase metala i kompleksirajućih agensa imaju odlične rezultate korelacije u odnosu na sve ostale veličine. Takođe, i radni parametri imaju odlične rezultate korelacije što je i bilo za očekivati obzirom da su razmatrani kao značajni uticaji u samom eksperimentu.

Tabela 4.2.2. Korelaciona analiza ulaznih veličina i izlazne veličine, R

	R	A <sub>ME</sub>	E <sub>j</sub> <sup>(1)</sup>	E <sub>j</sub> <sup>(2)</sup>	E <sub>j</sub> <sup>(3)</sup>	App	Kpp	Jpp	Hpp	Ep	M <sub>ME</sub>	M <sub>KA</sub>	C <sub>KA</sub>	C <sub>ME</sub>	pH	p	C <sub>P</sub>
R	1,00	0,29	-0,33	-0,29	-0,31	0,24	0,03	0,28	-0,35	0,36	0,27	0,38	0,14	-0,25	0,53	0,34	-0,92
A <sub>ME</sub>	0,29	1,00	-0,99	-1,00	-1,00	0,98	0,74	1,00	-0,98	0,96	0,96	0,00	0,00	0,00	-0,06	0,00	-0,28
E <sub>j</sub> <sup>(1)</sup>	-0,33	-0,99	1,00	0,99	1,00	-0,95	-0,63	-0,98	1,00	-0,99	-0,95	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,32
E <sub>j</sub> <sup>(2)</sup>	-0,29	-1,00	0,99	1,00	1,00	-0,99	-0,75	-1,00	0,97	-0,95	-0,96	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,27
E <sub>j</sub> <sup>(3)</sup>	-0,31	-1,00	1,00	1,00	1,00	-0,97	-0,69	-0,99	0,99	-0,97	-0,96	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,29
App	0,24	0,98	-0,95	-0,99	-0,97	1,00	0,85	0,99	-0,92	0,89	0,93	0,00	0,00	0,00	-0,06	0,00	-0,22
Kpp	0,03	0,74	-0,63	-0,75	-0,69	0,85	1,00	0,77	-0,58	0,51	0,68	0,00	0,00	0,00	-0,04	0,00	-0,01
Jpp	0,28	1,00	-0,98	-1,00	-0,99	0,99	0,77	1,00	-0,96	0,94	0,95	0,00	0,00	0,00	-0,06	0,00	-0,26
Hpp	-0,35	-0,98	1,00	0,97	0,99	-0,92	-0,58	-0,96	1,00	-1,00	-0,94	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,33
Ep	0,36	0,96	-0,99	-0,95	-0,97	0,89	0,51	0,94	-1,00	1,00	0,93	0,00	0,00	0,00	-0,06	0,00	-0,35
M <sub>ME</sub>	0,27	0,96	-0,95	-0,96	-0,96	0,93	0,68	0,95	-0,94	0,93	1,00	-0,15	0,02	0,03	-0,08	-0,14	-0,26
M <sub>KA</sub>	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,15	1,00	-0,12	-0,18	0,19	0,93	-0,37
C <sub>KA</sub>	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	-0,12	1,00	0,02	-0,01	-0,12	-0,06
C <sub>ME</sub>	-0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	-0,18	0,02	1,00	-0,01	-0,17	0,34
pH	0,53	-0,06	0,06	0,06	0,06	-0,06	-0,04	-0,06	0,06	-0,06	-0,08	0,19	-0,01	-0,01	1,00	0,18	-0,49
p	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,14	0,93	-0,12	-0,17	0,18	1,00	-0,33
C <sub>P</sub>	-0,92	-0,28	0,32	0,27	0,29	-0,22	-0,01	-0,26	0,33	-0,35	-0,26	-0,37	-0,06	0,34	-0,49	-0,33	1,00

Pripremljena je i organizovana baza podataka ulaznih veličina od ukupno 216 jedinstvenih kombinacija, sa 16 ulaznih veličina. Uzimajući u obzir rezultate korelacione analize provereno je kakav je odziv modela prema svakoj veličini ulaza. Tačnije, izračunati su pojedinačni faktori ujednačavanja (*engl.* individual smooting factor, ISF) za svaku ulaznu veličinu. Ovaj faktor govori koliki je empirijski doprinos svake ulazne veličine izlaznoj veličini, pogledati tabelu 4.2.3. Kreće se od 0 do 3,00000, a smatra se da ulazne veličine sa niskim ISF faktorom imaju najniži doprinos izlaznoj veličini.

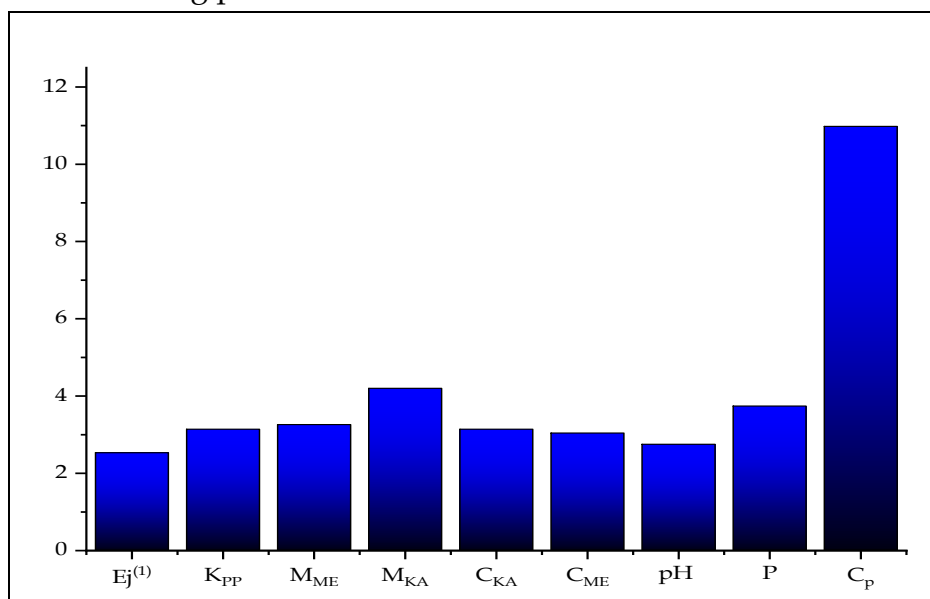
Tabela 4.2.3. Analiza osetljivosti (značajnosti)

ISF faktori							
Ulaz1	Ulaz2	Ulaz3	Ulaz4	Ulaz5	Ulaz6	Ulaz7	Ulaz8
A <sub>ME</sub>	E <sub>j</sub> <sup>(1)</sup>	E <sub>j</sub> <sup>(2)</sup>	E <sub>j</sub> <sup>(3)</sup>	App	Kpp	Jpp	Hpp
0,14118	1,0470	0,9412	0,6941	0,9177	2,9177	0,0824	0,0529
Ulaz9	Ulaz10	Ulaz11	Ulaz12	Ulaz13	Ulaz14	Ulaz15	Ulaz16
Ep	M <sub>ME</sub>	M <sub>KA</sub>	C <sub>KA</sub>	C <sub>ME</sub>	pH	P	CP
0,95294	0,1706	2,8000	2,4113	2,8117	0,3294	2,6588	2,7529

Nakon ISF analize svih ulaznih veličina odlučeno je da za dalju analizu budu izabrani ulazi: 2, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15 i 16 kao najznačajniji (videti i tabelu 4.2.1 označeni zelenom bojom). Ovaj izbor se složio i sa korelacionom analizom sa naznakom da je ulaz 10 (molarna masa jedinjenja metala), zadržan usled fizičke zavisnosti sa izlaznom veličinom, kako bi model mogao da razlikuje jedinstvene kombinacije koje mu se predstavljaju, tačnije, kako da razlikuje rastvor metala u odnosu na sam metal.

### Analiza osetljivosti

Kako bi se prepoznao ostvareni uticaj svake ulazne promenljive u sistemu mreže, izvedena je analiza osetljivosti. Za BPNN model, faktori doprinosa su izračunati za svaku ulaznu promenljivu analiziranjem težina trenirane mreže. Faktori doprinosa su dati na slici 4.2.5. u vidu relativnih faktora doprinosa i predstavljaju grubu meru važnosti same promenljive, veća vrednost naglašava koje od promenljivih imaju veću važnost. Kao što se vidi na slici, sve ulazne veličine, sem radnog pritiska (P), molarne mase korišćenog kompleksirajućeg agensa ( $M_{KA}$ ) i koncentracije teškog metala u permeatu ( $C_{pME}$ ) imaju sličnu nižu važnost za BPNN model sa faktorom doprinosa oko 3. Najveću važnost ima koncentracija metala u permeatu sa faktorom 11. Značaj ovih parametara se može objasniti razmatranjem osnovnih principa mikrofiltracionog procesa.

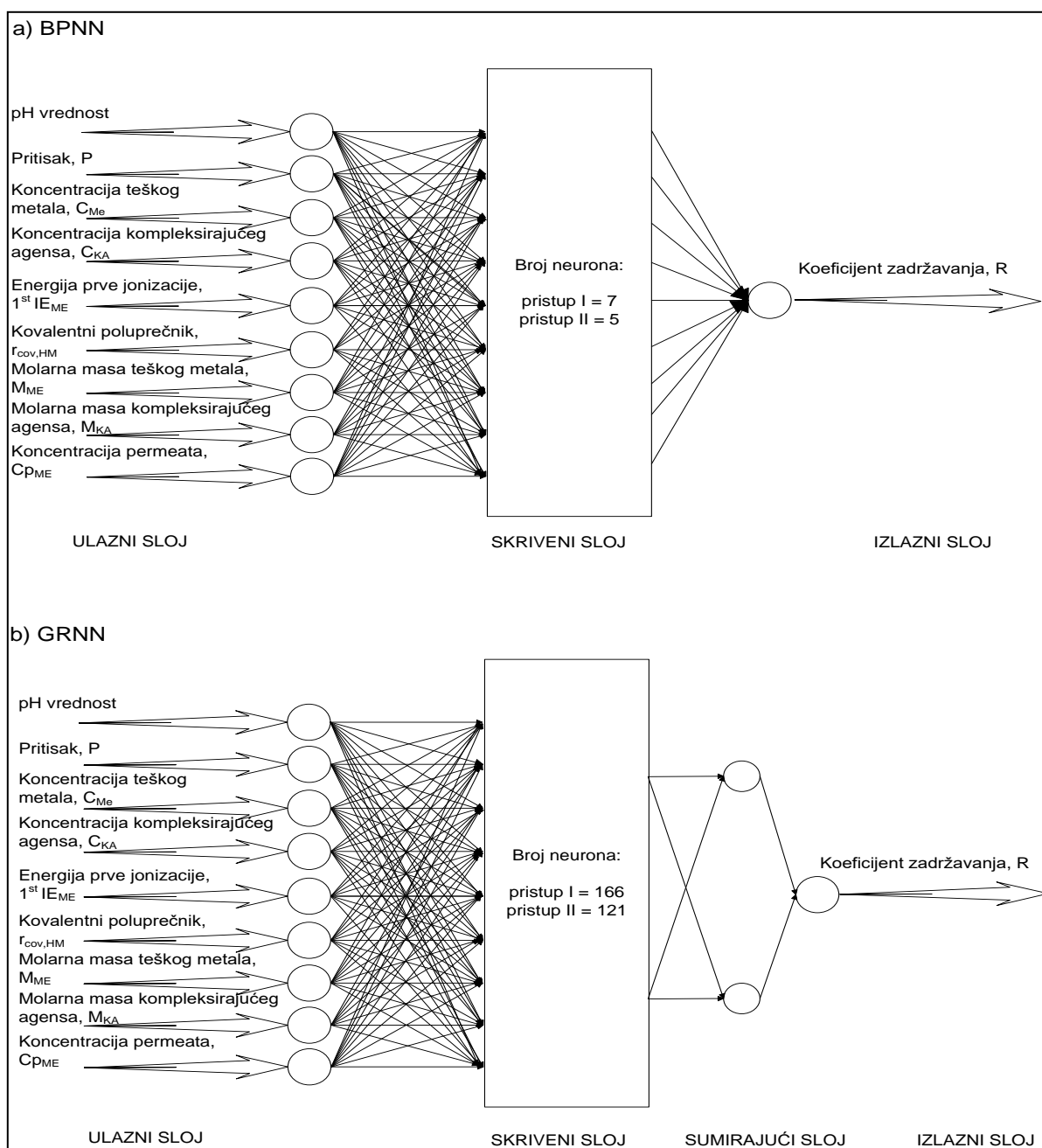


Slika 4.2.5. Rezultati analize osetljivosti za BPNN model

Cilj kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa je vezivanje malog jona metala u veći molekul kompleksirajućeg agensa različitim načinima vezivanja kako bi se povećala njegova veličina. Ovakav kompleks se onda može zadržati na membrani i ukloniti iz vodenih rastvora. Ako koncentracija agensa raste, broj mogućih veza metala raste, i samo vezivanje je sigurnije. Pogonska sila kod mikrofiltracije je pritisak pa samim time i sve zavisi od istog. Uvećavanje čestica u rastvoru dodatno utiče na protok vode kroz membranu i na sam koeficijent zadržavanja membrane. Činjenica da ključne ulazne veličine nisu u vezi sa karakteristikama metala govori da je izvodljivo primeniti predviđanje koeficijenta zadržavanja metala.

#### 4.2.6. Izbor arhitekture neuronske mreže

Kao što je naglašeno u prethodnom ispitivanju, prilikom izbora adekvatne arhitekture mora se razmotriti količina pripremljenih podataka, vremenska zavisnost, fizička zavisnost ulaznih promenljivih ka izlaznoj i sl. Za ovaj eksperiment zaključeno je da ima dovoljno podataka i da su u dovoljnoj linearnoj zavisnosti da mogu da se iskoriste najčešće korišćeni modeli prognoziranja BPNN i GRNN. Da bi se potvrdilo da su ANN mreže adekvatnije kod nelinearnih veza podataka rezultati prognoziranja se upoređuju i sa linearnim modelom MLR. Šematski prikazani odabrani modeli mogu se predstaviti kao na slici 4.2.5. Na slici je predstavljen i broj neurona koji se postavlja prilikom organizovanja arhitekture unutar softverskog rešenja.



Slika 4.2.6. Šematska reprezentacija a) BPNN i b) GRNN modela sa odabranim ulaznim veličinama

#### 4.2.7. Obučavanje veštačke neuronske mreže, GRNN i BPNN modeli

Kako je eksperiment sproveden sa tri različita metala, organizovana su dva pristupa slaganja ulaznih kombinacija:

- I) Procesni pristup - svi podaci su iskorišćeni za modelovanje
- II) Inter-/ekstrapolacioni pristup - podaci su podeljeni u tri grupe, prema metalu

Kada je reč o procesnom pristupu, svih 216 jedinstvenih kombinacija su predstavljene modelu, (videti tabelu P2). Prvo se model podesi da nasumično odvoji 10% ulaznih podataka u svrhe interne validacije, nakon čega se podesi i nasumični odabir 10% podataka za proveru „nepoznatim setom“. Ovaj drugi deo podataka zapravo model ni u jednom trenutku ne vidi i isključivo se koristi za proveru performansi modela.

U drugom slučaju se podaci razdvajaju na tri grupe prema metalu. Podaci u tabeli P2 od rednog broj 1 do 72 predstavljaju grupu podataka Zn sa atomskim brojem 30, od 73 do 144 grupa podataka za Pb sa atomskim brojem 82 i ostatak podataka za Cd sa atomskim brojem 48. Podaci ispitivanja dva metala se koriste kako bi se model naučio i validirao dok se podaci trećeg metala koriste za proveru performansi modela. Ovako se dobija odgovor da li model može da se nauči sa setom eksperimentalnih podataka ispitivanja jednog metala i takav model primeni na set podataka „nepoznatog“ metala.

#### 4.2.8. Statistička analiza uspešnosti modelovanja

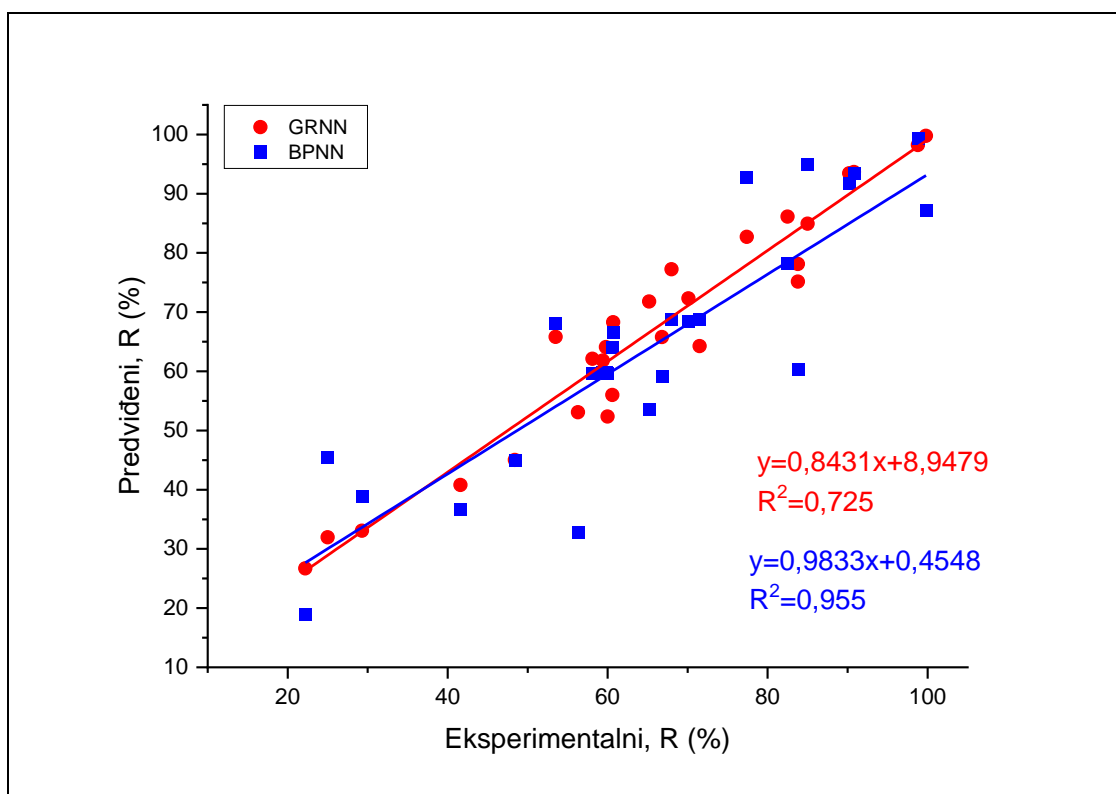
U tabeli 4.2.4 prikazane su greške predviđene u odnosu na posmatranu vrednost koeficijenta zadržavanja i može se zaključiti da se greške u većini slučajeva kreću oko vrednosti od 4 do 8% za GRNN i vrednosti od 2 do 4% za BPNN, što ukazuje da je BPNN model bolji i u razmatranju rezultata pojedinačnih predviđanja.

