

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Katarina M. Antić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
POLIMERNIH HIDROGELOVA NA BAZI
AKRILATA ZA UKLANJANJE TEŠKIH
METALA IZ VODENIH RASTVORA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Katarina M. Antić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF ACRYLATE BASED POLYMERIC
HYDROGELS FOR HEAVY METAL
REMOVAL FROM AQUEOUS
SOLUTIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

MENTOR:

Dr Simonida Lj. Tomić, vanredni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Dušan Antonović, redovni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Dr Antonije Onjia, naučni savetnik
Instituta za nuklearne nauke Vinča
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Ovim putem želim da se zahvalim svima koji su doprineli i na bilo koji način pomogli u izradi ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru, prof. dr Simonidi Tomić na nesebično pruženoj pomoći i svim savetima tokom izrade ove doktorske disertacije.

Najlepše hvala profesorki Jovanki Filipović na podeljenom znanju, stručnoj pomoći kao i na sadržajnim sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze.

Zahvaljujem se takođe članovima komisije, dr Dušanu Antonoviću i dr Antoniju Onjii koji su svojim korisnim sugestijama dali značajan doprinos konačnoj formi ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se svim kolegama sa Katedre za organsku hemijsku tehnologiju koji su svojim sugestijama, interesovanjem, podstrekom i na bilo koji drugi način pomogli u izradi ovog rada.

Toniju i zaposlenima u Anahemu se zahvaljujem na pomoći i savetima u delu koji se tiče sorpcije jona metala, kao i na ICP-OES merenjima. Dr. Bojanu Jokiću veliko hvala za pripremu uzoraka i snimcima na SEM mikroskopu. Zahvaljujem se dipl. inž. tehnol. Saši Trifunoviću na DSC analizi uzoraka. Dr. Dani Vasiljević-Radović se zahvaljujem na AFM snimcima uzoraka.

Ova doktorska disertacija je realizovana u okviru naučno-istraživačkog projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Dinamika nelinearnih fizičkohemijskih i biohemijskih sistema sa modeliranjem i predviđanjem njihovih ponašanja pod neravnotežnim uslovima“ (OI 172015) i na tome neizmernu zahvalnost dugujem rukovodiocu projekta, prof. dr Ljiljani Kolar Anić.

*Konačno, najveću zahvalnost dugujem onima koji su uvek bili uz mene, pružajući ljubav, razumevanje i podstrek – **mojim prijateljima i porodici.***

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH HIDROGELOVA NA BAZI AKRILATA ZA UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA

IZVOD

U prvom delu ovog rada su polimerizacijom preko slobodnih radikala sintetisani hidrogelovi na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline (P(HEA/IK)). Tokom sinteze hidrogelova varirani su udeli itakonske kiseline (2,0, 5,0, 7,0 i 10,0 mol % IK) kako bi se ispitaio uticaj sastava hidrogela na efikasnost sorpcije teških metala. Karakterizacija dobijenih uzoraka je izvedena ispitivanjem kinetike bubrenja u puferima različitih pH vrednosti kao i bubrenjem u destilovanoj vodi, primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), dinamičko-mehaničke analize (DMA), mikroskopije atomskih sila (AFM) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

U drugom delu ovog rada ispitana je mogućnost uklanjanja jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora pomoću P(HEA/IK) hidrogelova. Ispitan je uticaj pH sredine, mase sorbenta, uticaj soli, temperature i početne koncentracije metala na stepen uklanjanja. Ispitano je pet modela adsorpcionih izoterma (Langmuir-ov, Freundlich-ov, Redlich-Peterson-ov, Temkin-ov i Dubinin-Raduškevič-ev), a kinetika sorpcije metala je analizirana preko dva najčešće upotrebljavana modela (Lagergren-ovog kinetičkog modela pseudo-prvog reda i Ho-ovog kinetičkog modela pseudo-drugog reda). Obzirom da se u otpadnim vodama vrlo često može naći veći broj metala, ispitan je i uticaj konkurentnih jona na proces sorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Na kraju je ispitana mogućnost desorpcije metala sa sorbenata odgovarajućim desorpcionim sredstvima i ispitana mogućnost ponovne upotrebe hidrogelova kao sorbenata.