Tabela 4.2.4. Rezultati predviđanja sa greškom pojedinačnog rezultata

GRNN			BPNN		
Posmatran R	Predviđen R	Greška, %	Posmatran R	Predviđen R	Greška, %
59,9	59,7	0%	59,9	65,3	-9%
99,8	98,9	1%	99,8	96,6	3%
62,2	61,6	1%	62,2	62,3	0%
58,4	58,7	-1%	58,4	58,6	0%
58,9	59,9	-2%	58,9	59,3	-1%
65,6	67,1	-2%	65,6	65,4	0%
59,4	60,8	-2%	59,4	59,9	-1%
68,1	64,2	6%	68,1	69,8	-3%
68,5	67,5	1%	68,5	71,1	-4%
98,8	99,1	0%	98,8	98,7	0%
88,8	96,2	-8%	88,8	90,4	-2%
99,8	99,2	1%	99,8	99,8	0%

80,0	76,7	4%	80,0	80,8	-1%
78,8	75,33	4%	78,8	80,19	-2%
74,0	72,81	2%	74,0	74,22	0%
87,9	85,28	3%	87,9	87,91	0%
92,8	92,88	0%	92,8	93,95	-1%
56,3	46,74	17%	56,3	52,27	7%
27,0	32,14	-19%	27,0	32,01	-19%
50,5	63,13	-25%	50,5	55,27	-9%
46,0	48,86	-6%	46,0	46,95	-2%
54,4	51,02	6%	54,4	55,70	-2%
70,2	78,66	-12%	70,2	76,86	-9%
53,6	53,72	0%	53,6	54,37	-1%
45,0	45,83	-2%	45,0	44,12	2%
53,5	64,24	-20%	53,5	59,45	-11%
61,2	58,70	4%	61,2	63,33	-3%

Rezultati modelovanja koeficijenta zadržavanja predstavljeni su grafički na slici 4.2.7. Može se primetiti da nagib i odsečak za BPNN model daje bolje rezultate u odnosu na GRNN model.



Slika 4.2.7 Razlika između predviđenog i eksperimentalnog koeficijenta zadržavanja tokom testiranja modela GRNN i BPNN

Razmatranjem rezultata koji su se dobili korišćenjem BPNN i GRNN modela za sve pristupe, može se primetiti da BPNN model daje značajno preciznije rezultate predviđanja sa koeficijentom determinacije  $r^2$  preko 0,95, u odnosu na GRNN model sa koeficijentom determinacije  $r^2$  preko 0,84 (slika 4.2.7.).

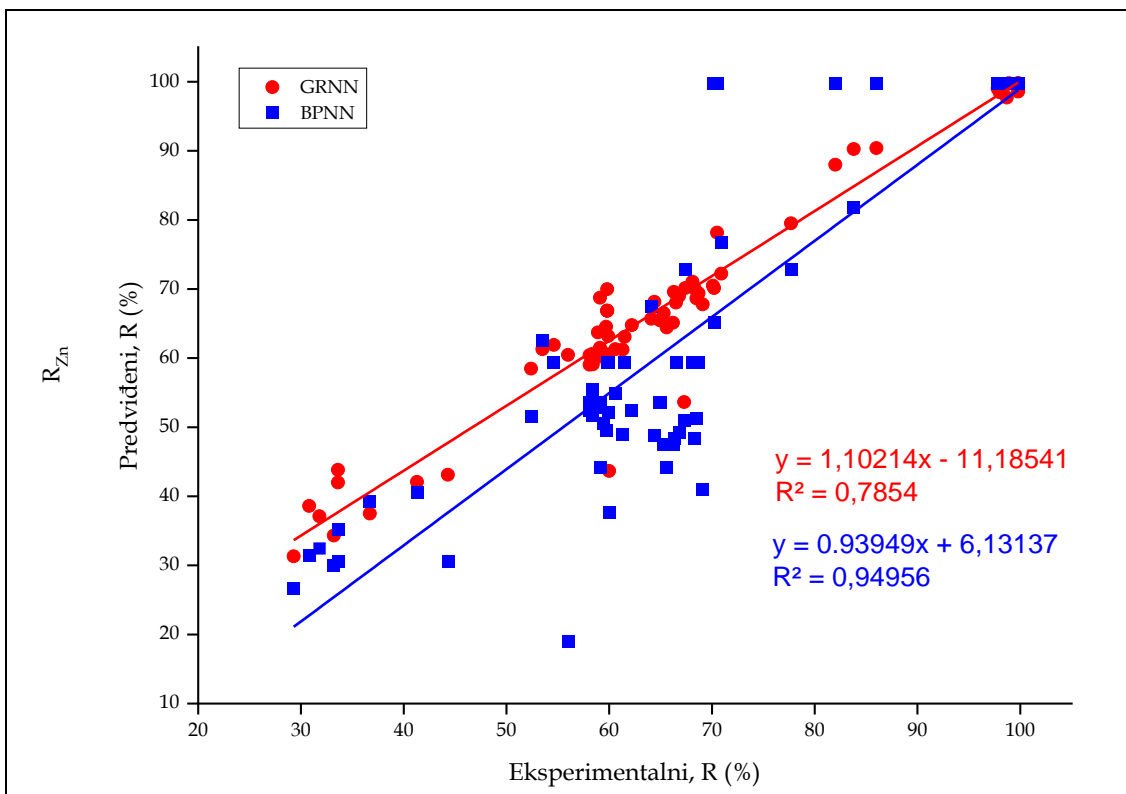
Rezultati indikatora performansi dati su u tabeli 4.2.5. Razmatranjem ostalih indikatora performansi može se zaključiti da BPNN model daje značajno preciznije rezultate. BPNN model ima MAPE i RMSE od samo 4,0 % i 2,8 respektivno. Procenat precenjenosti PBIAS daje srednju težinu simuliranih podataka veću ili manju u odnosu na posmatranu. Pozitivan PBIAS naglašava da li model „podpredviđa“ ili „prepredviđa“, što se može primetiti i u rezultatima ispitivanja prikazanim u daljim razmatranjima.

Tabela 4.2.5 Indikatori performanse za ispitivane modele u različitim pristupima

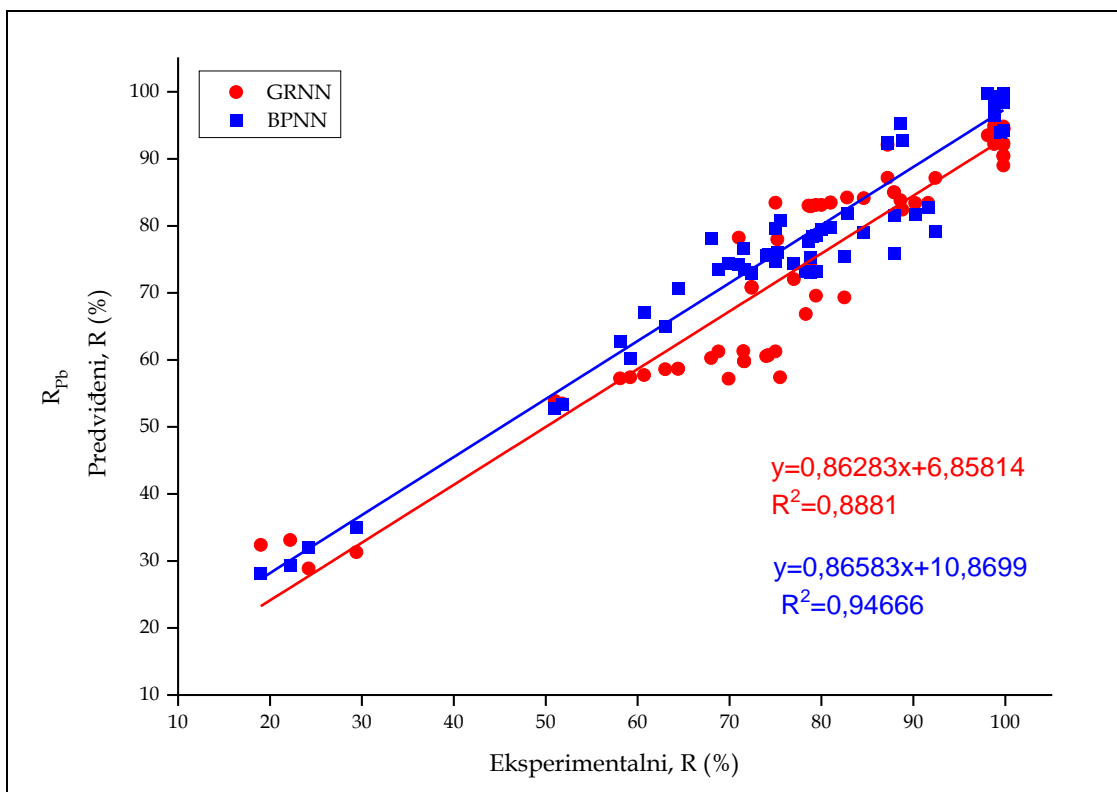
Pristup	Model	Indeks sa prihvatljivim i vrlo dobrim kriterijumom						
		dr	PBIAS	RMSE	MAE	MAPE	RSR	F1,25
		>0,70	< $\pm$ 25%			<20%	>0,50	>0,90
		>0,80	< $\pm$ 10%			<10%	>0,70	>0,95
Procesni pristup	GRNN	0,91	1,10	4,72	3,19	6	0,26	0,96
	BPNN	0,94	2,00	2,78	1,94	4	0,16	1,00
Predviđanje $R_{Zn}$ (ekstrapolacija)	GRNN	0,81	2,30	7,53	5,19	9	0,40	0,86
	BPNN	0,66	-14,20	11,29	9,71	18	0,61	0,75
Predviđanje $R_{Cd}$ (interpolacija)	GRNN	0,79	5,00	7,45	6,32	9	0,39	0,96
	BPNN	0,88	-0,40	4,62	3,43	6	0,24	0,96
Predviđanje $R_{Pb}$ (ekstrapolacija)	GRNN	0,74	-8,30	10,73	9,34	20	0,49	0,71
	BPNN	0,84	-8,00	6,58	5,84	12	0,30	0,90

U slučaju drugog pristupa, ulazni podaci su podeljeni u grupe od po 72 moguće kombinacije razvrstane prema posmatranom metalu. Formirana su tri različita modela, odvojena je grupa podataka metala čije će se vrednosti predviđati, dok je sa preostale dve grupe formiran model. Ovako je moguće odrediti preciznost ANN modela za predviđanje koeficijenta zadržavanja metala pre nego što bi se izvodili eksperimenti.

U slučaju  $R_{Zn}$  i  $R_{Pb}$  predviđanja, modeli su morali da ekstrapolišu rezultate van fizičkih parametara teških metala (energija prve jonizacije, kovalentni prečnik i molarna masa) korišćenih prilikom formiranja modela, dok se u slučaju  $R_{Cd}$  predviđanje smatra interpolacijom.

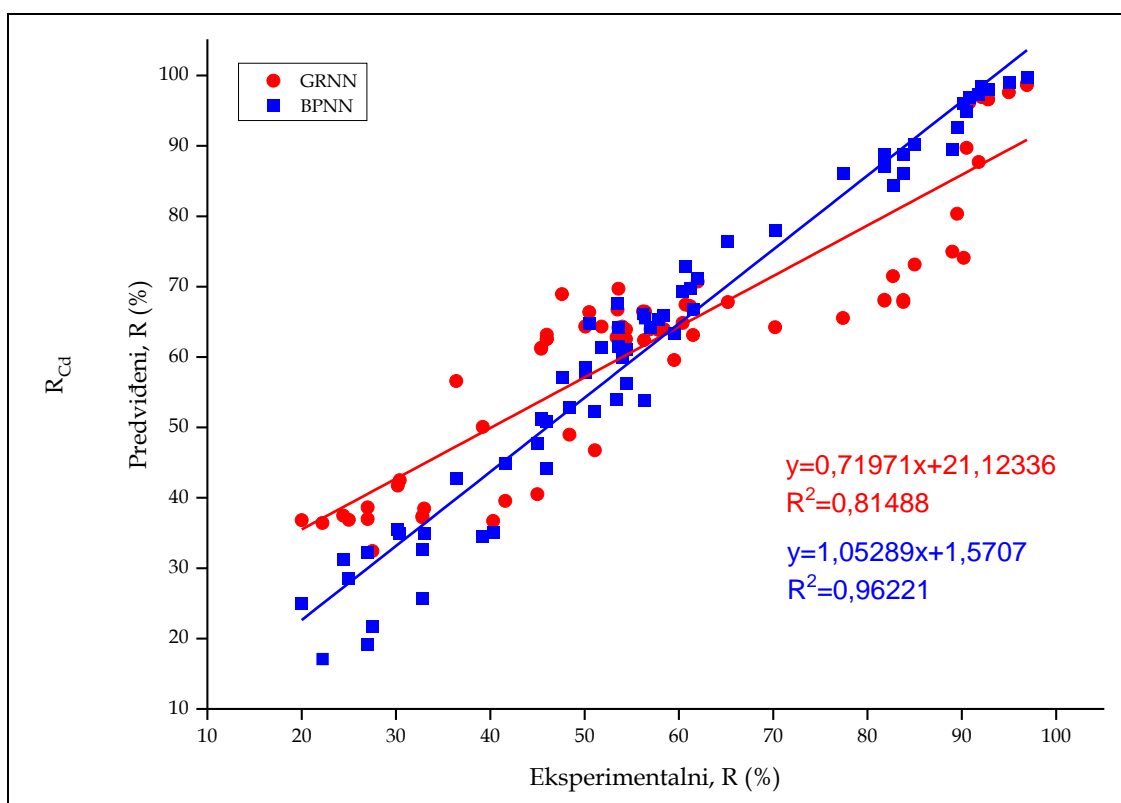


4.2.8. a)



4.2.8. b)





4.2.8. c)

Slika 4.2.8. Razlike između predviđenog i eksperimentalnog koeficijenta zadržavanja u slučaju modelovanja teškog metala a) Zn b) Pb i c) Cd

Rezultati ovog pristupa dati su grafički na slici 4.2.8. a) do c), dok su rezultati indikatora performansi dati u tabeli 4.2.4. za svaki pristup pojedinačno. Na slici se vidi da GRNN nije odgovarajući model za zadatke ekstrapolisanja ( $R_{Zn}$  slika 4.2.8.a) i  $R_{Pb}$  slika 4.2.8.b)) dok je sa druge strane BPNN bio uspešan u predviđanju sa prihvatljivom preciznošću određivanja  $R$  „nevidljivog“ metala ( $R_{Cd}$  slika 4.2.8.c). Treba još naglasiti da BPNN modeli imaju nižu preciznost u odnosu na BPNN model formiran u prvom pristupu, ali obzirom da je zadatak bio da se testira da li model može izračunati rezultate pre eksperimentalnih ispitivanja, smatra se da su rezultati prihvatljivi.

Korišćenjem modela predviđanja pretpostavlja se da su svi ulazni podaci tačni i bez greške i da su svi podaci koji se koriste za proveru izlazne veličine takođe tačni i bez greške. Dalje se može pretpostaviti da nagib i odsečak krive predviđene vrednosti nasuprot tačne linearno zavise. Međutim u realnosti, izmerene vrednosti retko kada nemaju grešku i u daljim istraživanjima bi bilo od značaja izračunati i uticaj merne nesigurnosti izmerenog rezultata na predviđanja, kao što su istraživali Moriasi i dr. [161].

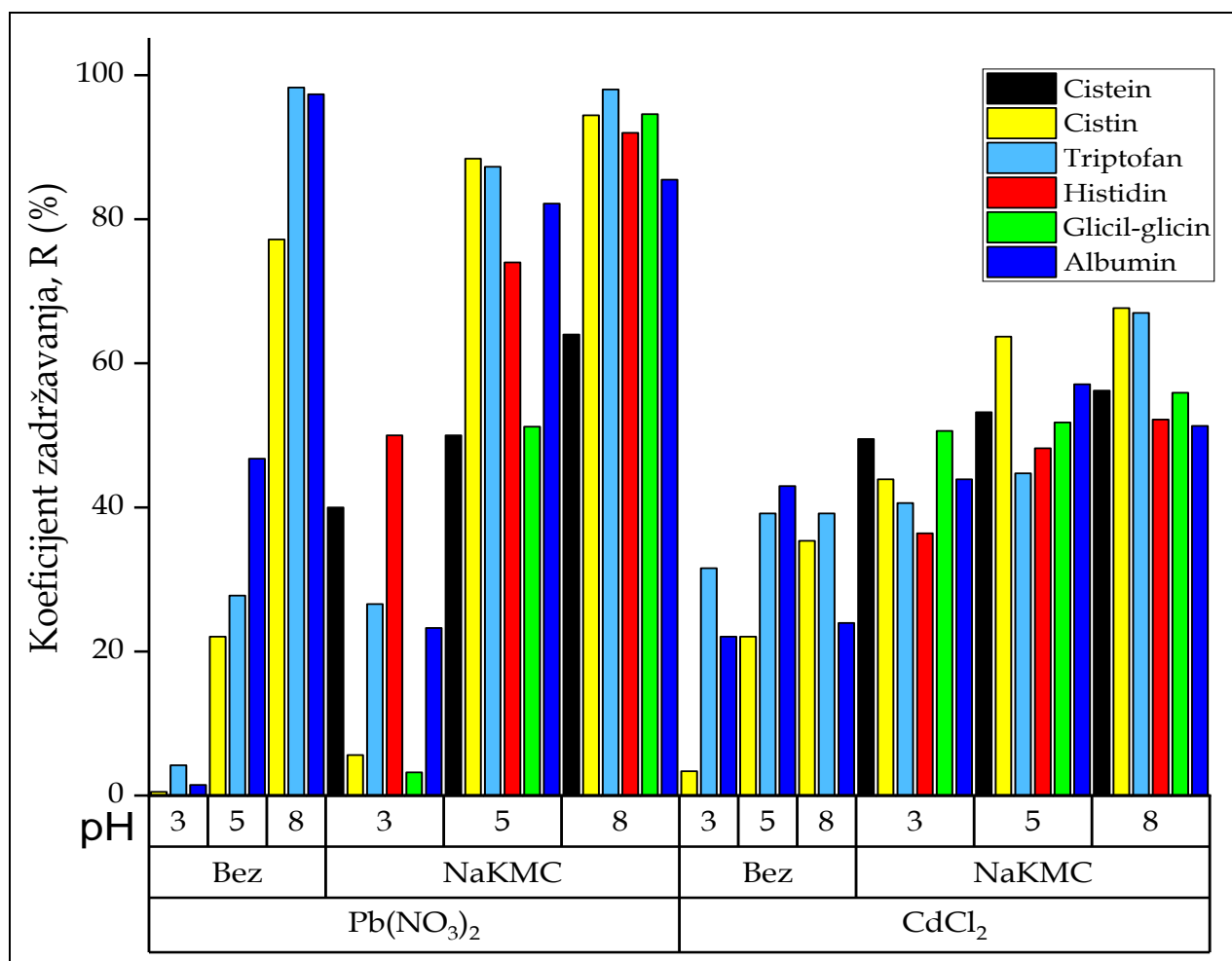
### 4.3. Eksperimentalni rezultati ispitivanja parametara mikrofiltracionog procesa - određivanje koeficijenta zadržavanja u prisustvu aminokiselina/dipeptida/proteina

Iako su postignute zadovoljavajuće vrednosti za koeficijent zadržavanja jona metala, posebno olova u prisustvu derivata celuloze, u trećoj celini eksperimentalnog rada ispitana je mogućnost povećanja  $R$  pospešivanjem procesa kompleksiranja. U radne rastvore metala

su pored kompleksirajućeg agensa (NaKMC), dodata jedinjenja na bazi aminokiselina, odnosno četiri različite aminokiseline, jedan dipeptid i jedan protein. Poznato je da aminokiseline imaju afinitet prema teškim metalima, pa bi njihovo prisustvo moglo pozitivno da deluje na proces kompleksiranja a time posredno na efikasnost procesa mikrofiltracije i uklanjanja neželjenih jona.

#### 4.3.1. Uticaj pH na koeficijent zadržavanja

Ispitan je efekat dodatka aminokiseline (cistein, histidin, triptofan i cistin), dipeptida glicil-glicina ili proteina albumina na promenu koeficijenta zadržavanja. Primarna mesta za vezivanje metala su terminalne amino grupe i karbonil atomi. Kompleksiranje jona teških metala je vršeno pri različitim pH vrednostima u opsegu 3-8. Razmotrena su dva slučaja kada je u rastvor metala dodata samo aminokiselina/dipeptid/protein bez kompleksirajućeg agensa, i drugi kada je u rastvor sa jonima teških metala i kompleksirajućim agensom dodata aminokiselina/dipeptid/protein. Rezultati su grafički prikazani na slici 4.3.1.



Slika 4.3.1. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od pH u prisustvu kompleksirajućeg agensa i aminokiseline

Kao što je pomenuto u teorijskom delu, oblik u kom će se naći neka aminokiselina zavisi od pH vrednosti sredine. U jako kiseljoj sredini aminokiseline će biti u obliku katjona, a u jako baznoj u obliku anjona. Na određenoj pH vrednosti, koja je karakteristična za svaku aminokiselinu i naziva se izoelektrična tačka (pI), aminokiselina će biti u obliku dipolarnog jona (cviter jon). Vrednosti pI za ispitivana jedinjenja [95] prikazana su u tabeli 4.3.1.

Tabela 4.3.1. Vrednosti izoelektrične tačke za odabrane aminokiseline/ dipeptid/ protein

Naziv jedinjenja	pI
Cistein	5,07
Histidin	7,59
Triptofan	5,89
Cistin	7,45
Glicil-glicin	5,60
Albumin	4,90

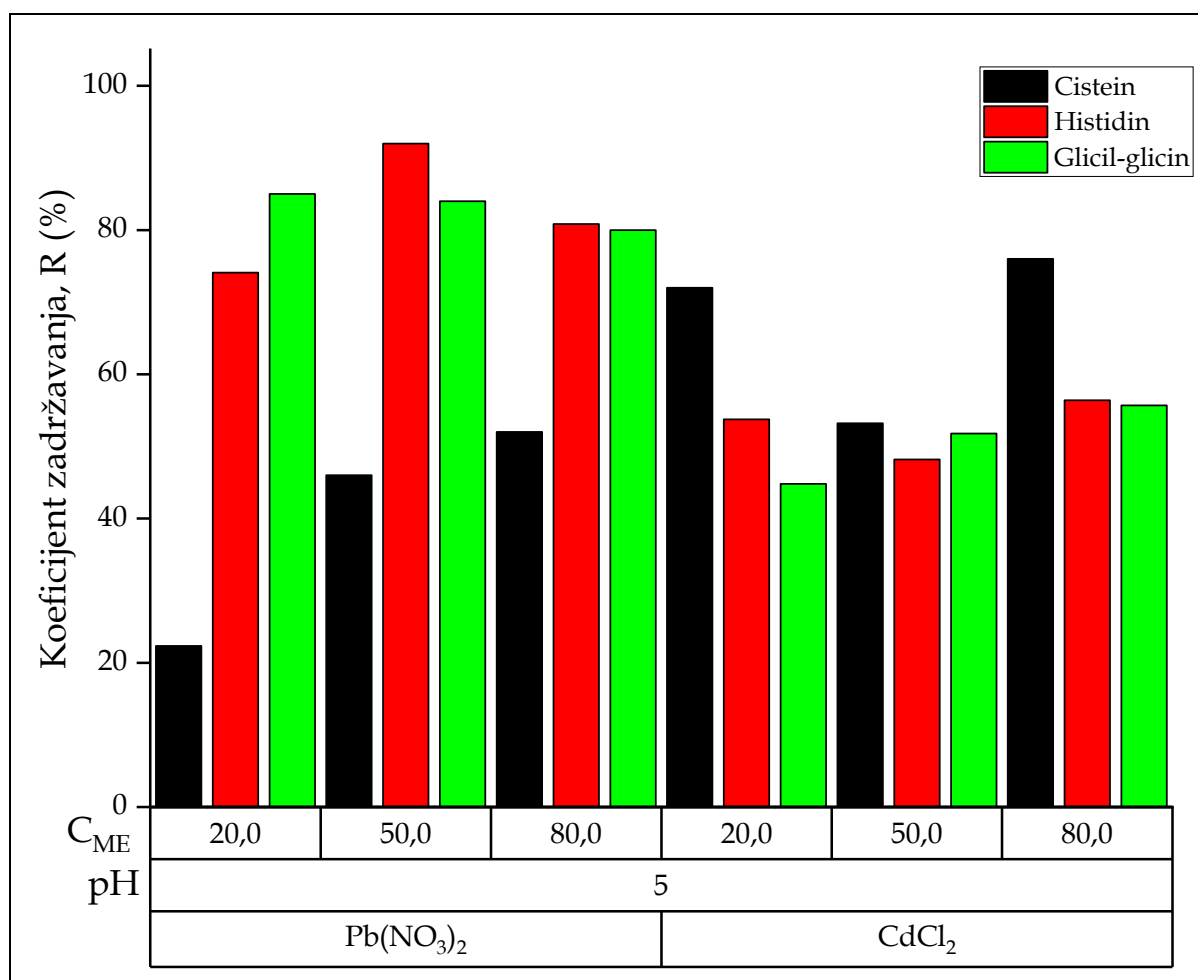
Nakon sumiranja svih podataka ovog ispitivanja uočava se da su rezultati u saglasnosti sa podacima iz tabele 4.3.1. Na pH=3 vrednost koeficijenta zadržavanja olova i kadmijuma u prisustvu aminokiseline/ dipeptida/ proteina je mala. U kiseljoj sredini obe funkcionalne grupe AK su protonovane i molekul ima pozitivno naelektrisanje i ne može vezivati jone teških metala. Izuzetak je dodatak albumina kada se dobijaju bolji rezultati za R i bez NaKMC. Do ovog odstupanja verovatno dolazi zbog toga što je albumin protein velike molekulske mase i ima veliki broj mesta za vezivanje jona metala zbog čega može biti u konkurenciji sa postojećim kompleksirajućim sredstvom. Sa porastom pH rastvora raste koeficijent zadržavanja. Glavni razlog je pomeranje ravnoteže i prelazak molekula AK u anjonski oblik nakon izoelektrične tačke, zbog čega su dobijene najveće vrednosti R na pH=8. Kod albumina treba uzeti u obzir da može doći do reverzibilne i drastične promene njegove konformacije kada je izložen promenama pH rastvora (prelazi koji se javljaju na pH 2,7, 4,3, 8,0 i 10,0), što takođe može uticati na efikasnost vezivanja jona metala [166]. Izabrane aminokiseline imaju različit bočni niz i karakteristike, triptofan i histidin imaju dodatni azot a cistein i cistin sumpor u svom molekulu. Olovo pokazuje veći afinitet prema slobodnom elektronskom paru na azotovom atomu, dok je kod kadmijuma primećen veći afinitet prema elektronskom paru na atomu sumpora. Stabilniji kompleksi će se nagraditi ukoliko je atomski broj metala veći, postoji više orbitala za vezivanje, može se zaključiti da je bolje kompleksiranje olova kao težeg elementa u odnosu na kadmijum što je i prikazano rezultatima na slici 4.3.1.

U poređenju sa rastvorima olova i kompleksirajućeg sredstva bez prisustva cistina, triptofana, histidina i albumina dolazi do povećanja koeficijenta zadržavanja, što ukazuje da dominira sinergijski efekat dva reagensa, dok je kod kadmijuma ovakav efekat izražen u manjoj meri u prisustvu cistina, cisteina, triptofana, glicil-glicina i albumina. U slučaju konkurencije joni metala pokazuju veći afinitet za vezivanje sa karboksilnim i amino grupama aminokiselinskog kostura gradeći kraće i manje molekule zbog čega prolaze kroz

pore membrane i dolazi do smanjenja koeficijenta zadržavanja. Kod olova je ovakav efekat primećen u prisustvu cisteina i glicil-glicina, a kod kadmijuma u prisustvu histidina. U daljim eksperimentima ispitivan je uticaj promene koncentracije metala, kompleksirajućeg agensa i aminokiseline na koeficijent zadržavanja.

#### 4.3.2. Uticaj koncentracije metala

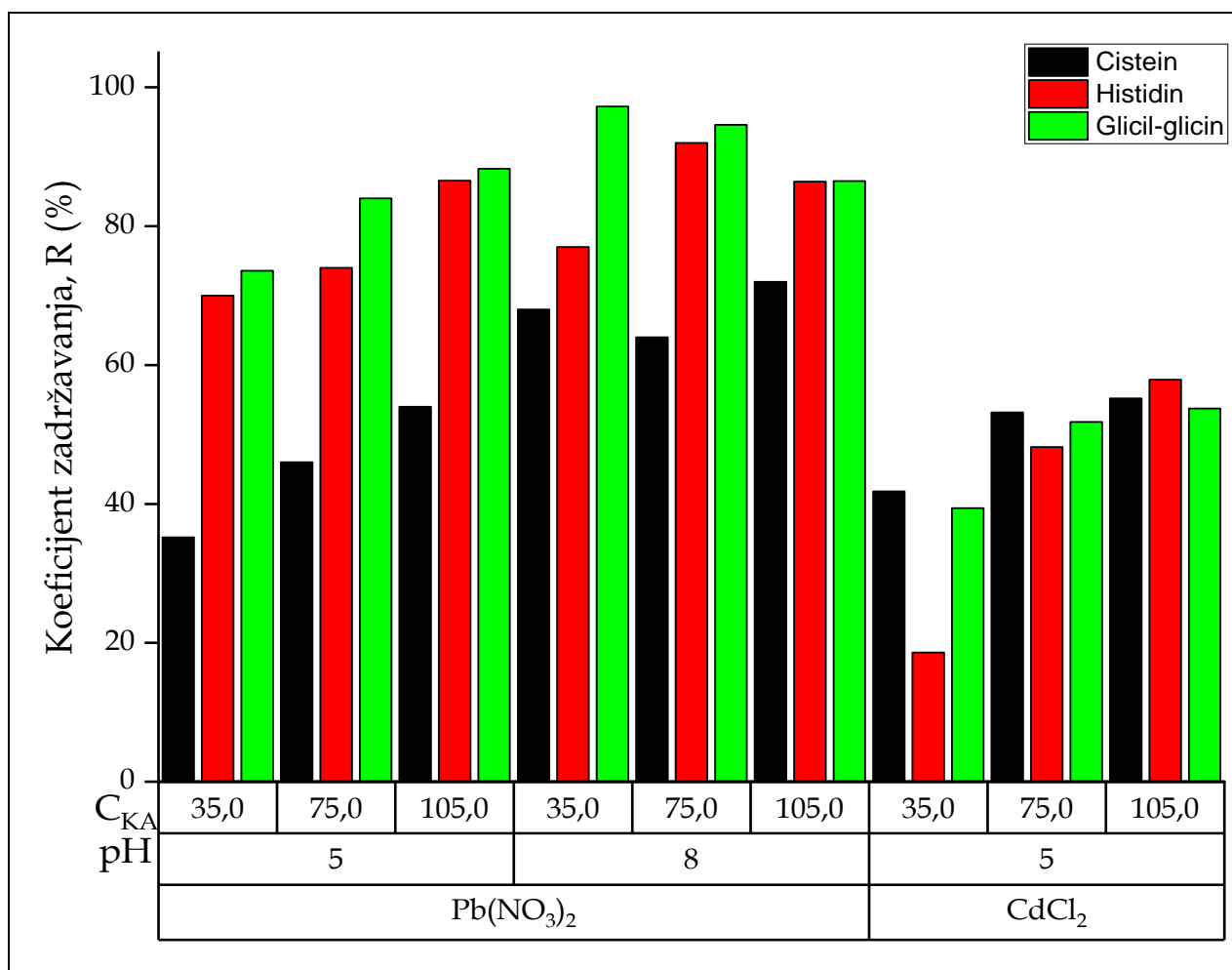
Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na slici 4.3.2., može se zaključiti da uticaj koncentracije jona metala ( $20,0-80,0 \text{ mg/dm}^3$ ) u rastvoru nije imao velik uticaj na promenu koeficijenta zadržavanja. Blagi porast koji se može uočiti ukazuje da u prisustvu dva kompleksirajuća agensa joni teških metala pokazuju veći afinitet ka molekulima aminokiseline. Nastali kompleksi su manjih dimenzija i lakše prolaze kroz pore. Sa povećanjem koncentracije metala, deo se kompleksira sa AK a ostatak sa NaKMC. Pri tome nastaje i određeni broj kompleksa većih dimenzija koji bivaju zadržani na membrani i dolazi do povećanja koeficijenta zadržavanja. Kao što je utvrđeno u prethodnom eksperimentu, olovo pokazuje veći afinitet ka kompleksiranju pa su i ostvareni R veći u odnosu na kadmijum.



Slika 4.3.2. Zavisnost koeficijenta zadržavanja od početne koncentracije metala ( $C_{KA}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH}=5$ )

### 4.3.3. Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa i pH

Uticaj koncentracije kompleksirajućeg agensa NaKMC u prisustvu cisteina, histidina ili glicil-glicina ispitan je u opsegu 35,0-110,0 mg/dm<sup>3</sup>. Sa porastom količine celuloze u sistemu, povećava se i koeficijent zadržavanja, a pogotovo u sistemu olovo/glicil-glicin/NaKMC gde raste približno do 100% (slika 4.3.3). Sa povećanjem koncentracije celuloze raste broj lokacija u kojima se mogu vezati joni metala, aminokiseline i njihovi kompleksi.

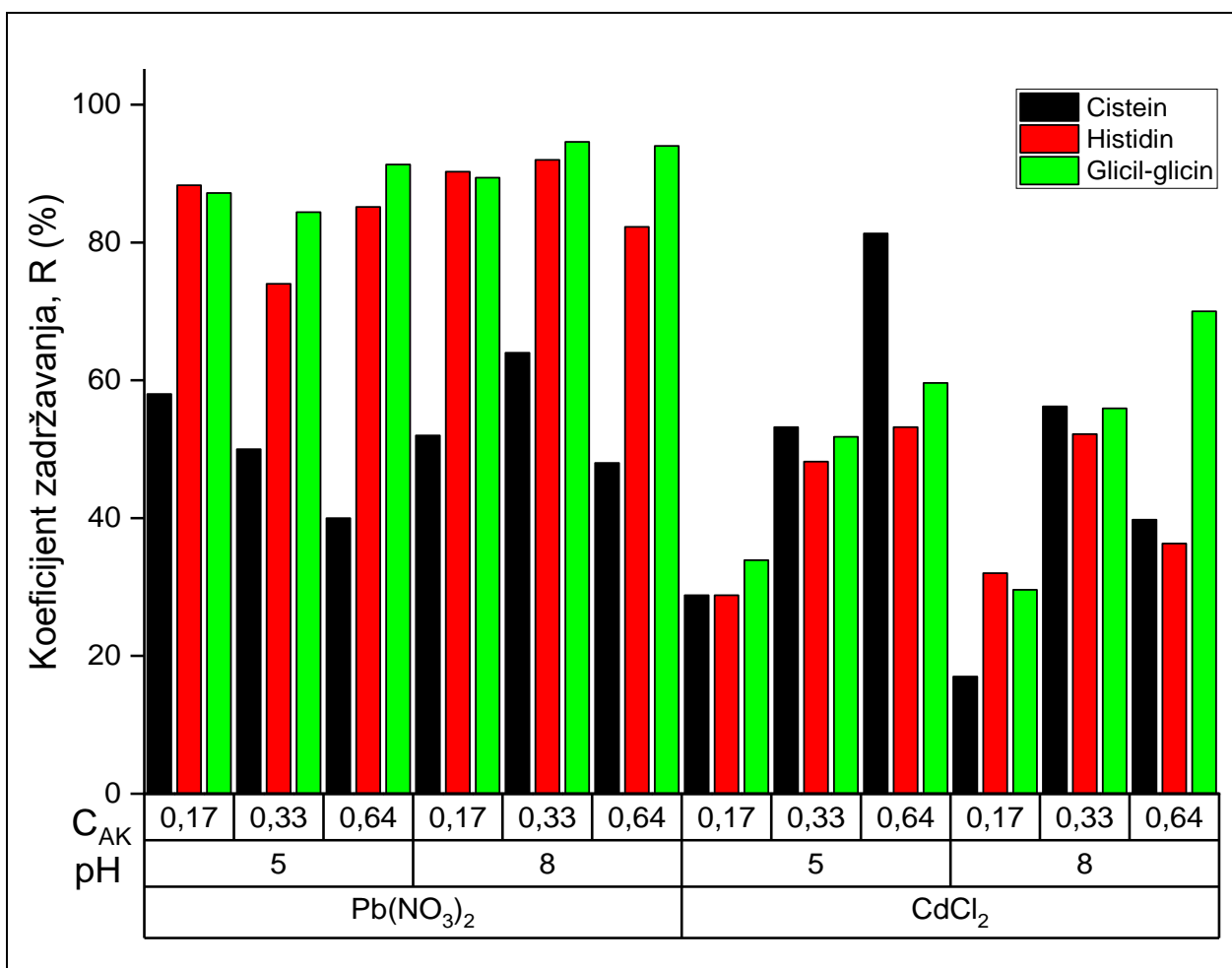


Slika 4.3.3. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od kompleksirajućeg agensa ( $C_{ME}=50,0$  mg/dm<sup>3</sup>, pH=5; 8)

U sistemu sa kadmijumom uočava se manji uticaj na koeficijent zadržavanja sa promenom koncentracije kompleksirajućeg agensa. Vrednosti koeficijenta se nisu značajno promenile i zadržale su se u granici od oko 50%. Ovakvo ponašanje se može objasniti većim afinitetom jona kadmijuma prema funkcionalnim grupama aminokiseline nego natrijum-karboksimetil celuloze. Dalje povećanje broja mesta za vezivanje povećanjem koncentracije NaKMC ne dovodi do povećanja broja jona kadmijuma koji se vezuju.

#### 4.3.4. Uticaj koncentracije aminokiseline i pH

Sa porastom koncentracije histidina, pri pH 5 u sistemu sa olovom blago raste koeficijent zadržavanja, dok je porast R u sistemu sa kadmijumom i pri istoj pH vrednosti izraženiji. Vrednosti koeficijenta u sistemu sa olovom su daleko veći nego u sistemu sa kadmijumom i prelaze 70% u odnosu na 50% respektivno. Pri promeni koncentracije glicil-glicina, dipeptid pokazuje identično ponašanje kao i histidin, i to u svim ispitivanim uslovima (pH i koncentracija AK). Sličan zaključak se može doneti i za eksperimente rađene na pH 8.



Slika 4.3.4. Zavisnost koeficijenta zadržavanja metala od koncentracije aminokiseline ( $C_{ME}=50,0 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{KA}=75,0 \text{ mg/dm}^3$ , pH=5; 8)

Uticaj koncentracije aminokiseline je najizraženiji u slučaju kada se u sistem dodaje cistein kao što se može videti na slici 4.3.4. Kada je u sistem sa olovom dodat cistein i menjana njegova koncentracija primećuje se da sa porastom koncentracije opada koeficijent zadržavanja u obe oblasti pH (5 i 8). Kada se posmatra sistem sa kadmijumom i cisteinom, uočava se značajnija promena u vrednostima koeficijenta zadržavanja sa promenom koncentracije aminokiseline, od 30% do približno 80% pri pH 5 i od 10 do približno 60% pri pH 8. Pored cisteina slično ponašanje je primećeno kada su u sistem sa kadmijumom dodati glicil-glicin ili histidin.