Rezultati pokazuju da su P(HEA/IK) hidrogelovi pogodni kao sorbenti za uklanjanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora, pre svega zbog dobrog kapaciteta sorpcije, mogućnosti ponovne upotrebe i dobrih mehaničkih svojstava, što je veoma važno za praktičnu primenu.

Ključne reči: hidrogelovi, 2-hidroksietil akrilat, itakonska kiselina, sorpcija teških metala, ponovna upotreba

Naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK broj: 678.744:546.7:621.78.063

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ACRYLATE BASED POLYMERIC HYDROGELS FOR HEAVY METAL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

In the first part of this work hydrogels based on 2-hydroxyethyl acrylate and itaconic acid P(HEA/IA) were prepared by free radical cross-linking copolymerization. In order to investigate the influence of the hydrogel composition on heavy metal sorption efficiency, series of the hydrogels with different amount of the itaconic acid were prepared (2.0, 5.0, 7.0 i 10.0 mol %). The swelling kinetics was carried out in buffers of different pHs and in distilled water. Further, the samples were characterised by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic-mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and differential scanning calorimetry (DSC).

In the second part of this work, the P(HEA/IA) hydrogels were investigated as potential sorbents for removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ions from aqueous solution. In order to evaluate sorption behavior of samples various factors affecting the uptake of heavy metal ions behavior, such as: contact time, temperature, pH, ionic strength, sorbent weight, competitive ions and initial concentration of the metal ions were investigated. Five adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin i Dubinin-Raduskevich) and two kinetic models were studied (Lagergren pseudo-first order and pseudo-second order kinetics). The sorption process in multicomponent heavy metal ion system was also investigated, since the natural and industrial effluents rarely contain a single heavy metal ion, and some of the ions in the effluent may reduce the sorption of others or may be co-adsorbed along with other ions. At the end, desorption and the potential reusability of P(HEA/IA) hydrogels was examined.

All results indicate that the P(HEA/IA) hydrogels could be used as promising sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ions from aqueous solution due to their high sorption capacity, good mechanical properties and possibility of reuse.

Keywords: hydrogel, 2-hydroxyethyl acrylate, itaconic acid, heavy metal ion sorption, reusability

Scientific field: Environmental engineering

UDC number: 678.744:546.7:621.78.063

SKRAĆENICE

AFM – Mikroskopija atomskih sila

DMA – Dinamičko-mehanička analiza

DSC – Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

EGDMA – Etilen glikol dimetakrilat

FTIR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

HEA – 2-hidroksietil akrilat

ICP-OES – Optička emisiona spektroskopija sa induktivno kuplovanom plazmom

IK – Itakonska kiselina

IPN – Interpenetrirajuća polimerna mreža

KPS – Kalijum persulfat

KBr – Kalijum bromide

LCST – Donja kritična temperatura rastvora

NaOH – Natrijum hidroksid

P(HEA/IK) – Poli(2-hidroksietil akrilat/itakonska kiselina)

PHEMA – Poli(2-hidroksietil metakrilat)

pK_a – Konstanta disocijacije kiseline

pK_b – Konstanta disocijacije baze

SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija

semi-IPN – Semi-interpenetrirajuća polimerna mreža

TEMED – *N,N,N',N'*-tetrametiletilen diamin

UCST – Gornja kritična temperatura rastvora

VPTT – Temperatura na kojoj dolazi do promene zapremine hidrogela (eng. Volume Phase Transition Temperature)

SADRŽAJ

IZVOD

ABSTRACT

SKRAĆENICE

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Otpadne vode	4
2.1.1. Teški metali u vodama	8
2.1.2. Fizičko-hemijske osobine i toksičnost olova, kadmijuma i nikla	9
2.1.3. Konvencionalne metode za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora....	12
2.2. Sorpcija	16
2.2.1. Adsorpcione izoterme	18
2.2.2. Kinetika sorpcije	24
2.2.3. Termodinamika sorpcije.....	27
2.2.4. Sorpcija metala iz otpadnih voda	28
2.3. Hidrogelovi	31
2.3.1. Klasifikacija hidrogelova	33
2.3.2. Struktura mreže	37
2.3.3. Bubrenje hidrogelova	39
2.3.4. Primena hidrogelova za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda	40
3. EKSPERIMENTALNI DEO	43
3.1. Dobijanje hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline.....	43
3.1.1. Reaktanti.....	43
3.1.2. Sinteza hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline	46
3.1.3. Karakterizacija hidrogelova	47
3.2. Sorpcija jona olova, kadmijuma i nikla iz vodenih rastvora.....	49
3.2.1. Karakterizacija hidrogelova nakon sorpcije jona olova, kadmijuma i nikla iz vodenih rastvora	50
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	55
4.1. Sinteza i karakterizacija hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline	55