#### 4.3.5. Priprema podataka za prognoziranje koeficijenta zadržavanja

Eksperimenti koji su sprovedeni prilikom ispitivanja uticaja jedinjenja na bazi aminokiselina na proces kompleksirajuće-mikrofiltracije izabrani su sa pažnjom i u skladu sa prethodnim eksperimentima, bez uticaja aminokiselina. Upravo ovakav način organizovanja eksperimenta omogućio je da se ulazni podaci pripremljeni za sprovođenje prognoziranja koeficijenta zadržavanja korišćenjem veštačkih neuronskih mreža prošire i sa zasebnim situacijama uticaja aminokiselina i da se uvedu nove ulazne veličine koje bi modelu predstavile uticaj dodavanja aminokiselina. Ove dve veličine su molarna masa aminokiseline  $M_{AK}$ , kako bi sistem mogao da nauči jedinstvenu razliku ovih ulaznih podataka, i druga nova ulazna veličina, koncentracija aminokiseline  $C_{AK}$ , kako bi sistem naučio moguće promene u sistemu usled promene koncentracije AK.

Nakon pažljivog organizovanja podataka dobijen je novi proširen set ulaznih podataka koji su detaljno predstavljeni u tabeli P3 priloga ove disertacije. Sprovedena je identična analiza mogućnosti prognoziranja koeficijenta zadržavanja R korišćenjem BPNN i GRNN arhitektura i rezultati su prikazani i obrađeni u narednom koraku. Odabrane ulazne veličine su zadržane iz prethodne analize svih ulaznih veličina i statistički podaci novog seta prikazani su u tabeli 4.3.2.

Tabela 4.3.2. Statistički podaci ulaznih podataka za model u prisustvu aminokiselina

Naziv	Ulaz	Oznaka	Min	Maks.	Srednja vrednost	St. dev.
<b>Karakteristični parametri</b>						
Prva energija jonizacije	Ulaz1	$E_j^{(1)}$ , kJ/mol	715,4	906,1	814,00	82,6
Molarna masa jedinjenja metala	Ulaz2	$M_{ME}$ , g/mol	136,3	331,2	238,9	78,2
Molarna masa kompleksirajućeg agensa	Ulaz3	$M_{KA}$ , g/mol	0	342,3	243,1	74,9
Molarna masa aminokiseline	Ulaz4	$M_{AK}$ , g/mol	0	66430,3	3784,2	15305,8
<b>Radni parametri</b>						
Koncentracija metala	Ulaz5	$C_{ME}$ , mg/dm <sup>3</sup>	10	70	46,1	9,9
Koncentracija kompleksirajućeg agensa	Ulaz6	$C_{KA}$ , mg/dm <sup>3</sup>	0	135	67,3	29,7
Koncentracija aminokiseline	Ulaz7	$C_{AK}$ , mg/dm <sup>3</sup>	0	0,7	0,0099	0,16
pH vrednost	Ulaz8	pH	1,8	9,5	6,9	1,9
Pritisak	Ulaz9	P, kPa	50	400	129,6	99,9
<b>Posmatrana veličina</b>						
Koeficijent zadržavanja	Izlaz	R	0,2	99,8	64,2	24,3

### Korelacija ulaznih veličina i analiza doprinosa izlaznoj veličini

Ovako proširena baza podataka svih ulaznih veličina sada ukupno zauzima 356 jedinstvenih kombinacija sa ukupno 9 ulaznih veličina. Nakon sređivanja rezultata urađena je nova korelaciona analiza i dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli 4.3.3. Kao i u prethodnoj korelacionoj analizi i u ovoj se može zaključiti da je najveći uticaj na izlaznu veličinu imaju prva energija jonizacije  $E_j^{(1)}$ , molarne mase  $M_{ME}$ ,  $M_{KA}$  i radni parametri pH i pritisak P. Najmanju korelaciju sa izlaznom veličinom prikazali su ulazi molarna masa aminokiseline i koncentracija aminokiseline, što se može uporediti sa zaključkom eksperimentalnih analiza kada dolazi do kompeticije u procesu kompleksiranja pojedinih aminokiselina sa kompleksirajućim jedinjenjem.

Tabela 4.3.3. Korelaciona analiza ulaznih veličina i izlazne veličine, R

	R	$E_j^{(1)}$	$M_{ME}$	$M_{KA}$	$M_{AK}$	$C_{ME}$	$C_{KA}$	$C_{AK}$	pH	P
R	1,00	-0,30	0,30	0,36	-0,09	-0,15	0,16	-0,06	0,56	0,24
$E_j^{(1)}$	-0,30	1,00	-0,98	0,11	-0,07	0,07	0,10	-0,19	0,07	0,15
$M_{ME}$	0,30	-0,98	1,00	-0,14	0,06	-0,05	-0,08	0,17	-0,06	-0,19
$M_{KA}$	0,36	0,11	-0,14	1,00	-0,28	-0,03	0,44	-0,25	0,19	0,74
$M_{AK}$	-0,09	-0,07	0,06	-0,28	1,00	-0,05	-0,33	0,07	0,07	-0,20
$C_{ME}$	-0,15	0,07	-0,05	-0,03	-0,05	1,00	0,01	-0,30	0,07	0,06
$C_{KA}$	0,16	0,10	-0,08	0,44	-0,33	0,01	1,00	-0,12	-0,02	0,23
$C_{AK}$	-0,06	-0,19	0,17	-0,25	0,07	-0,30	-0,12	1,00	-0,20	-0,48
pH	0,56	0,07	-0,06	0,19	0,07	0,07	-0,02	-0,20	1,00	0,20
P	0,24	0,15	-0,19	0,74	-0,20	0,06	0,23	-0,48	0,20	1,00

Nakon korelacione analize, izračunati su i individualni faktori ISF za svaku od ulaznih veličina i predstavljeni su u tabeli 4.3.4. Kao i u prethodnom eksperimentu i u ovom su se u najvećoj meri poklopile analiza ISF i korelaciona analiza. Ulaz 1, 2, 3 i 8, tj. prva energija jonizacije i molarne mase metala i kompleksirajućeg agensa, kao i radni parametar pH respektivno, imali su najjači empirijski doprinos izlaznoj veličini. Sa druge strane sa najnižim doprinosom potvrđeni su molarna masa aminokiseline i pritisak, što se takođe poklopilo sa rezultatom korelacione analize.

Tabela 4.3.4. Analiza osetljivosti (značajnosti) - ISF faktori

ISF								
Ulaz1	Ulaz2	Ulaz3	Ulaz4	Ulaz5	Ulaz6	Ulaz7	Ulaz8	Ulaz9
$E_j^{(1)}$	$M_{ME}$	$M_{KA}$	$M_{AK}$	$C_{ME}$	$C_{KA}$	$C_{AK}$	pH	P
2,7882	2,8016	2,5412	0,0118	1,5294	1,1883	0,0588	2,3882	0,0352



#### 4.3.6. Izbor arhitekture neuronske mreže

Nakon sumiranja rezultata korelacione analize, kao i ISF analize zaključeno je da se može nastaviti sa analizom prognoziranja korišćenjem ANN i to istih arhitektura kao i u prethodnom eksperimentu, BPNN i GRNN. Šematski prikaz ovih modela se može predstaviti na isti način kao i na slici 4.2.6. uz naglasak da sada postoje dve ulazne veličine više  $M_{AK}$  i  $C_{AK}$ . Naravno, sa proširenjem ulaznih veličina softver proširuje i broj ulaznih neurona na 277.

#### 4.3.7. Obučavanje veštačke neuronske mreže, validacija i testiranje modela

Kako je cilj ovog eksperimenta prognoziranje koeficijenta zadržavanja R u slučaju uticaja aminokiselina, tako je odlučeno da se eksperiment zadrži na uporednoj analizi sa procesnim pristupom prethodnog eksperimenta, u kom slučaju su korišćeni svi raspoloživi podaci za modelovanje.

Na ovaj način već postojećih 216 jedinstvenih kombinacija je prošireno zbog prisustva aminokiselina i dobijeno je 356 novih jedinstvenih kombinacija (videti tabelu P3). Takođe je model podešen da nasumično odvoji 10% ulaznih podataka u svrhe interne validacije, kao i 10% za proveru „nepoznatim setom“. Na ovaj način model je odabrao 48 nasumičnih kombinacija za trening i 36 za „nepoznatu“ proveru i naknadno izračunavanje performansi modela.

#### 4.3.8. Statistička analiza uspešnosti modelovanja

Rezultati modelovanja za oba modela dati su u tabeli 4.3.5. i predstavljeni su grafički na slici 4.3.5. dok su indikatori performansi dati u tabeli 4.3.6. Može se uočiti na slici 4.3.5 da su rezultati predviđanja lošiji u odnosu na eksperiment u kojem nema uticaja aminokiselina, što se može pripisati kompeticiji pojedinih aminokiselina sa kompleksirajućim agansom. Dobijeni rezultati takođe potvrđuju da je za nijansu bolje rezultate prikazao model BPNN.

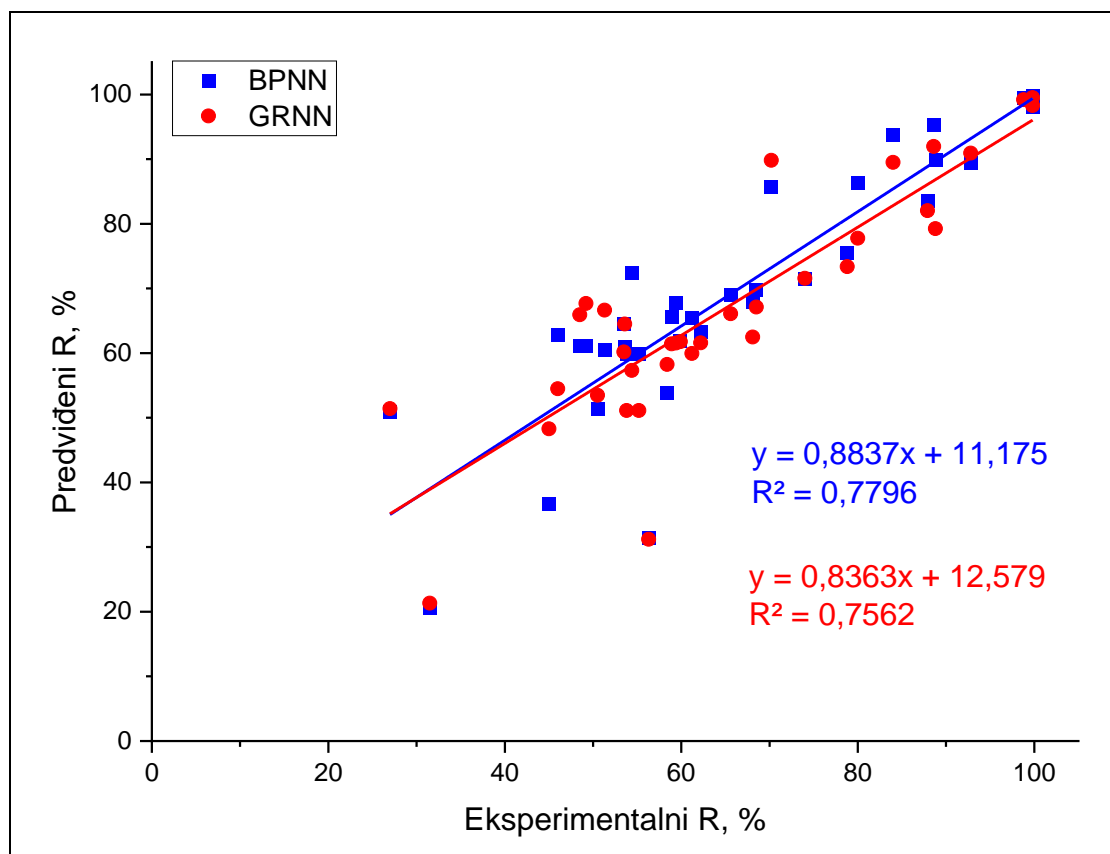
Tabela 4.3.5. Rezultati predviđanja sa greškom pojedinačnog rezultata

GRNN			BPNN		
Posmatran R	Predviđen R	Greška, %	Posmatran R	Predviđen R	Greška, %
59,9	61,8	3%	59,9	61,9	3%
99,8	98,3	-2%	99,8	98,1	-2%
62,2	61,6	-1%	62,2	63,2	2%
58,4	58,2	0%	58,4	53,9	-8%
58,9	61,4	4%	58,9	65,6	11%
65,6	66,1	1%	65,6	69,0	5%
59,4	61,6	4%	59,4	67,8	14%
68,1	62,5	-8%	68,1	68,0	0%
68,5	67,1	-2%	68,5	69,8	2%
98,8	99,2	0%	98,8	99,5	1%

88,8	79,3	-11%	88,8	89,9	1%
99,8	99,5	0%	99,8	99,8	0%
80,0	77,8	-3%	80,0	86,3	8%
78,8	73,4	-7%	78,8	75,5	-4%
74,0	71,6	-3%	74,0	71,5	-3%
87,9	82,0	-7%	87,9	83,5	-5%
92,8	90,9	-2%	92,8	89,4	-4%
56,3	31,2	-45%	56,3	31,3	-44%
27,0	51,4	90%	27,0	51,0	89%
50,5	53,5	6%	50,5	51,4	2%
46,0	54,5	18%	46,0	62,8	37%
54,4	57,3	5%	54,4	72,5	33%
70,2	89,8	28%	70,2	85,7	22%
53,6	64,5	20%	53,6	61,0	14%
45,0	48,3	7%	45,0	36,7	-18%
53,5	60,2	13%	53,5	64,5	21%
61,2	59,9	-2%	61,2	65,5	7%
51,3	66,6	30%	51,3	60,5	18%
49,2	67,7	38%	49,2	61,2	24%
55,2	51,1	-7%	55,2	59,8	8%
48,5	65,9	36%	48,5	61,1	26%
53,8	51,1	-5%	53,8	59,8	11%
88,6	92,0	4%	88,6	95,4	8%
31,5	21,3	-32%	31,5	20,7	-34%
84,0	89,5	7%	84,0	93,8	12%

Razmatranjem pojedinačnih rezultata predviđanja sa izračunatim procentom greške u odnosu na posmatrane vrednosti koeficijenta zadržavanja uočava se da su modeli u slučaju uticaja aminokiselina više puta „pogrešili“ sa većim odstupanjima (> 20%) u odnosu na modele bez uticaja aminokiselina.

Takođe, još jedan od indikatora da u pojedinim slučajevima dolazi do kompeticije u procesu kompleksiranja i da je jako važan odabir odgovarajuće aminokiseline u odnosu na metal koji se uklanja i kompleksirajući agens koji je dodat, što predstavlja dobar motiv za dalja istraživanja u ovom pravcu.



Slika 4.3.5. Rezultati predviđanja nakon uvođenja aminokiseline sistem: uporedna analiza dva model BPNN i GRNN

Razmatranjem rezultata koeficijenta determinacije  $r^2$ , za ova dva modela, odmah se može zaključiti da su приметно niži od rezultata prethodnog eksperimenta ali da su kao takvi u granicama prihvatljivosti, sa rezultatom  $r^2$  većim od 0,75. Rezultati upoređivanja predviđene od posmatrane vrednosti na grafiku sa slike 4.3.5 su dosta široko raspoređeni i usled uslovno nedovoljne količine podataka nije moguće istaknuti prednosti jedne arhitekture u odnosu na drugu, kao to je to bilo moguće u prethodnom eksperimentu.

Tabela 4.3.6. Vrednosti rezultata performansi modela u prisustvu aminokiseline/dipeptida /proteina

	dr	PBIAS	RMSE	MAE	MAPE	F1,25
BPNN	0,807	-2,9%	9,48	6,49	13%	0,03
GRNN	0,784	-5,5%	9,65	7,25	14%	0,03

Takođe se i u ovom slučaju može zaključiti, razmatranjem ostalih indikatora performansi da je u slučaju BPNN modela MAPE i RMSE od 14,0 % i 13,0 respektivno preko granice od 10 % zadovoljavajuće ali u granici 20 % prihvatljivo [164]. Procenat precenjenosti PBIAS u slučaju oba modela daje indicaciju da oba modela podpredviđaju sa negativnim vrednostima ali i dalje u zadovoljavajućim granicama od 5,5 i 2,9 za BPNN i GRNN respektivno.

Može se zaključiti da je analiza mogućnosti predviđanja koeficijenta zadržavanja i u slučaju sa uticajem aminokiselina bila uspešna i u granicama prihvatljivosti. Dalja ispitivanja bi trebalo usmeriti u ispitivanja više različitih aminokiselina, proteina i sl. jedinjenja koja bi doprinela boljoj filtraciji teških metala iz vodenih rastvora. Ovim analizama je takođe zaključeno da postupnim i ranim planiranjem moguće pripremiti rezultate eksperimenta na takav način da se izlazna veličina R (pa čak i fluks) prognozira i rezultati prognoze primene u realnim situacijama a sa manje neželjenih efekata.

## 5. ZAKLJUČAK

Glavni cilj disertacije bio je razvoj i optimizacija metoda zasnovanih na veštačkim neuronskim mrežama za predviđanje fluksa i koeficijenta zadržavanja jona teških metala. Pre prognoziranja separacionih parametara, eksperimentalno su ispitani efekti radnih parametara i uvođenja dodatnog kompleksirajućeg agensa na bazi aminokiselina na proces kompleksiranja, a zatim i na efikasnost mikrofiltracije.

Polazna hipoteza kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa je da se izborom odgovarajućeg kompleksirajućeg agensa koji vezuje jone teških metala u veće molekule može postići njihovo zadržavanje na mikrofiltracionoj membrani. Uspešnost kompleksiranja zavisi od uslova procesa i različitih radnih parametara. Međusobne veze u sistemu jon metala – kompleksirajući agens – membrana su nelinearne i nedovoljno definisane, pa je primenom neuronskih mreža moguće dobiti bolje rezultate u poređenju sa konvencionalnim modelima.

**Prilikom ispitivanja promena koje mogu uticati na fluks** zaključeno je da:

- ne dolazi do stvaranja koncentracione polarizacije u ispitivanom opsegu pritiska ni naglih promena fluksa;
- promena koncentracije metala nije imala značajnijeg uticaja na promenu fluksa;
- promena koncentracije kompleksirajućeg agensa zajedno sa promenom pH ima velik uticaj na proces kompleksiranja, tačnije na rezultate fluksa prečišćavanja. Povećanje koncentracije KA povećava efekat uklanjanja metala.

**Prilikom ispitivanja promena koje mogu uticati na koeficijent zadržavanja**, zaključeno je da:

- promena pritiska u sistemu nema drugi efekat na kompleksiranje sem da utiče na transport rastvora kroz membranu;
- promena pH vrednosti je ukazala na znatnu zavisnost koeficijenta zadržavanja od pH. Vrednost koeficijenta zadržavanja dostiže svoj maksimum pri pH 7 za DEAE i pri pH 9 za NaKMC;
- pri promeni koncentracije metala u opsegu od 30,0 do 70,0 mg/dm<sup>3</sup> ne dolazi do povećanja koeficijenta zadržavanja usled nemogućnosti vezivanja sve većeg broja jona metala za postojeća mesta na kompleksirajućim agensima;
- prilikom promene koncentracije kompleksirajućeg agensa u opsegu od 35,0 do 110,0 mg/dm<sup>3</sup> očekivano i dokazano je da koeficijent zadržavanja raste. Sa porastom koncentracije kompleksirajućeg agensa raste i broj mogućih mesta za veza sa jonima teških metala.

**Prilikom ispitivanja promena koje mogu uticati na koeficijent zadržavanja dodavanjem aminokiseline/dipeptida/proteina**, zaključeno je da:

- sa porastom pH rastvora raste koeficijent zadržavanja. Glavni razlog je pomeranje ravnoteže i prelazak molekula aminokiseline u anjonski oblik nakon izoelektrične tačke čime je omogućeno veće vezivanje katjona metala;

- veliku ulogu u vezivanju jona metala ima bočni niz kod aminokiselina; olovo je pokazalo veći afinitet ka azotu prisutnom u molekulu triptofana i histidina, a kadmijum prema sumporu kod cisteina i cistina;
- stabilniji kompleksi će se nagraditi ukoliko je atomski broj metala veći, postoji više orbitala za vezivanje, pa je kompleksiranje olova kao težeg elementa bolje u odnosu na kadmijum;
- povećanje koncentracije jona metala u rastvoru nije imalo veliki uticaj na promenu koeficijenta zadržavanja;
- povećanje koncentracije kompleksirajućeg agensa NaKMC u prisustvu cisteina, histidina ili glicil-glicina uticalo je na povećanje koeficijenta zadržavanja, pogotovo u sistemu olovo/glicil-glicin/NaKMC. U sistemu sa kadmijumom uočen je manji uticaj na koeficijent zadržavanja sa promenom koncentracije kompleksirajućeg agensa;
- povećanje koncentracije cisteina u rastvorima olova i kompleksirajućeg sredstva dovodi do smanjenja koeficijenta zadržavanja, dok u slučaju kadmijuma dolazi do porasta usled velikog afiniteta kadmijuma prema sumporu.

**Prilikom prognoziranja fluksa** zaključeno je da:

- zbog raspoloživosti relativno malog seta ulaznih veličina odabrana arhitektura za modelovanje je GMDH i dobijena je jednačina polinoma koji se koristi za predviđanje izlazne veličine unošenjem ulaznih parametara u isti;
- pored radnih parametara kao ulazne veličine, treba odabrati i karakteristične parametre da bi model mogao da razlikuje podatke za svaki metal;
- sve ulazne veličine preživljavaju kriterijume modela uspešno, što je potvrda korelacione analize da svi parametri imaju dovoljan uticaj na fluks;
- poređenjem rezultata predviđanja sa rezultatima dobijenim primenom najčešće korišćenog linearnog modela MLR dobijeni su  $r^2$  od 0,9648 i 0,5411 za GMDH i MLR, respektivno i zaključeno da se GMDH može uspešno iskoristiti za predviđanje fluksa;
- uspešnost GMDH modela dokazana je i statističkom analizom indikatora performansi modela gde je dobijen rezultat MAPE od 11% što indukuje da je model vrlo dobar za ovakva predviđanja (primenjeni kriterijum MAPE < od 20%). Takođe posmatrajući indeks  $d_r$  i dobijen rezultat od 0,965 zaključuje se da je i u ovom slučaju model prikazao vrlo dobre rezultate (primenjeni kriterijum da je  $d_r > 0,8$ ). Na kraju ovih analiza zaključeno je i da MLR model ne treba primenjivati u ovim slučajevima, jer su svi indikatori performansi bili ispod primenjenih kriterijuma;
- rezultati su u saglasnosti sa kompleksirajuće-mikrofiltracionim procesom koji zavisi od dostupnosti mesta i funkcionalnih grupa za vezivanje jona teških metala, a što je povezano sa pH vrednošću rastvora, veličinom molekula KA. Posmatrajući operativne parametre, pH i P doprinose oba individualno i sinergetski sa  $M_{KA}$ , dok  $C_{KA}$  i  $C_{HM}$  imaju sinergetski efekat sa  $M_{RME}$ .  $M_{RME}$  takođe ima sinergetski uticaj sa

$M_{KA}$ , prema čemu,  $M_{RME}$  i  $C_{ME}$  predstavljaju jedina dva parametra koji doprinose samo u kombinovanim polinomialnim uslovima.

**Prilikom prognoziranja koeficijenta zadržavanja** zaključeno je da:

- zbog većeg broja podataka prognoziranje koeficijenta zadržavanja vršeno je primenom dva modela BPNN i GRNN;
- nakon korelacione analize, 9 ulaza zadovoljava zadate kriterijume (dovoljno malo koreliše među ulaznim veličinama i dovoljno koreliše ka izlaznoj veličini). Izračunati su pojedinačni faktori ujednačavanja (ISF) i još jedanput se došlo do zaključka da izabranih 9 ulaznih veličina ima dovoljno visoke ISF za dalju upotrebu u svrhe prognoziranja. Izračunat je i ostvareni uticaj svake ulazne promenljive u sistemu BPNN mreže tako što je izračunata težina uticaja na mrežu i zaključeno da najveću važnost ima koncentracija u permeatu sa rezultatom 11 (što je veći rezultat veća je važnost) dok su se od ostalih ulaznih veličina po važnosti istakli molarna masa i koncentracija kompleksirajućeg agensa i pritisak sa rezultatima oko 3;
- je prvi pristup bio da se prognoziranje R vrši korišćenjem svih prikupljenih podataka i nasumičnim izborom 10 % radi evaluacije modela;
- su rezultati predviđanja dobijeni sa greškom u većini slučajeva u opsegu od 4 – 8 % za GRNN model i od 2 – 4 % za BPNN. Na osnovu ovako dobijenih rezultata zaključilo se da se bolja prognoziranja dobijaju u slučaju BPNN modela, što se potvrdilo i grafičkom analizom i izračunavanjem koeficijenta determinacije  $r^2$  preko 0,95 % za BPNN u odnosu na  $r^2$  preko 0,84 za GRNN model. Analizom ostalih indikatora performansi utvrdilo se da BPNN ima samo 4 % MAPE i 2,8 % RMSE, dok sa druge strane GRNN ima MAPE od 6 % i RMSE od 4,72 % što jeste lošiji rezultat ali je i dalje u granicama kriterijuma sa vrlo dobrim rezultatima. Za oba modela PBIAS je bio znatno manji od 10 % i pozitivan što indikuje da je model za malo prepredvideo rezultate. Nakon prvog pristupa izvedeni su zaključci da su oba modela zadovoljavajući i ali da BPNN model bolje predviđa od GRNN modela;
- u drugom pristupu ispitivano moguće prognoziranje  $R_{ME}$  tako što je model naučen pomoću podataka za druga dva metala. Ovim pristupom dobijeni su rezultati ekstrapolisanja i interpolisanja;
- u slučaju ekstrapolisanja, kada su podaci nepoznatog metala van opsega podataka metala sa kojim je model učio, GRNN model nije prikazao zadovoljavajuće rezultate, dok je BPNN model prikazao prihvatljive rezultate predviđanja, sa MAPE 12-18 % i 9-12 % respektivno. Sa druge strane prilikom ispitivanja interpolisanja, kada su podaci nepoznatog metala u granicama podataka metala sa kojima se model učio, dobijeni su rezultati sa boljim rezultatima predviđanja, MAPE u granicama 6-9 % i zaključeno da je bolje učiti modele u što širem opsegu ulaznih podataka kako bi se uspešno predvideli rezultati nepoznatog metala.



**Prilikom prognoziranja koeficijenta zadržavanja u prisustvu jedinjenja na bazi aminokiselina** zaključeno je da:

- je korelacionom analizom potvrđeno da najveći uticaj na izlaznu veličinu ima prva energija jonizacije, molarne mase  $M_{ME}$  i  $M_{KA}$  i radni parametri pH i P;
- dolazi do kompeticije između KA i AK u procesu, usled nižeg doprinosa ostalih ulaznih veličina;
- je ISF analizom potvrđen rezultat korelacione analize i da se sa pripremljenim ulaznim podacima može pristupiti prognoziranju koeficijenta zadržavanja i to izborom istih arhitektura, BPNN i GRNN, kao i u eksperimentu bez dodavanja aminokiseline;
- se poređenjem primenjena dva modela uočava da i u slučaju dodavanja aminokiseline i pojave kompeticije, BPNN model i dalje prikazuje bolje rezultate predviđanja u odnosu na GRNN model. Grafičkim prikazom rezultata i izračunavanja koeficijenta determinacije  $r^2$  za oba modela uočava se da je  $r^2$  sa rezultatom većim od 0,75 i može se zaključiti da su modeli bili uspešni i u granicama prihvatljivog. Obzirom da su rezultati uzajamno rašireni nije bilo moguće istaknuti prednosti jednog modela u odnosu na drugi model;
- razmatranjem indikatora performansi modela dobijeni su rezultati 13 i 14 % za MAPE za BPNN i GRNN respektivno, što je ispod kriterijuma za prihvatljiv model od < 20 %. Negativan rezultat za PBIAS, za oba modela, indikuje da su modeli podpredvideli rezultate.

Najznačajniji naučni doprinosi proistekli kao rezultat doktorske disertacije obuhvataju izbor optimalnih parametara kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa i postizanje selektivnosti kompleksiranja teških metala uvođenjem jedinjenja na bazi aminokiselina u sistem. Takođe, razvijena je, testirana i primenjena metoda zasnovana na veštačkim neuronskim mrežama za predviđanje fluksa permeata i dve metode zasnovane na veštačkim neuronskim mrežama za predviđanje koeficijenta zadržavanja jona teških metala. Najbolji modeli zasnovani na veštačkim neuronskim mrežama upoređeni su sa odgovarajućim linearnim matematičkim modelima i pokazano je da daju bolje rezultate u poređenju sa konvencionalnim modelima modelovanja. Dobijeni podaci mogu biti od suštinskog značaja za ekstrapolaciju tretmana otpadnih voda u realnim uslovima van laboratorije i predstavljaju značajan doprinos oblasti zaštite životne sredine i primene hibridnih membranskih procesa.

## **6. LITERATURA**

- [1] Rekalić V., (1989). Analiza zagađivača vazduha i vode, TMF Beograd
- [2] Gaćeša, S. i Klašnja, M. (1994). Tehnologija vode i otpadnih voda. Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd
- [3] Pérez-Bendito D., Rubio S. (1999). Environmental Analytical Chemistry Volume 32 1st Edition. Elsevier Science, Netherlands
- [4] NMW, N.M.W. (2015). Natural Mineral Waters d.o.o. <http://www.nmw.co.rs/nmw/index.php?page=16>, Pristupljeno 03.04.2015.
- [5] Baras J. (2008). Prerada i odlaganje otpadnih voda. Zavod za udžbenike Beograd, Beograd.
- [6] Uredba o klasifikaciji voda ("Službeni glasnik SRS", br.5/68)
- [7] Duffus J.H. (2002). Heavy metals: A meaningless term? (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 74(5), 793-807
- [8] Aksentijević S. (2011). Model distribucije rezidua hazardnih teških metala između čvrste i tečne faze, doktorska disertacija. Fakultet tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu.
- [9] Lončarić Z., Kadar I., Jurković Z., Kovačević V., Popović B., i Karalić K. (2012). Teški metali od polja do stola. Proceedings 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Opatija, 13. - 17. februar, 14-23.
- [10] Manojlović M., Bogdanović D., Lazić S., i Nešić L. (2014.). Plodnost i opterećenost zemljišta u pograničnom području. Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, 11-58.
- [11] Phipps D. A. (1981). Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function. In: Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems, Lepp N. (Ed.), Applied Science Publishers Ltd, London and New Jersey, 1-54.
- [12] Babel S., & Kurniawan T. A. (2003). Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater: an overview. Proceedings of the first International symposium on Southeast Asian Water Environment, Bangkok, Thailand, 24-25 October, 433-440.
- [13] Goletić Š. (2005). Teški metali u okolišu. Univerzitet u Zenici, Mašinski fakultet univerziteta u Zenici, Zenica
- [14] Garbarino J.R., Hayes H.C., Roth D.A., Antweiler R.C., Brinton T.I., Taylor H.E. (1995). Heavy Metals in the Mississippi River. U.S. Geological Survey Circular 1133

- [15] Vučurović B., Rajaković Lj., Rajković M. (1994). Analitička hemija kvalitativna hemijska analiza. Grifon, Beograd
- [16] Poleti, D. (2000). Opšta hemija drugi deo Hemija elemenata. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd
- [17] Fifield F.W, Haines P.J. (2000). Environmental analytical chemistry. Bleckwell Science Ltd, Oxford, England
- [18] Milojković J. (2015). Biosorpcija odabranih teških metala kompostom *myriophyllum spicatum*, doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- [19] Ahamed M., Siddiqui M.K.J. (2007). Low level lead exposure and oxidative stress: current opinions. Clinica Chimica Acta; International Journal of Clinical Chemistry, 383(1-2), 57-64
- [20] Iqbal M., Edyvean R.G.J. (2004). Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. Minerals Engineering, 17(2), 217-223
- [21] WHO,(a) (2011). Lead in Drinking-water (Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality), WHO, Geneva
- [22] Filipović I., Lipanović S. (1988). Opća i anorganska kemija, II dio, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi. Školska knjiga, Zagreb
- [23] Elinder C.G. (1986). Zinc. In Handbook on the Toxicology of Metals (2nd ed.). Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 664-679
- [24] Norton L., Baskaran K., McKenzie T. (2004). Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids. Advances in Environmental Research, 8, 629-635
- [25] Bernard A. (2008). Cadmium and its adverse effects on human health. Indian Journal of Medical Research, 128, 557-564
- [26] Johri N., Jacquillet G., Unwin R. (2010). Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney. Biometals: An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine, 23(5), 783-792
- [27] WHO, (b). (1992), International programme on chemical safety, Environmental health criteria for Cadmium (Environment health criteria; 134), WHO, Geneva
- [28] Stankovic S., Stankovic A.R. (2013). Bioindicators of toxic metals. In: Green Materials for Energy, Products and Depollution Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., & Robert, D. (Ed.). Springer Netherlands, 151-228

- [29] Chang Y.F., Wen J.F., Cai J.F. (2012). An investigation and pathological analysis of two fatal cases of cadmium poisoning. *Forensic Science International* 220, e5-e8
- [30] Cabral M., Toure A., Garcon G. (2015). Effects of environmental cadmium and lead exposure on adults neighboring a discharge: evidences of adverse health effects. *Environmental Pollution*, 206, 247-255
- [31] Fu F., Wang Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environment Management*, 92, 407-418
- [32] Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K.-H., (2019). Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. *Environment International*, 125, 365-385
- [33] Flora G., Gupta D., Tiwari A. (2012). Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, 5, 47-58
- [34] Godt J., Scheidig F., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A., Groneberg, D.A. (2006). The Toxicity of Cadmium and Resulting Hazards for Human Health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1, 1-6
- [35] Akpor O.B., Onolunose O.G., Olaolu, T.D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2, 37-43
- [36] Plum L.M., Rink L., Haase H. (2010). The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1342-1365
- [37] Zakon o vodama ("Sl. glasnik RS", br. 30/2010, 101/2016, 95/2018 i 95/2018 - dr. zakon)
- [38] Gautam R.K., Mudhoo A., Lofrano G., Chattopadhyaya M.C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239-259
- [39] Aderhold D., Williams C. J., Edyvean R. G. J. (1996). The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bioresource Technology*, 58, 1-6
- [40] Rengaraj S., Joo C.K., Kim Y., Yi J. (2003). Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials*, 102, 257-275
- [41] Rubio J., Souza M.L., Smith R.W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15, 139-155

- [42] Madaeni S.S., Mansourpanah Y. (2003). COD removal from concentrated wastewater using membranes. *Filtration and Separation*, 40, 40-46
- [43] Kongsricharoern N., Polprasert C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium Cr(VI) from an electroplating wastewater. *Water Science and Technology*, 31, 109-117
- [44] Kongsricharoern N., Polprasert C. (1996). Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. *Water Science and Technology*, 34, 109-116
- [45] Ambashta R.D., Sillanpää M. (2010). Water purification using magnetic assistance: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 38-49
- [46] Crini G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38-70
- [47] Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhang J., Liang S., Yue Q.Y., Nguyen, T.V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585
- [48] Trivunac K., (2004). Magistarska teza, TMF, Beograd
- [49] Trivunac K., Stevanović S. (2006). Effects of operating parameters on efficiency of cadmium and zinc removal by complexation-filtration process. *Desalination*, 198, 282-287
- [50] Lopes M.P. (2009). Influence of commercially available polyimide and formation conditions on the performance and structure of asymmetric polyimide organic solvent nanofiltration membranes. *Materials Science*, Lisboa
- [51] Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.-T., Shammass N.K. (2011). *Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press. Springer Science + Business Media, LLC, New York, USA
- [52] Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrrot B., Moulin P. (2009). Reverse Osmosis Desalination, Water Sources, Technology, and Today's Challenges., *Water Research*, 43, 2317-2348
- [53] Nunes S.P., Peinemann K-V. (2006). *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
- [54] Nicolaisen B. (2002). Developements in membrane technology for water treatment. *Desalination*, 153, 355-360
- [55] Zhou H., Smith D.W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1, 247-264

- [56] Pi J.K., Yang H.C., Wan L.S. (2016). Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for surface wettability and antifouling property. *Journal of Membrane Science* 500, 8-15
- [57] Ennigrou D.J., Gzara L., Ben Romdhane M.R., Dhahbi M. (2009). Retention of cadmium ions from aqueous solutions by poly(ammonium acrylate) enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering Journal*, 155, 138- 143
- [58] Zeng G., Liu Y., Tang L., (2015). Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 259, 153-160
- [59] Huang Y., Wu D., Wang X.,(2016). Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation. *Separation and Purification Technology*, 158, 124-136
- [60] Shao J., Qin S., Davidson J. (2013). Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 472-477
- [61] Trivunac K., Sekulic Z., Stevanovic S. (2012). Zinc removal from wastewater by a complexation-microfiltration process. *Journal of the Serbian Chemical Society* 77, 1661-1670
- [62] Ennigrou D.J., Ben Sik Ali M., Dhahbi M. (2014). Copper and Zinc Removal from Aqueous Solutions by Polyacrylic Acid Assisted-Ultrafiltration. *Desalination*, 343, 82-87
- [63] Sánchez J., Espinosa C., Pooch F., Tenhu H., Pizarro G. del C., Oyarzún D.P. (2018). Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) for Removing Chromium (VI) through Polymer-Enhanced Ultrafiltration Technique. *Reactive and Functional Polymers*, 127, 67-73
- [64] Labanda J., Khaidar M.S., Sabaté J., Llorens J. (2011). Study of Cr(III) Desorption Process from a Water-Soluble Polymer by Ultrafiltration. *Desalination*, 281, 165-171
- [65] Gao J., Qiu Y., Hou B., Zhang Q., Zhang X. (2018). Treatment of Wastewater Containing Nickel by Complexation- Ultrafiltration Using Sodium Polyacrylate and the Stability of PAA-Ni Complex in the Shear Field. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1878-1885
- [66] Yürüm A., Taralp A., Biçak N., Özbelge H.Ö., Yilmaz L. (2013). High Performance Ligands for the Removal of Aqueous Boron Species by Continuous Polymer Enhanced Ultrafiltration. *Desalination*, 320, 33-39