4.1.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	56
4.1.2. Analiza morfologije (SEM).....	56
4.1.3. Mehanička svojstva (DMA).....	58
4.1.4. Termička analiza (DSC).....	59
4.1.5. Bubljenje hidrogelova	60
4.2. Uklanjanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora.....	67
4.2.1. Karakterizacija hidrogelova nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}	68
4.2.2. Uticaj eksperimentalnih uslova	73
5. ZAKLJUČAK.....	93
6. LITERATURA	95
7. BIOGRAFIJA KANDIDATA.....	110
8. IZJAVA O AUTORSTVU	111
9. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE VERZIJE I ELEKTRONSKE VERZIJE	112
10. IZJAVA O KORIŠĆENJU	112

1. UVOD

U savremenim uslovima urbanog načina života, industrijalizacije, demografske eksplozije, moderne poljoprivrede i poljoprivredne tehnologije dolazi do korišćenja sve većih količina vode. Ispuštanje otpadnih voda koje sadrže teške metale, čak i u veoma niskim koncentracijama, rezultiralo je brojnim problemima u životnoj sredini. Za razliku od mnogih organskih štetnih materija, joni teških metala nisu biorazgradivi i ne mogu se eliminisati iz životne sredine hemijskom i biološkom transformacijom. Teški metali lako putuju kroz lanac ishrane i mogu da se nagomilavaju dugi niz godina u najvišim karikama ovog lanca. Na ovaj način mogu da dovedu do ozbiljnih zdravstvenih problema kod viših organizama, uključujući i čoveka. Zbog svega ovoga se teški metali ubrajaju u veoma opasne zagađivače životne sredine, ali i pored toga oni predstavljaju značajnu sirovinu za brojne industrijske grane.

Postoji veliki broj različitih postupaka za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, počev od tradicionalnih tehnika poput: procesa oksido-redukcije, koagulacije i flotacije i efikasnih, ali i veoma skupih postupaka, kao što su: jonska izmena, reverzna osmoza, elektro-dijaliza, membranska filtracija, elektroliza, itd. Među njima, sorpcija je jedan od najefikasnijih metoda za uklanjanje teških metala, pre svega zbog visoke efikasnosti, ekonomičnosti, lake upotrebe i ne stvaranja sekundarnog zagađenja.

Hidrogelovi su hidrofilne polimerne mreže koje imaju sposobnost da apsorbuju veliku količinu vodenih rastvora ili fizioloških fluida pri čemu u njima bubre ali se ne rastvaraju, i pri tome zadržavaju svoje dimenzionalne i strukturne stabilnosti. Poslednjih godina hidrogelovi su privukli mnogo pažnje, jer u poređenju sa konvencionalnim čvrstim sorbentima imaju brojne prednosti kao što su biokompatibilnost, biorazgradivost, sposobnost uključivanja različitih funkcionalnih grupa u polimerne mreže, jednostavni su za primenu i mogu se više puta koristiti. Posebnu grupu čine „inteligentni“ hidrogelovi osetljivi na spoljne uticaje, među kojima su veoma interesantni pH osetljivi hidrogelovi. Oni poseduju jonske grupe koje drastično povećavaju stepen bubrenja polimerne mreže pri određenoj pH vrednosti vodenog rastvora i na taj način se jako poveća njihova moć sorpcije metala iz vode. Zahvaljujući

ovom svojstvu pH osetljivi hidrogelovi su veoma proučavani kao sorbenti za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija novih sorpcionih materijala, hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata koji bi se koristili za uklanjanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz otpadnih i prirodnih voda. Svojstva hidrogelova pre i posle sorpcije su ispitana pomoću Furijeovih transformacija infracrvene spektroskopije (FTIR), dinamičko-mehaničke analize (DMA), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), mikroskopije atomskih sila (AFM) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

Pregled literature je pokazao da do sada nisu vršena sistematska ispitivanja i primena ove vrste materijala za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora.