- [67] Khosa M.A., Shah S.S., Feng X. (2014). Metal Sericin Complexation and Ultrafiltration of Heavy Metals from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 244, 446-456
- [68] Lam B., Déon S., Morin-Crini N., Crini G., Fievet P. (2018). Polymer-Enhanced Ultrafiltration for Heavy Metal Removal: Influence of Chitosan and Carboxymethyl Cellulose on Filtration Performances. *Journal of Cleaner Production*, 171, 927-933
- [69] Zeng J., Ye H., Hu Z. (2009). Application of the Hybrid Complexation-Ultrafiltration Process for Metal Ion Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1491-1498
- [70] Huang J., Yuan F., Zeng G., Li X., Gu Y., Shi L., Liu W., Shi, Y. (2017). Influence of Ph on Heavy Metal Speciation and Removal from Wastewater Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration. *Chemosphere*, 173, 199-206
- [71] Urošević T., Trivunac K., (2020). Achievements in low-pressure membrane processes microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) for wastewater and water treatment. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes Recent Achievements in Wastewater and Water Treatments*, Elsevier Inc. Ch.3, 67-107
- [72] Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I. (2003). *Progress in Polymer Science* 28, 173
- [73] Geckeler K.E. (2001). Polymer-metal complexes for environmental protection. *Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase. Pure and Applied Chemistry*, 73, 129-136
- [74] Molinari R., Poerio T., Argurio P. (2008). Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process. *Chemosphere*, 70, 341-348
- [75] Borbely G., Nagy E. (2009). Removal of zinc and nickel ions by complexation-membrane filtration process from industrial wastewater, *Desalination*, 240, 218-226
- [76] Li C.W., Cheng C.H., Choo K.H., Yen W.S. (2008). Polyelectrolyte enhanced ultrafiltration (PEUF) for the removal of Cd (II): Effects of organic ligands and solution pH. *Chemosphere*, 72, 630-635
- [77] Belkhouche N.E., Didi M.A., Taha S., Farès N.B. (2009). Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste - effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance. *Desalination*, 239, 58-65



- [78] Vandebossche M., Jimenez M., Casetta M., Traisnel M., (2015). Remediation of Heavy Metal by Biomolecules: A review, *Critical Review in Environmental Science and Technology* 45:15, 1644-1704
- [79] Joly N., Ghemati D., Aliouche D., Martin P., (2020). Interaction of Metal Ions with Mono- and Polysaccharides for Wastewater Treatment: A review, *Natural Products Chemistry and Research*, 8, 373
- [80] Zhou H., Zhu H., Xue F., He H., Wang S., (2020). Cellulose-based amphoteric adsorbent for the complete removal of low-level heavy metal ions via a specialization and cooperation mechanism, *Chemical Engineering Journal* 385, 123879
- [81] Ozturk H.B., Vu-Mang H. and Vechtold T., (2009). Interaction of cellulose with alkali metal ions and complexed heavy metals. *Lenzinger Berichte*, 87, 142-150
- [82] O'Connell D.W., Birkinshaw C. and O'Dwyer T.F. (2008). Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Cellulose: A Review. *Bioresource Technology*, 99, 6709-6724
- [83] Zannagui C., Amhamdi H., El Barkany S., Jilal I., Sundman O., Salhi A., Chapif M, Abou-Samlama M., El Idrissi A., Zaghrioui M. (2020). Design, Characterization and Investigation of Heavy Metal Ions Removal by New Cellulose-Ether Based adsorbent, *Moroccan Journal of Chemistry*, 8, 332-346
- [84] Barakat M.A. (2008). Removal of Cu(II), Ni(II), and Cr(III) ions from wastewater using complexation-ultrafiltration technique. Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt
- [85] Chen S., Zou Y., Yan Z., Shen W., Shi S., Zhang X., Wang H. (2009). Carboxymethylated-bacterial cellulose for copper and lead ion removal. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1355-1359
- [86] Rahman, M.S., Hasan, M.S., Nitai A.S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., Shiddiky M.J.A, Ahmed M.B., (2021), Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose, *Polymers*, 13, 1345
- [87] Astrani N., Anah L. and Haryadi H.R., (2015). Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Solution by Using Cellulose Based Hydrogel Composite. *Macromolecular Symposia*, 353, 191-197
- [88] Yang S., Fu S., Zhou Y., Li X., (2010). Hydrogel Beads Based on Carboxymethyl Cellulose for Removal Heavy Metal Ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1204-1210
- [89] Reis D.T., Filho S.Q.A., Grotto C.G.L, Bilhain M.F.R., Pereira D.H., (2020). Carboxymethylcellulose and cellulose xanthate matrices as potential adsorbent material for potentially toxic Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> metal ions: a theoretical study. *Theoretical Chemistry Accounts*, 139, 96

- [90] Kentera M. (2015). Primena aminokiselina za uklanjanje jona teških metala iz vode mikrofiltracijom, master rad. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- [91] Lenz G.R., and Martell A.E. (1964), Metal Chelates of Some Sulfur-containing Amino Acids. *Biochemistry*, 3, 745-750
- [92] Živković A. (2014). Separacija jona teških metala kombinovanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom metodom u prisustvu aminokiselina, master rad. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- [93] Petrović T. (2014). Određivanje selektivnosti nekih aminokiselina u procesu separacije olova i kadmijuma, master rad. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- [94] The National Center for Biotechnology Information, pristupljeno 11.3.2021. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>,
- [95] Popović M. (2010). Aminokiseline, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta Novom Sadu
- [96] Kroll H. Manganous Complexes of Several Amino Acids, (1952). *Journal of American Chemical Society*, 74, 2034-2036
- [97] Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V. (2014). Fouling and Cleaning of Ultrafiltration Membranes: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121-138
- [98] Palencia, M., Rivas, B. L., Pereira, E. (2009). Metal ion recovery by polymer-enhanced ultrafiltration using poly (vinyl sulfonic acid): fouling description and membrane-metal ion interaction. *Journal of Membrane Science*, 345, 191-200
- [99] Yu, S., Zhang, X., Li, F., Zhao, X. (2017). Influence of Trace Cobalt(II) on Surfactant Fouling of PVDF Ultrafiltration Membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 518, 130-138
- [100] Guo W., Ngo H.H., Li J. (2012). A Mini-Review on Membrane Fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27-34
- [101] Singh K.P., Basant, A., Malik A., Jain G. (2009). Artificial Neural Network Modeling of the River Water Quality-A Case Study. *Ecological Modelling*, 220, 888-895
- [102] Baker W. R. (2012). *Membrane Technology and Applications 3rd Edition*. John Wiley & Sons Inc, New Yor, USA
- [103] Fausett L. (1993). *Fundamentals of Neural Networks. Architectures, Algorithms and Applications*, Prentice Hall, USA

- [104] Brown M., Harris C.J. (1994). Neurofuzzy adaptive modelling and control. Prentice Hall, USA
- [105] McCulloch W.S., Pitts W. (1943). A logical calculus of the ideas immanent innervousactivity. Bulletin of mathematical biophysics 5, 115-133
- [106] Luger G.F. (2005). Artificial Intelligence. Structures and Strategies for Complex Problem Solving, Addison-Wesley.
- [107] Simpson P. (1990). Artificial neural system, Pergamon, Elmsford, USA
- [108] Haykin S. (1994). Neural networks - a comprehensive foundation. MacMillan collage, Publishing Company, Inc., USA
- [109] Azarmdel H., Jahanbakhshi A., Mohtasebi S. S., Munoz R., (2020). Evaluation of image processing technique as an expert system in mulberry fruit grading based on ripeness level using artificial neural networks (ANNs) and support vector machine (SVM). Postharvest Biology and Technology, 166, 111201
- [110] Tsoukalas H.L., Uhrig E.R. (1997). Fuzzy and neural approaches in engineering. John Wiley & Sons, Inc., USA
- [111] Cataldo E., Coize C. (2021). A stochastic model of voice generation and the corresponding solution for the inverse problem using Artificial Neural Network for case with pathology in the vocal folds. Biomedical Signal Porcesing and Control, 68, 2021, 102623
- [112] Beale R., Jackson T., (1990). Neural Computing – An Introduction. Taylor & Francis Group, Great Britain
- [113] Brown T.X. (1991). Neural network design for switching network control. Caltech Ph. D. Thesis. MIT Cambridge, MA, United States
- [114] Cichocki A., Unbehauen R. (1993). Neural Network for Optimization and Signal Processing, Wiley, Canada
- [115] Anderson D., McNeill G. (1992). Artificial neural networks technology. Kaman Sciences Corporation, New York
- [116] Amit D.J., Gutfreund H., Sompolinsky H. (1987). Information storage in neural networks with low levels of activity. Physical Review A, 35(6), 2293-2303
- [117] Graupe D. (2013). Principles of Artificial Neural Networks 3rd Edition. University of Illinois Chicago, USA
- [118] Adamović V. (2018). Predviđanje indikatora za upravljanje čvrstim otpadom na nacionalnom nivou primenom veštačkih neuronskih mreža, doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

- [119] Aleksander I., Morton H. (1995). An Introduction to Neural Computing. International Thomson Computer Press London, England
- [120] Guyton A.C., Hall J.E. (2011). Textbook of medical physiology 12th edition. Saunders, USA
- [121] Vujić B. (2010). Razvijanje opšteg modela za procenu nivoa koncentracije suspendovanih čestica primenom veštačkih neuronskih mreža, doktorska disertacija. Fakultet tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu
- [122] Batinić B. (2015). Model za predviđanje količine ambalažnog i biorazgradivog otpada primenom neuronskih mreža, doktorska disertacija. Fakultet tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu
- [123] Stamenković L. (2016). Predviđanje emisije gasovitih zagađujućih materija na nacionalnom nivou primenom modela zasnovanih na veštačkim neuronskim mrežama, doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- [124] Antanasijević D. (2014). Modelovanje indikatora kvaliteta životne sredine primenom veštačkih neuronskih mreža, doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- [125] Galushkin A. (2007). Neural Networks Theory. Springer-Verlag Berlin, Germany
- [126] Rojas R. (2013). Neural Networks - A Systematic Introduction. Springer Science & Business Media, Germany
- [126] Krenker A., Bešter J., Kos A. (2011). Introduction to the Artificial Neural Networks. Artificial Neural Networks-Methodological Advances and Biomedical Applications. IntechOpen, Ch.1, 1-18
- [128] Specht D.F. (1990). Probabilistic neural networks. Neural Networks, 3, 109-118
- [129] Sawant S.S., Topannavar P.S. (2015). Introduction to Probabilistic Neural Network - Used For Image Classifications. International Journal of Advanced Research in Computer Science and Software Engineering, 5, 279-283
- [130] Tomandl D., Schober A. (2001). A Modified General Regression Neural Network (MGRNN) with new, efficient training algorithms as a robust 'black box'-tool for data analysis. Neural Networks, 4, 1023-1034
- [131] Antanasijević D., Ristić M., Perić-Grujić A., Pocajt V. (2014). Forecasting GHG emissions using an optimized artificial neural network model based on correlation and principal component analysis. International Journal of Greenhouse Gas Control, 20, 244-253

- [132] Kalogirou S.A., (2003). Artificial intelligence for the modeling and control of combustion processes: a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 515-566
- [133] May R., Dandy G., Maier H. (2011). Review of Input Variable Selection Methods for Artificial Neural Networks. *Artificial Neural Networks-Methodological Advances and Biomedical Applications*. IntechOpen, Ch.2, 19-44
- [134] Kohonen T. (2001). *Self-Organizing Maps*, Third extended edition. Springer, USA
- [135] Greene W.H. (2012). *Econometric Analysis*, Seventh edition. Pearson Education Limited, Edinburgh Gate, Harlow, England
- [136] Gujarati D.N., Porter D.C. (2009). *Basic Econometrics*. 5th ed. McGraw-Hill Irwin, New York
- [137] Walczak S., Cerpa N. (1999). Heuristic principles for the design of artificial neural networks. *Information and Software Technology*, 41, 107-117
- [138] Zhang Z. (2008). Quotient correlation: A sample based alternative to pearson's correlation. *Annals of Statistics*, 36, 1007-1030
- [139] Cohen J. (1988). *Statistical power analysis for the behavioral sciences*. Lawrence Erlbaum Associates, USA
- [140] Sung T.K., Chang N., Lee G. (1999). Dynamics of Modeling in Data Mining: Interpretive Approach to Bankruptcy Prediction. *Journal of Management Information Systems*, 16, 63-85
- [141] Antanasijević D., Ristić M., Perić-Grujić A., Pocajt V. (2013). Forecasting human exposure to PM10 at the national level using an artificial neural network approach. *Journal of Chemometrics*, 7, 170-177
- [142] Chew C.M., Aroua M.K., Hussain M.A. (2018). Advanced Process Control for Ultrafiltration Membrane Water Treatment System, *Journal of Cleaner Production*., 179, 63-80
- [143] Schmitt F., Banu R., Yeom I.T., Do K.U. (2018). Development of Artificial Neural Networks to Predict Membrane Fouling in an Anoxic-Aerobic Membrane Bioreactor Treating Domestic Wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 133, 47-58
- [144] Chew C.M., Aroua M.K., Hussain M.A. (2017). A Practical Hybrid Modelling Approach for the Prediction of Potential Fouling Parameters in Ultrafiltration Membrane Water Treatment Plant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 145-155

- [145] Dasgupta J., Sikder J., Mandal D. (2017). Modeling and Optimization of Polymer Enhanced Ultrafiltration Using Hybrid Neural-Genetic Algorithm Based Evolutionary Approach. *Applied Soft Computing*, 55, 108-126
- [146] Giwa A., Daer S., Ahmed I., Marpu P.R., Hasan, S.W. (2016). Experimental Investigation and Artificial Neural Networks ANN Modeling of Electrically-Enhanced Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 88-97
- [147] Klimkiewicz A., Cervera-Padrell A.E., Van Den Berg F. (2016). Modeling of the Flux Decline in a Continuous Ultrafiltration System with Multiblock Partial Least Squares. *Industrial & Engineering Chemistry Research-ACS Publications*, 55, 10690-10698
- [148] Badrnezhad R., Mirza B. (2014). Modeling and Optimization of Cross-Flow Ultrafiltration Using Hybrid Neural Network-Genetic Algorithm Approach. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 528-543
- [149] Soleimani R., Shoushtari N.A., Mirza B., Salahi A. (2013). Experimental Investigation, Modeling and Optimization of Membrane Separation Using Artificial Neural Network and Multi-Objective Optimization Using Genetic Algorithm. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 91, 883-903
- [150] Choi Y.J., Oh H., Lee S., Nam S.H., Hwang T.M. (2012). Investigation of the filtration characteristics of pilot-scale hollow fiber submerged MF system using cake formation model and artificial neural networks model. *Desalination*, 297, 20-29
- [151] Rahmanian B., Pakizeh M., Mansoori S.A.A., Abedini R. (2011). Application of Experimental Design Approach and Artificial Neural Network (ANN) for the Determination of Potential Micellar-Enhanced Ultrafiltration Process. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 67-74
- [152] Xi X., Cui Y., Wang Z., Qian J., Wang J., Yang L., Zhao S. (2011). Study of dead-end microfiltration features in sequencing batch reactor (SBR) by optimized neural networks. *Desalination*, 272, 27-35
- [153] Nandi B.K., Moparthy A., Uppaluri R., Purkait M.K. (2010). Treatment of Oily Wastewater Using Low Cost Ceramic Membrane: Comparative Assessment of Pore Blocking and Artificial Neural Network Models. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 881-892
- [154] Liu Q.F., Kim S.H., Lee S. (2009). Prediction of Microfiltration Membrane Fouling Using Artificial Neural Network Models, *Separation and Purification Technology*, 70, 96-102
- [156] Cheng L.H., Cheng Y.F., Chen J. (2008). Predicting Effect of Interparticle Interactions on Permeate Flux Decline in CMF of Colloidal Suspensions: An

- Overlapped Type of Local Neural Network. *Journal of Membrane Science* 308, 54-65
- [157] Chen H., Kim A.S. (2006). Prediction of Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspension: A Radial Basis Function Neural Network Approach. *Desalination*, 192, 415-428
- [158] Ivakhnenko A.G., Ivakhnenko G.A. (1995). The Review of Problems Solvable by Algorithms of the Group Method of Data Handling (GMDH). *Pattern Recognition and Image Analysis*, 5, 527-535
- [159] Trivunac K. (2013). Separacija jona metala kombinovanom kompleksirajuće-mikrofiltracionom metodom, doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- [160] Ward Systems Group, Inc. (2010). NeuroShell 2. pristupljeno 23.3.2021. <http://www.wardsystems.com/neuroshell2.asp>
- [161] Moriasi D.N., Arnold J.G. Van Liew M.W., Bingner R. L., Harmel R. D., Veith T. L., (2007). Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations, *Transaction of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 50, 885-900
- [162] Pao H.T., Fu H.C., i Tseng C.L. (2012). Forecasting of CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption and economic growth in China using an improved Grey model, *Energy*, 40, 400-409
- [163] Sekulić Z., Antanasijević D., Stevanović S., Trivunac K., (2017). Application of artificial neural networks for estimating Cd, Zn, Pb removal efficiency from wastewater using complexation microfiltration process, *International Journal of Environment Science and Technology*, 14, 1383-1396
- [164] Willmott C.J., Robeson S.M. i Matsuura K., (2012). Short communication a refined index of model performance, *International Journal of Climatology*, 32, 2088-2094
- [165] Šiljić Tomić A., Antanasijević D., Ristić M., Perić-Grujić A. i Pocaajt V. (2018). A linear and non-linear polynomial neural network modeling of dissolved oxygen content in surface water: inter- and extrapolation performance with inputs' significance analysis, *Science of the Total Environment*, 610-611, 1038-1046.
- [166] Michnik A., Michalik K., Drzazg Z., (2005). Stability Of Bovine Serum Albumin At Different pH, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, 399-406.

## **7. PRILOG**



Tabela P1. Prikaz parametara i rezultata eksperimentalnog rada izdvajanja teških metala iz vodenih rastvora i određivanje fluksa permeata

Red. br.	Rastvor teškog metala	Kompleksirajući agens	Molarna masa metala, g/mol	Molarna masa rastvora metala, g/mol	Molarna masa kompleksirajućeg agensa, g/mol	pH	Pritisak, kPa	Koncentracija kompleksirajućeg agensa, mg/dm <sup>3</sup>	Početne koncentracije metala, mg/dm <sup>3</sup>	Fluks, dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
		KA	M <sub>ME</sub>	M <sub>RME</sub>	M <sub>KA</sub>	pH	P	C <sub>KA</sub>	C <sub>ME</sub>	J
1	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,00	100	75,0	50,0	1176,7
2	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,00	200	75,0	50,0	1319,7
3	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,00	300	75,0	50,0	1442,4
4	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,00	400	75,0	50,0	1602,7
5	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,00	100	75,0	50,0	1563,5
6	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,00	200	75,0	50,0	1954,4
7	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,00	300	75,0	50,0	2233,6
8	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,00	400	75,0	50,0	2605,9
9	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,00	100	75,0	50,0	1818,1
10	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,00	200	75,0	50,0	2099,3
11	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,00	300	75,0	50,0	2421,8
12	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,00	400	75,0	50,0	2705,9
13	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	183,32	226,16	8,15	50	75,0	50,0	2716
14	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	183,32	226,16	8,15	100	75,0	50,0	5373,1
15	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	183,32	226,16	8,15	150	75,0	50,0	7787,1
16	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	183,32	226,16	8,15	200	75,0	50,0	9594,9
17	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	230,50	226,16	8,15	50	75,0	50,0	3358,2
18	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	230,50	226,16	8,15	100	75,0	50,0	6633,5
19	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	230,50	226,16	8,15	150	75,0	50,0	8955,2

20	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	112,41	230,50	226,16	8,15	200	75,0	50,0	10746,3
21	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	331,20	226,16	8,5	50	75,0	50,0	606
22	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	331,20	226,16	8,5	100	75,0	50,0	1143
23	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	331,20	226,16	8,5	150	75,0	50,0	1550
24	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	331,20	226,16	8,5	200	75,0	50,0	2170
25	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	325,29	226,16	8,5	50	75,0	50,0	731
26	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	325,29	226,16	8,5	100	75,0	50,0	1444
27	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	325,29	226,16	8,5	150	75,0	50,0	1873
28	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	207,20	325,29	226,16	8,5	200	75,0	50,0	2716
29	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	136,32	226,16	8,29	50	75,0	50,0	976,9
30	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	136,32	226,16	8,29	100	75,0	50,0	2716
31	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	136,32	226,16	8,29	150	75,0	50,0	4133,2
32	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	136,32	226,16	8,29	200	75,0	50,0	5373,1
33	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	183,49	226,16	8,29	50	75,0	50,0	1143,2
34	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	183,49	226,16	8,29	100	75,0	50,0	3358,2
35	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	183,49	226,16	8,29	150	75,0	50,0	4884,7
36	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	65,38	183,49	226,16	8,29	200	75,0	50,0	6633,5
37	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	6,12	300	75,0	10,0	2593,9
38	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	6,12	300	75,0	30,0	2944,9
39	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	6,12	300	75,0	50,0	2466,3
40	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	6,12	300	75,0	70,0	3462,7
41	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	7,50	300	75,0	10,0	2825,5
42	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	7,50	300	75,0	30,0	3254,9
43	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	7,50	300	75,0	50,0	2776,1
44	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	7,50	300	75,0	70,0	3785,6
45	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,02	300	75,0	10,0	2686,6
46	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,02	300	75,0	30,0	2996,5
47	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,02	300	75,0	50,0	2552,2

48	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,02	300	75,0	70,0	3541,4
49	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	5,29	300	75,0	10,0	2212,5
50	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	5,29	300	75,0	30,0	2944,9
51	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	5,29	300	75,0	50,0	2507,5
52	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	5,29	300	75,0	70,0	3134,3
53	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	7,58	300	75,0	10,0	2220,6
54	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	7,58	300	75,0	30,0	2996,5
55	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	7,58	300	75,0	50,0	2782,5
56	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	7,58	300	75,0	70,0	3246,3
57	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,09	300	75,0	10,0	2126,9
58	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,09	300	75,0	30,0	2944,9
59	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,09	300	75,0	50,0	2734,5
60	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,09	300	75,0	70,0	3190,3
61	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	5,40	300	75,0	10,0	3541,4
62	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	5,40	300	75,0	30,0	2996,5
63	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	5,40	300	75,0	50,0	2835,8
64	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	5,40	300	75,0	70,0	3052,9
65	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	7,57	300	75,0	10,0	3663,5
66	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	7,57	300	75,0	30,0	3099,9
67	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	7,57	300	75,0	50,0	3099,9
68	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	7,57	300	75,0	70,0	3095,4
69	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,01	300	75,0	10,0	3541,4
70	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,01	300	75,0	30,0	2944,9
71	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,01	300	75,0	50,0	2893,2
72	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,01	300	75,0	70,0	3052,9
73	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	6,12	300	35,0	50,0	1611,9
74	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	6,12	300	75,0	50,0	2466,3
75,0	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	6,12	300	110,0	50,0	4477,6

76	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	7,50	300	35,0	50,0	1862,3
77	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	7,50	300	75,0	50,0	2776,1
78	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	7,50	300	110,0	50,0	4925,4
79	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,02	300	35,0	50,0	1618
80	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,02	300	75,0	50,0	2552,2
81	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	65,38	136,32	342,96	9,02	300	110,0	50,0	4626,9
82	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	5,29	300	35,0	50,0	1648,6
83	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	5,29	300	75,0	50,0	2507,5
84	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	5,29	300	110,0	50,0	4133,2
85	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	7,58	300	35,0	50,0	1905,6
86	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	7,58	300	75,0	50,0	2782,5
87	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	7,58	300	110,0	50,0	4383,3
88	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,09	300	35,0	50,0	1655,7
89	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,09	300	75,0	50,0	2734,5
90	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	112,41	183,32	342,96	9,09	300	110,0	50,0	4312,6
91	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	5,40	300	35,0	50,0	2636,8
92	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	5,40	300	75,0	50,0	2835,8
93	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	5,40	300	110,0	50,0	3277,6
94	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	7,57	300	35,0	50,0	2786,1
95	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	7,57	300	75,0	50,0	3099,9
96	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	7,57	300	110,0	50,0	3438,8
97	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,01	300	35,0	50,0	2636,8
98	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,01	300	75,0	50,0	2893,2
99	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	207,20	331,20	342,96	9,01	300	110,0	50,0	3331,3

Tabela P2. Prikaz parametara i rezultata eksperimentalnog rada izdvajanja teških metala iz vodenih rastvora i određivanje koeficijenta zadržavanja

R.b.	Ame	Ej1, kJ/mol	Ej2, kJ/mol	Ej3, kJ/mol	App, nm	Kpp, nm	Jpp, nm	Hpp, nm	Ep	Mme, g/mol	Mka, g/mol	cKA	cMe	pH	<i>p</i> , kPa	<i>cp</i>	R, %
	Ulaz1	Ulaz2	Ulaz3	Ulaz4	Ulaz5	Ulaz6	Ulaz7	Ulaz8	Ulaz9	Ulaz10	Ulaz11	Ulaz12	Ulaz13	Ulaz14	Ulaz15	Ulaz16	Izlaz
1	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	9,0	100	0,64	98,7
2	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	9,0	200	0,98	98
3	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	9,0	300	0,93	98,1
4	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	9,0	400	0,52	98,9
5	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	5,92	300	32,6	44,3
6	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	7,5	300	20,1	59,8
7	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	9,0	300	0,93	98,1
8	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	10,0	6,12	300	9	82
9	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	30,0	6,12	300	8,1	83,8
10	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	6,12	300	22,7	54,6
11	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	70,0	6,12	300	33,2	33,6
12	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	10,0	7,5	300	7	86
13	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	30,0	7,5	300	14,75	70,5
14	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	7,5	300	20,1	59,8
15	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	70,0	7,5	300	22	56
16	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	10,0	9,02	300	0,1	99,8
17	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	30,0	9,02	300	1,1	97,8
18	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	9,02	300	0,1	99,8
19	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	70,0	9,02	300	0,1	99,8
20	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	35,0	50,0	6,12	300	34,6	30,8
21	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	6,12	300	33,2	33,6
22	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	110,0	50,0	6,12	300	34,1	31,8
23	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	35,0	50,0	7,5	300	20,05	59,9
24	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	7,5	300	20,1	59,8

25	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	110,0	50,0	7,5	300	20,1	59,8
26	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	35,0	50,0	9,02	300	0,7	98,6
27	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	75,0	50,0	9,02	300	0,1	99,8
28	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	342,29	110,0	50,0	9,02	300	0,1	99,8
29	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	8,29	50	20,4	58,1
30	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	8,29	100	20,1	59,9
31	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	8,29	150	15,5	68,3
32	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	8,29	200	18,9	62,2
33	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	2,34	100	35,3	29,3
34	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	3,73	100	33,4	33,2
35	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	6,37	100	21,5	58,4
36	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	8,29	100	20,2	59,4
37	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	35,0	50,0	6,37	100	23,8	52,4
38	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	6,37	100	20,9	58,1
39	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	110,0	50,0	6,37	100	19,4	61,3
40	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	135,0	50,0	6,37	100	17,3	65,3
41	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	35,0	50,0	8,29	100	20,6	58,9
42	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	8,29	100	27,6	60
43	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	110,0	50,0	8,29	100	16,9	66,2
44	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	135,0	50,0	8,29	100	17,2	65,6
45	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	30,0	6,37	100	13,95	53,5
46	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	6,37	100	20,8	58,4
47	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	70,0	6,37	100	26,95	61,5
48	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	30,0	8,29	100	9,39	68,7
49	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	50,0	8,29	100	20,3	59,4
50	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	136,29	226,16	75,0	70,0	8,29	100	27,58	60,6
51	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	8,29	50	22,9	67,3
52	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	8,29	100	16,3	69,1
53	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	8,29	150	15,8	66,3
54	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	8,29	200	16,8	59,1

55	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	2,34	100	29,4	41,3
56	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	3,73	100	31,6	36,7
57	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	6,37	100	20,5	59,1
58	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	8,29	100	14,9	70,2
59	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	30,0	6,37	100	9,57	68,1
60	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	6,37	100	16,6	66,8
61	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	70,0	6,37	100	22,82	67,4
62	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	30,0	8,29	100	10,05	66,5
63	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	8,29	100	17,55	64,9
64	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	70,0	8,29	100	25,13	64,1
65	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	35,0	50,0	6,37	100	20,2	59,7
66	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	6,37	100	20,4	59,1
67	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	110,0	50,0	6,37	100	14,5	70,9
68	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	135,0	50,0	6,37	100	11,2	77,7
69	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	35,0	50,0	8,29	100	17,8	64,4
70	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	75,0	50,0	8,29	100	17,6	65
71	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	110,0	50,0	8,29	100	15,3	68,5
72	30	906,1	1733,3	3831,7	0,135	0,125	0,074	0,43	1,65	183,47	226,16	135,0	50,0	8,29	100	14,5	70,1
73	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	9,0	100	0,6	98,8
74	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	9,0	200	0,6	98,8
75,0	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	9,0	300	0,6	98,8
76	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	9,0	400	0,6	98,8
77	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	5,45	300	20,9	58,1
78	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	7,57	300	6,4	87,2
79	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	9,0	300	0,6	98,8
80	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	10,0	5,4	300	0,1	99,8
81	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	30,0	5,4	300	5,6	88,8
82	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	5,4	300	17,8	64,4
83	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	70,0	5,4	300	16	68
84	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	10,0	7,57	300	0,1	99,8

85	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	30,0	7,57	300	0,1	99,8
86	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	7,57	300	0,35	99,3
87	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	70,0	7,57	300	6,4	87,2
88	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	10,0	9,01	300	0,1	99,8
89	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	30,0	9,01	300	0,1	99,8
90	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	9,01	300	0,1	99,8
91	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	70,0	9,01	300	0,1	99,8
92	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	35,0	50,0	5,4	300	19,65	60,7
93	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	5,4	300	17,8	64,4
94	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	110,0	50,0	5,4	300	5,7	88,6
95	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	35,0	50,0	7,57	300	0,25	99,5
96	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	7,57	300	0,35	99,3
97	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	110,0	50,0	7,57	300	0,95	98,1
98	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	35,0	50,0	9,01	300	0,1	99,8
99	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	75,0	50,0	9,01	300	0,1	99,8
100	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	342,29	110,0	50,0	9,01	300	0,1	99,8
101	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	8,5	50	10,7	78,6
102	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	8,5	100	10,3	79,4
103	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	8,5	150	10	80
104	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	8,5	200	12,4	75,0,2
105	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	2,17	100	38,8	22,2
106	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	4,13	100	37,9	24,2
107	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	5,3	100	14,2	71,6
108	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	8,36	100	13,8	72,4
109	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	35,0	50,0	5,38	100	24,5	51
110	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	5,38	100	14,2	71,6
111	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	110,0	50,0	5,38	100	18,5	63
112	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	135,0	50,0	5,38	100	4,9	90,2
113	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	35,0	50,0	8,43	100	24,1	51,8
114	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	8,43	100	13,8	72,4



115	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	110,0	50,0	8,43	100	7,7	84,6
116	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	135,0	50,0	8,43	100	6,06	87,9
117	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	30,0	5,38	100	6,9	77
118	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	5,38	100	14,2	71,6
119	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	70,0	5,38	100	21,84	68,8
120	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	30,0	8,43	100	6,51	78,3
121	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	50,0	8,43	100	13,8	72,4
122	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	297,22	226,16	75,0	70,0	8,43	100	21,07	69,9
123	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	8,5	50	12,8	71
124	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	8,5	100	9,6	75,0
125	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	8,5	150	8,3	82,8
126	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	8,5	200	14,1	79,4
127	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	2,36	100	40,5	19
128	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	4,23	100	35,3	29,4
129	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	5,4	100	12,9	74,2
130	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	8,5	100	9,5	81
131	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	30,0	5,38	100	6,36	78,8
132	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	5,38	100	13	74
133	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	70,0	5,38	100	19,95	71,5
134	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	30,0	8,43	100	5,25	82,5
135	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	8,43	100	10,5	79
136	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	70,0	8,43	100	17,15	75,0,5
137	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	35,0	50,0	5,38	100	20,4	59,2
138	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	5,38	100	12,9	74,2
139	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	110,0	50,0	5,38	100	12,5	75,0
140	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	135,0	50,0	5,38	100	4,2	91,6
141	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	35,0	50,0	8,43	100	10,6	78,8
142	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	75,0	50,0	8,43	100	9,5	81
143	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	110,0	50,0	8,43	100	6,05	87,9
144	82	715,4	1450,0	3080,7	0,175,0	0,147	0,133	0,401	2,33	325,29	226,16	135,0	50,0	8,43	100	3,8	92,4

145	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	9,0	100	4,9	90,2
146	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	9,0	200	4,1	91,8
147	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	9,0	300	3,6	92,8
148	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	9,0	400	1,51	96,9
149	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	6,32	300	38,9	22,2
150	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	7,58	300	27	46
151	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	9,0	300	3,6	92,8
152	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	10,0	5,29	300	5,5	89
153	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	30,0	5,29	300	8,65	82,7
154	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	5,29	300	21,85	56,3
155	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	70,0	5,29	300	33,6	32,8
156	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	10,0	7,58	300	5,25	89,5
157	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	30,0	7,58	300	7,5	85
158	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	7,58	300	23,3	53,4
159	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	70,0	7,58	300	27	46
160	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	10,0	9,09	300	4,75	90,5
161	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	30,0	9,09	300	2,5	95
162	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	9,09	300	1,55	96,9
163	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	70,0	9,09	300	3,95	92,1
164	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	8,15	50	37,8	24,4
165	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	8,15	100	31,8	36,4
166	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	8,15	150	36,5	27
167	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	8,15	200	34,8	30,4
168	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	2,45	100	33,5	33
169	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	3,96	100	29,2	41,6
170	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	6,56	100	27,3	45,4
171	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	8,05	100	7,9	81,8
172	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	30,0	6,53	100	14,85	50,5
173	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	6,53	100	22,8	54,4
174	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	70,0	6,53	100	28,35	59,5

175,0	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	30,0	8,08	100	11,79	60,7
176	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	8,08	100	24,95	50,1
177	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	70,0	8,08	100	41,79	40,3
178	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	35,0	50,0	5,29	300	36,5	27
179	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	5,29	300	33,6	32,8
180	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	110,0	50,0	5,29	300	36,25	27,5
181	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	35,0	50,0	7,58	300	30,4	39,2
182	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	7,58	300	27	46
183	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	110,0	50,0	7,58	300	22,8	54,4
184	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	35,0	50,0	9,09	300	14,9	70,2
185	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	75,0	50,0	9,09	300	11,3	77,4
186	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	342,29	110,0	50,0	9,09	300	4,6	90,8
187	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	35,0	50,0	6,53	100	37,5	25
188	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	6,53	100	27,3	45,4
189	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	110,0	50,0	6,53	100	61,2	61,2
190	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	135,0	50,0	6,53	100	56,6	56,6
191	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	35,0	50,0	8,08	100	40,02	20
192	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	75,0	50,0	8,08	100	9,1	81,8
193	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	110,0	50,0	8,08	100	21,9	56,4
194	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	183,32	226,16	135,0	50,0	8,08	100	26,2	47,6
195	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	8,15	50	24,1	51,8
196	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	8,15	100	25	50,1
197	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	8,15	150	23,2	53,6
198	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	8,15	200	21,5	57
199	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	2,45	100	27,5	45
200	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	3,96	100	25,8	48,4
201	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	6,56	100	21,1	57,8
202	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	8,05	100	10,1	83,8
203	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	30,0	6,53	100	13,95	53,5
204	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	6,53	100	20,8	58,4

205	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	70,0	6,53	100	26,95	61,5
206	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	30,0	8,08	100	10,44	65,2
207	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	8,08	100	19,8	60,4
208	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	70,0	8,08	100	34,23	51,1
209	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	35,0	50,0	6,53	100	23	54
210	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	6,53	100	21,1	57,8
211	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	110,0	50,0	6,53	100	19,4	61,2
212	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	135,0	50,0	6,53	100	19	62
213	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	35,0	50,0	8,08	100	34,9	30,2
214	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	75,0	50,0	8,08	100	8,1	83,8
215	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	110,0	50,0	8,08	100	21,9	56,2
216	48	867,8	1631,4	3616,3	0,155	0,148	0,097	0,426	1,69	230,50	226,16	135,0	50,0	8,08	100	23,2	53,6

Tabela P3. Prikaz parametara i rezultata eksperimentalnog rada izdvajanja teških metala iz vodenih rastvora i određivanje koeficijenta zadržavanja u prisustvu aminokiseline/dipeptida/proteina

Redni broj	Metal	Kompleksirajući agens	Aminokiselina	$E_{j1}$ , kJ/mol	$M_{ME}$ , g/mol	$M_{KA}$ , g/mol	$M_{AK}$ , g/mol	$C_{ME}$	$C_{KA}$	$C_{AK}$	pH	$p$ , kPa	R, %
1	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	100,0	98,7
2	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	200,0	98,0
3	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	98,1
4	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	400,0	98,9
5	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	1,8	300,0	16,2
6	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	5,9	300,0	44,3
7	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,5	300,0	59,8
8	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	98,1
9	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	6,1	300,0	82,0
10	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	6,1	300,0	83,8
11	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	6,1	300,0	54,6
12	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	6,1	300,0	33,6
13	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	7,5	300,0	86,0
14	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	7,5	300,0	70,5
15	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,5	300,0	59,8
16	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	7,5	300,0	56,0
17	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
18	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	9,0	300,0	97,8
19	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
20	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
21	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	6,1	300,0	30,8
22	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	6,1	300,0	33,6

23	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	6,1	300,0	31,8
24	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	7,5	300,0	59,9
25	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,5	300,0	59,8
26	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	7,5	300,0	59,8
27	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	9,0	300,0	98,6
28	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
29	ZnCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	906,1	136,32	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	9,0	300,0	99,8
30	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	50,0	58,1
31	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	59,9
32	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	150,0	68,3
33	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	200,0	62,2
34	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	2,3	100,0	29,3
35	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	3,7	100,0	33,2
36	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,4	100,0	58,4
37	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	59,4
38	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	6,4	100,0	52,4
39	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,4	100,0	58,1
40	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	6,4	100,0	61,3
41	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	6,4	100,0	65,3
42	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	8,3	100,0	58,9
43	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	60,0
44	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	8,3	100,0	66,2
45	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	8,3	100,0	65,6
46	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	6,4	100,0	53,5
47	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,4	100,0	58,4
48	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	6,4	100,0	61,5

49	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	8,3	100,0	68,7
50	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	59,4
51	ZnCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	136,32	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	8,3	100,0	60,6
52	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	50,0	67,3
53	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	69,1
54	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	150,0	66,3
55	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	200,0	59,1
56	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	2,3	100,0	41,3
57	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	3,7	100,0	36,7
58	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,4	100,0	59,1
59	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	70,2
60	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	6,4	100,0	68,1
61	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,4	100,0	66,8
62	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	6,4	100,0	67,4
63	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	8,3	100,0	66,5
64	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	64,9
65	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	8,3	100,0	64,1
66	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	6,4	100,0	59,7
67	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,4	100,0	59,1
68	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	6,4	100,0	70,9
69	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	6,4	100,0	77,7
70	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	8,3	100,0	64,4
71	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,3	100,0	65,0
72	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	8,3	100,0	68,5
73	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	906,1	183,49	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	8,3	100,0	70,1
74	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	100,0	98,8

75,0	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	200,0	98,8
76	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	98,8
77	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	400,0	98,8
78	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	1,8	300,0	0,4
79	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	5,5	300,0	58,1
80	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,6	300,0	87,2
81	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	98,8
82	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	5,4	300,0	99,8
83	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	5,4	300,0	88,8
84	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	5,4	300,0	64,4
85	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	5,4	300,0	68,0
86	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	7,6	300,0	99,8
87	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	7,6	300,0	99,8
88	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,6	300,0	99,3
89	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	7,6	300,0	87,2
90	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
91	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
92	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
93	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
94	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	5,4	300,0	60,7
95	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	5,4	300,0	64,4
96	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	5,4	300,0	88,6
97	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	7,6	300,0	99,5
98	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,6	300,0	99,3
99	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	7,6	300,0	98,1
100	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	9,0	300,0	99,8