Teorijski deo

2.1. Otpadne vode

2.2. Sorpcija

2.3. Hidrogelovi

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Otpadne vode

Razvoj civilizacije uslovio je sve veće korišćenje vodenih resursa, ali i njihovo sve jače zagađivanje preko ispuštanja neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih otpadnih voda nastalih u industrijskim procesima, poljoprivredi kao i komunalnih otpadnih voda [1, 2]. Zagađenje vode predstavlja svaka fizička, hemijska ili biološka promena u kvalitetu vode koja ima negativan uticaj na organizme koji tu vodu konzumiraju ili žive u njoj [3].

Otpadnim vodama se nazivaju sve one vode koje izlaze iz industrijskih postrojenja, komunalnih postrojenja, rudnika i koje u sebi nose rastvorene ili suspendovane zagađujuće materije, koji mogu da zagađe površinske ili podzemne vodne resurse [4]. Zagađujuće materije u otpadnim vodama mogu biti: suspendovane čestice, joni metala - katjoni (Pb^{2+} , Pb^{4+} , Cd^{2+} , $\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}$, Be^{2+} , $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, Ag^+ , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), joni metala - anjoni (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , PtCl_4^{2-} , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_4^-$), joni nemetala – anjoni (NO_3^- , NO_2^- , CN^- , SCN^- , PeO_4^{3-}), organska jedinjenja, mikroorganizmi, itd [5].

Izvori zagađenja voda su mnogobrojni i mogu se podeliti na dve velike grupe: koncentrisane i rasute [6]. Koncentrisani izvori zagađenja najčešće su urbane sredine (komunalne otpadne vode i industrijske otpadne vode), razne industrije (hemijaska i petrohemijska, tekstilna, metalna, industrija boje i lakova itd.), energetska postrojenja (termoelektrane, hidroelektrane, nuklearne elektrane, toplane, prerađivači nafte, uglja itd.) [7]. Zagađenja koja potiču iz poljoprivrede mogu biti koncentrisana, ako se sakupljaju i ispuštaju na jednom mestu, međutim, više su prisutna rasuta zagađenja koja potiču od hemizacije zemljišta pesticidima i mineralnim đubrivima, koja se rastvaraju i putem površinske ili podzemne vode ulivaju u vodotokove i druge vodene ekosisteme [7].



Slika 2.1. Koncentrisani i rasuti izvori zagađenja voda.

Prema načinu i mestu nastanka otpadne vode se dele na [5]:

- Komunalne,
- Industrijske,
- Poljoprivredne,
- Otpadne vode iz rudnika
- Radioaktivne.

Komunalne otpadne vode su vode koje su korišćene u domaćinstvima. Ova vrsta otpadnih voda zagađena je humanim otpadom, otpadom od pripreme obroka, pranja rublja i higijenskog održavanja stambenog prostora. Najveći broj prisutnih zagađujućih supstanci je organskog porekla. Ove vode sadrže supstance u vidu pravih rastvora, koloidne rastvore, suspendovane i plivajuće materije. Komunalne otpadne vode su po sastavu vrlo slične i mogu biti veoma opasne po životnu sredinu pre svega zbog prisustva patogenih mikroorganizama. Količina komunalnih otpadnih voda zavisi od veličine naselja (broja stanovnika) i potrošnje vode po glavi stanovnika [5, 8].

Industrijske otpadne vode se vrlo razlikuju po svojim karakteristikama što je posledica njihovog porekla, tj. vrste prisutnog zagađenja. Industrijske otpadne vode su znatno zagađenije od komunalnih otpadnih voda i stepen njihovog zagađenja može biti čak i nekoliko stotina puta veći od komunalnih otpadnih voda, što zavisi od tipa

industrije i količine otpadnih voda koje ona proizvodi [8]. Nakon upotrebe industrijska postrojenja ispuštaju vode koje su često agresivne, opterećene muljem i otrovnim materijama. Otpadne vode se prečišćavaju fizičkim, hemijskim i biološkim metodama, do kvaliteta za recirkulaciju ili ispuštanja u recipijent.

Prema hemijskom poreklu, zagađujuće supstance u industrijskim otpadnim vodama se dele na [9]:

- Neorganske (mineralne) kojih ima u otpadnim vodama mašinske i metalurške industrije, neorganske hemijske tehnologije, proizvodnji mineralnih đubriva itd.
- Organske, koje su prisutne u otpadnim vodama pogona za preradu hrane, celuloze, nafte, gasa, uglja, itd.

Organska jedinjenja kao zagađivači vode mogu različito da deluju na kvalitet vode u zavisnosti od njihove razgradnje. Organske materije u vodi se dele na: organske materije koje se brzo razgrađuju u vodi, organske materije čija se razgradnja obavlja veoma sporo, organske materije koje ne podležu razgradnji i organske materije čije je dejstvo toksično. Najveći zagađivači neorganskim materijama su hemijska industrija (fabrike kiselina, azotare, fabrike amonijaka) i metalna industrija. U vode preko ovih objekata stižu toksični i agresivni elementi i jedinjenja kao što su: cijanidi, joni teških metala, mineralne kiseline i alkalije i drugo [3].

Poljoprivredne otpadne vode u najvećoj meri predstavljaju otpadne i procedne vode, posebno drenažnih i kolektorskih voda zalivnih sistema. Sa kolektorskim i drenažnim vodama u vode dospevaju mineralne i organske materije kao i sredstva za zaštitu biljaka [10]. Površinske vode se zagađuju i spiranjem zemljišta sa poljoprivrednih površina koja su tretirana đubrivom i pesticidima. Na ovaj način u vode dospevaju velike količine teških metala kao što su olovo, kadmijum, živa, arsen, a iz đubriva azot i fosfor.

Radioaktivne otpadne vode najčešće potiču iz atomskih reaktora, medicinskih i naučno-istraživačkih institucija. Radioaktivnost otpadnih voda je u najvećoj meri povezana sa radom nuklearnih centrala i otpadnih voda rudnika minerala urana. Radioaktivno zagađenje voda je posledica prisustva radioaktivnih elemenata prirodnog ili veštačkog porekla [11].

Zagađenje voda može biti [3]:

- Hemijsko (organske i neorganske materije - teški metali, pesticidi, nafta, mineralne soli, deterdženti);
- Biološko (patogeni mikroorganizmi i virusi);
- Fizičko (čvrsti komunalni i industrijski otpad, toplota, buka, vibracije);
- Vizuelno zagađenje (betoniranje obale i sl.)
- Radioaktivno (nuklearne probe, havarije, nuklearni otpad);
- Termičko (povećanje temperature vode iznad uobičajene tj. prirodne). Sa promenom temperature dolazi do promene hemijskog sastava vode, sadržaja gasova, a naročito kiseonika.

U Tabeli 2.1. prikazan je pregled vrsta zagađenja, njihovih izvora i efekata koje ova zagađenja imaju na vodu i živi svet u vodi.

Tabela 2.1. Tipovi i izvori zagađenja i njihov uticaj na ekosistem [3].

Vrsta zagađenja	Izvor	Efekat
Patogeni mikroorganizmi	Komunalna otpadna voda, otpadna voda sa farmi, prirodni izvori	Širenje zaraznih bolesti
Organska materija	Komunalna i industrijska otpadna voda	Trošenje kiseonika za razgradnju organske materije u vodenim ekosistemima i uginuće vodenih organizama
Nutrijenti	Spiranje poljoprivrednog zemljišta, otpadne vode industrija	Eutrofikacija
Zakiseljavanje	Kisele kiše, kopanje ruda	Negativan uticaj na vodene organizme, povećanje toksičnosti nekih supstanci
Teški metali	Industrija i kopanje ruda	Akumuliraju se u vodenim organizmima, ulaze u lanac ishrane, toksični su
Toksična organska jedinjenja (PAH, PCB, pesticidi)	Industrija, saobraćaj, poljoprivreda	Niz toksičnih efekata na vodenu faunu i čoveka
Termozagađenje	Energetska i industrijska postrojenja, delovi vodotokova ograđeni branama i rezervoarima	Smanjenje kiseonika, povećanje brzine razgradnje org. materije, gušenje živog sveta u vodi
Suspendovane čestice