101	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	99,8
102	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DEAE	bez	715,4	331,20	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	9,0	300,0	99,8
103	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	50,0	78,6
104	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	100,0	79,4
105	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	150,0	80,0
106	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	200,0	75,0,2
107	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	2,2	100,0	22,2
108	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	4,1	100,0	24,2
109	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	5,3	100,0	71,6
110	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,4	100,0	72,4
111	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	5,4	100,0	51,0
112	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	5,4	100,0	71,6
113	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	5,4	100,0	63,0
114	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	5,4	100,0	90,2
115	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	8,4	100,0	51,8
116	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,4	100,0	72,4
117	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	8,4	100,0	84,6
118	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	8,4	100,0	87,9
119	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	5,4	100,0	77,0
120	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	5,4	100,0	71,6
121	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	5,4	100,0	68,8
122	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	8,4	100,0	78,3
123	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,4	100,0	72,4
124	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	331,20	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	8,4	100,0	69,9
125	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	50,0	71,0
126	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	100,0	75,0

127	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	150,0	82,8
128	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	200,0	79,4
129	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	2,4	100,0	19,0
130	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	4,2	100,0	29,4
131	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	5,4	100,0	74,2
132	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,5	100,0	81,0
133	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	5,4	100,0	78,8
134	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	5,4	100,0	74,0
135	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	5,4	100,0	71,5
136	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	8,4	100,0	82,5
137	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,4	100,0	79,0
138	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	8,4	100,0	75,0,5
139	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	5,4	100,0	59,2
140	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	5,4	100,0	74,2
141	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	5,4	100,0	75,0
142	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	5,4	100,0	91,6
143	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	8,4	100,0	78,8
144	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,4	100,0	81,0
145	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	8,4	100,0	87,9
146	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	715,4	325,29	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	8,4	100,0	92,4
147	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	100,0	90,2
148	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	200,0	91,8
149	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	92,8
150	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	400,0	96,9
151	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	1,8	300,0	0,2
152	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	6,3	300,0	22,2

153	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,6	300,0	46,0
154	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,0	300,0	92,8
155	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	5,3	300,0	89,0
156	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	5,3	300,0	82,7
157	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	5,3	300,0	56,3
158	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	5,3	300,0	32,8
159	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	7,6	300,0	89,5
160	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	7,6	300,0	85,0
161	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,6	300,0	53,4
162	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	7,6	300,0	46,0
163	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	10,0	75,0	0,0	9,1	300,0	90,5
164	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	30,0	75,0	0,0	9,1	300,0	95,0
165	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,1	300,0	96,9
166	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	70,0	75,0	0,0	9,1	300,0	92,1
167	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	50,0	24,4
168	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	100,0	36,4
169	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	150,0	27,0
170	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	200,0	30,4
171	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	2,5	100,0	33,0
172	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	4,0	100,0	41,6
173	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,6	100,0	45,4
174	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,1	100,0	81,8
175,0	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	6,5	100,0	50,5
176	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,5	100,0	54,4
177	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	6,5	100,0	59,5
178	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	8,1	100,0	60,7

179	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,1	100,0	50,1
180	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	8,1	100,0	40,3
181	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	5,3	300,0	27,0
182	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	5,3	300,0	32,8
183	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	5,3	300,0	27,5
184	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	7,6	300,0	39,2
185	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	7,6	300,0	46,0
186	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	7,6	300,0	54,4
187	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	35,0	0,0	9,1	300,0	70,2
188	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	75,0	0,0	9,1	300,0	77,4
189	CdCl <sub>2</sub>	DEAE	bez	867,8	183,32	342,3	0,0	50,0	110,0	0,0	9,1	300,0	90,8
190	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	6,5	100,0	25,0
191	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,5	100,0	45,4
192	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	6,5	100,0	61,2
193	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	6,5	100,0	56,6
194	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	8,1	100,0	20,0
195	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,1	100,0	81,8
196	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	8,1	100,0	56,4
197	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	183,32	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	8,1	100,0	47,6
198	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	50,0	51,8
199	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	100,0	50,1
200	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	150,0	53,6
201	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,2	200,0	57,0
202	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	2,5	100,0	45,0
203	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	4,0	100,0	48,4
204	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,6	100,0	57,8

205	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,1	100,0	83,8
206	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	6,5	100,0	53,5
207	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,5	100,0	58,4
208	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	6,5	100,0	61,5
209	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	30,0	75,0	0,0	8,1	100,0	65,2
210	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,1	100,0	60,4
211	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	70,0	75,0	0,0	8,1	100,0	51,1
212	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	6,5	100,0	54,0
213	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	6,5	100,0	57,8
214	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	6,5	100,0	61,2
215	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	6,5	100,0	62,0
216	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	35,0	0,0	8,1	100,0	30,2
217	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	75,0	0,0	8,1	100,0	83,8
218	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	110,0	0,0	8,1	100,0	56,2
219	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	NaKMC	bez	867,8	230,50	226,2	0,0	50,0	135,0	0,0	8,1	100,0	53,6
220	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	0,0	66430,3	47,5	0,0	0,1	3,3	50,0	22,1
221	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	0,0	66430,3	47,5	0,0	0,1	6,8	50,0	43,0
222	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	0,0	66430,3	47,5	0,0	0,1	9,5	50,0	24,0
223	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	0,0	240,3	47,5	0,0	0,1	3,1	50,0	3,4
224	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	0,0	240,3	47,5	0,0	0,1	6,6	50,0	22,1
225	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	0,0	240,3	47,5	0,0	0,1	8,4	50,0	35,4
226	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	0,0	204,2	47,5	0,0	0,1	2,4	50,0	31,6
227	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	0,0	204,2	47,5	0,0	0,1	6,2	50,0	39,2
228	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	0,0	204,2	47,5	0,0	0,1	8,0	50,0	39,2
229	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	226,2	66430,3	41,3	66,0	0,1	3,3	50,0	43,9
230	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	226,2	66430,3	41,3	66,0	0,1	6,8	50,0	57,1

231	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	226,2	66430,3	41,3	66,0	0,1	9,5	50,0	51,3
232	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	226,2	66430,3	46,9	18,7	0,1	8,4	50,0	10,5
233	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	226,2	66430,3	45,9	18,3	0,1	8,4	50,0	51,3
234	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	226,2	66430,3	43,9	17,5	0,2	8,4	50,0	49,2
235	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	867,8	183,32	226,2	66430,3	40,3	16,1	0,4	8,4	50,0	62,5
236	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Bez	867,8	183,32	226,2	0,0	41,3	66,0	0,1	2,6	50,0	22,4
237	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Bez	867,8	183,32	226,2	0,0	41,3	66,0	0,1	7,4	50,0	41,4
238	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Bez	867,8	183,32	226,2	0,0	41,3	66,0	0,1	8,2	50,0	62,1
239	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	41,7	66,7	0,3	3,0	50,0	49,5
240	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	41,7	66,7	0,3	5,0	50,0	53,2
241	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	41,7	66,7	0,3	8,0	50,0	56,2
242	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	42,4	67,8	0,2	5,0	50,0	28,8
243	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	40,3	64,5	0,6	5,0	50,0	81,3
244	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	42,4	67,8	0,2	8,0	50,0	17,0
245	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	40,3	64,5	0,6	8,0	50,0	39,8
246	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	44,6	35,7	0,4	5,0	500	41,8
247	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	39,1	93,8	0,3	5,0	50,0	55,2
248	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	33,3	133,3	0,7	5,0	50,0	72,0
249	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	867,8	183,32	226,2	121,2	45,5	36,4	0,2	5,0	50,0	76,0
250	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	226,2	240,3	41,3	66,0	0,1	3,1	50,0	43,9
251	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	226,2	240,3	41,3	66,0	0,1	6,6	50,0	63,7
252	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	226,2	240,3	41,3	66,0	0,1	8,4	50,0	67,0
253	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	226,2	240,3	46,9	18,7	0,1	8,4	50,0	48,5
254	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	226,2	240,3	45,9	18,3	0,1	8,4	50,0	67,0
255	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	226,2	240,3	43,9	17,5	0,2	8,4	50,0	84,9
256	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	867,8	183,32	226,2	240,3	40,3	16,1	0,4	8,4	50,0	67,7

257	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	41,7	66,7	0,3	3,0	50,0	50,6
258	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	41,7	66,7	0,3	5,0	50,0	51,8
259	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	41,7	66,7	0,3	8,0	50,0	55,9
260	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	42,4	67,8	0,2	5,0	50,0	33,9
261	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	40,3	64,5	0,6	5,0	50,0	59,6
262	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	42,4	67,8	0,2	8,0	50,0	29,6
263	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	40,3	64,5	0,6	8,0	50,0	70,0
264	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	44,6	35,7	0,4	5,0	50,0	39,4
265	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	39,1	93,8	0,3	5,0	50,0	53,8
266	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	33,3	133,3	0,7	5,0	50,0	44,8
267	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	867,8	183,32	226,2	132,1	45,5	36,4	0,2	5,0	50,0	55,7
268	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	41,7	66,7	0,3	3,0	50,0	36,4
269	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	41,7	66,7	0,3	5,0	50,0	48,2
270	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	41,7	66,7	0,3	8,0	50,0	52,2
271	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	42,4	67,8	0,2	5,0	50,0	28,8
272	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	40,3	64,5	0,6	5,0	50,0	53,2
273	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	42,4	67,8	0,2	8,0	50,0	32,0
274	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	40,3	64,5	0,6	8,0	50,0	36,3
275,0	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	44,6	35,7	0,4	5,0	50,0	18,6
276	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	39,1	93,8	0,3	5,0	50,0	57,9
277	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	33,3	133,3	0,7	5,0	50,0	53,8
278	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	867,8	183,32	226,2	155,2	45,5	36,4	0,2	5,0	50,0	56,4
279	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	226,2	204,2	41,3	66,0	0,1	2,4	50,0	40,6
280	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	226,2	204,2	41,3	66,0	0,1	6,2	50,0	44,7
281	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	226,2	204,2	41,3	66,0	0,1	8,0	50,0	67,0
282	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	226,2	204,2	46,9	18,7	0,1	8,0	50,0	67,9

283	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	226,2	204,2	45,9	18,3	0,1	8,0	50,0	67,0
284	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	226,2	204,2	43,9	17,5	0,2	8,0	50,0	72,2
285	CdCl <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	867,8	183,32	226,2	204,2	40,3	16,1	0,4	8,0	50,0	68,0
286	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	0,0	66430,3	47,5	0,0	0,1	3,3	50,0	1,5
287	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	0,0	66430,3	47,5	0,0	0,1	6,8	50,0	46,8
288	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	0,0	66430,3	47,5	0,0	0,1	9,1	50,0	97,3
289	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	0,0	240,3	47,5	0,0	0,1	2,9	50,0	0,5
290	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	0,0	240,3	47,5	0,0	0,1	6,3	50,0	22,1
291	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	0,0	240,3	47,5	0,0	0,1	8,8	50,0	77,2
292	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	0,0	204,2	47,5	0,0	0,1	2,6	50,0	4,2
293	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	0,0	204,2	47,5	0,0	0,1	5,7	50,0	27,8
294	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	0,0	204,2	47,5	0,0	0,1	8,0	50,0	98,3
295	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	226,2	66430,3	41,3	66,0	0,1	3,3	50,0	23,3
296	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	226,2	66430,3	41,3	66,0	0,1	6,8	50,0	82,2
297	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	226,2	66430,3	41,3	66,0	0,1	9,1	50,0	85,5
298	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	226,2	66430,3	46,9	18,7	0,1	9,1	50,0	88,2
299	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	226,2	66430,3	45,9	18,3	0,1	9,1	50,0	85,5
300	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	226,2	66430,3	43,9	17,5	0,2	9,1	50,0	88,6
301	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Albumin	715,4	331,20	226,2	66430,3	40,3	16,1	0,4	9,1	50,0	97,7
302	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Bez	715,4	331,20	226,2	0,0	41,3	66,0	0,1	2,8	50,0	31,5
303	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Bez	715,4	331,20	226,2	0,0	41,3	66,0	0,1	5,8	50,0	79,3
304	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Bez	715,4	331,20	226,2	0,0	41,3	66,0	0,1	8,3	50,0	97,6
305	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	41,7	66,7	0,3	3,0	50,0	40,0
306	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	41,7	66,7	0,3	8,0	50,0	64,0
307	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	42,4	67,8	0,2	5,0	50,0	58,0
308	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	40,3	64,5	0,6	5,0	50,0	40,0



309	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	42,4	67,8	0,2	8,0	50,0	52,0
310	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	40,3	64,5	0,6	8,0	50,0	48,0
311	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	44,6	35,7	0,4	5,0	50,0	35,2
312	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	39,1	93,8	0,3	5,0	50,0	54,0
313	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	44,6	35,7	0,4	8,0	50,0	68,0
314	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	39,1	93,8	0,3	8,0	50,0	72,0
315	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	33,3	133,3	0,7	5,0	50,0	22,4
316	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistein	715,4	331,20	226,2	121,2	45,5	36,4	0,2	5,0	50,0	52,0
317	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	226,2	240,3	41,3	66,0	0,1	2,9	50,0	5,6
318	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	226,2	240,3	41,3	66,0	0,1	6,3	50,0	88,4
319	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	226,2	240,3	41,3	66,0	0,1	8,8	50,0	99,4
320	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	226,2	240,3	46,9	18,7	0,1	8,8	50,0	84,0
321	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	226,2	240,3	45,9	18,3	0,1	8,8	50,0	99,4
322	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	226,2	240,3	43,9	17,5	0,2	8,8	50,0	94,4
323	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Cistin	715,4	331,20	226,2	240,3	40,3	16,1	0,4	8,8	50,0	97,1
324	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	41,7	66,7	0,3	3,0	50,0	3,2
325	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	41,7	66,7	0,3	5,0	50,0	84,0
326	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	41,7	66,7	0,3	8,0	50,0	94,6
327	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	42,4	67,8	0,2	5,0	50,0	87,2
328	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	40,3	64,5	0,6	5,0	50,0	91,3
329	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	42,4	67,8	0,2	8,0	50,0	89,4
330	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	40,3	64,5	0,6	8,0	50,0	94,0
331	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	44,6	35,7	0,4	5,0	50,0	73,6
332	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	39,1	93,8	0,3	5,0	50,0	88,3
333	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	44,6	35,7	0,4	8,0	50,0	97,2
334	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	39,1	93,8	0,3	8,0	50,0	86,5

335	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	33,3	133,3	0,7	5,0	50,0	85,0
336	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Glicil-glicin	715,4	331,20	226,2	132,1	45,5	36,4	0,2	5,0	50,0	80,0
337	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	41,7	66,7	0,3	3,0	50,0	50,0
338	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	41,7	66,7	0,3	5,0	50,0	74,0
339	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	41,7	66,7	0,3	8,0	50,0	92,0
340	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	42,4	67,8	0,2	5,0	50,0	88,3
341	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	40,3	64,5	0,6	5,0	50,0	85,2
342	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	42,4	67,8	0,2	8,0	50,0	90,3
343	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	40,3	64,5	0,6	8,0	50,0	82,3
344	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	44,6	35,7	0,4	5,0	50,0	70,0
345	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	39,1	93,8	0,3	5,0	50,0	86,6
346	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	44,6	35,7	0,4	8,0	50,0	77,0
347	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	39,1	93,8	0,3	8,0	50,0	86,4
348	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	33,3	133,3	0,7	5,0	50,0	74,1
349	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Histidin	715,4	331,20	226,2	155,2	45,5	36,4	0,2	5,0	50,0	80,9
350	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	226,2	204,2	41,3	66,0	0,1	2,6	50,0	26,6
351	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	226,2	204,2	41,3	66,0	0,1	5,7	50,0	87,3
352	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	226,2	204,2	41,3	66,0	0,1	8,0	50,0	98,0
353	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	226,2	204,2	46,9	18,7	0,1	8,0	50,0	97,8
354	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	226,2	204,2	45,9	18,3	0,1	8,0	50,0	98,0
355	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	226,2	204,2	43,9	17,5	0,2	8,0	50,0	99,2
356	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaKMC	Triptofan	715,4	331,20	226,2	204,2	40,3	16,1	0,4	8,0	50,0	97,8

## Biografija

Zoran Ž. Sekulić, rođen je 2.7.1982. u Pakracu, Republika Hrvatska. Srednju hemijsku i prehrambenu školu završio je u Beogradu. Upisao je Tehnološko-metalurški fakultet 2000. godine, smer Neorganska hemijska tehnologija (kontrola kvaliteta). Diplomirao je 2009. godine kod prof. dr Slavice Stevanović na Katedri za analitičku hemiju sa radom „Primena poliakrilnih membrana za uklanjanje jona cinka kombinovanom kompleksirajuće – mikrofiltracionom metodom“.

Doktorske studije upisao je u oktobru 2012. godine, studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine. Položio je sve ispite predviđene planom doktorskih studija i odbranio završni ispit pod nazivom „Razvoj modela za predviđanje emisije kiselih oksida u vazduhu primenom veštačkih neuronskih mreža“ ocenom 10.

Zaposlen je u Gradskom zavodu za javno zdravlje, Beograd, kao zdravstveni saradnik u ekotoksikološkoj laboratoriji i pored toga kao zamenik rukovodioca za sisteme kvaliteta (9001/14001/17025) i imenovano lice za upravljanje otpadima. Pored stručnih poslova Zoran Sekulić se bavi naučno-istraživačkim radom u okviru Zavoda. Govori, čita i piše engleski jezik. Posедуje napredno znanje programskih paketa Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint, SharePoint), administracija i mrežni inženjering, Photoshop i Origin.

Oženjen, otac Filipa i Lane.

## Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Zoran Sekulić

Broj indeksa: 4027/2012

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

PREDVIĐANJE SEPARACIONIH KARAKTERISTIKA KOMPLEKSIRAJUĆE-  
MIKROFILTRACIONOG PROCESA PRIMENOM VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA

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

Potpis autora

U Beogradu, 28.05.2021.



## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Zoran Sekulić

Broj indeksa: 4027/2012

Studijski program: Inženjerstvo zaštite životne sredine

Naslov rada: Predviđanje separacionih karakteristika kompleksirajuće-mikrofiltracionog procesa primenom veštačkih neuronskih mreža

Mentor : Dr Katarina Trivunac, docent, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

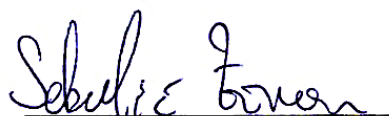
Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

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

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

**Potpis autora**

U Beogradu, 28.05.2021.



## Izjava o korišćenju

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

PREDVIĐANJE SEPARACIONIH KARAKTERISTIKA KOMPLEKSIRAJUĆE-  
MIKROFILTRACIONOG PROCESA PRIMENOM VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA

koja je moje autorsko delo.

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

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

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo - nekomercijalno (CC BY-NC)
- 3. Autorstvo - nekomercijalno - bez prerada (CC BY-NC-ND)**
4. Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo - bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

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

**Potpis autora**

U Beogradu, 28.05.2021.



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

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налазе у извештају из програма и Гхентицате којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Предвиђање сепарационих карактеристика комплексирајуће–микрофилтрационог процеса применом вештачких неуронских мрежа”, аутора Зорана Секулића, констатујем да утврђено подударање текста износи 9 %. Овај степен подударности последица је општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

30.06.2021. године

Ментор



Др Катарина Тривунац, доцент

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет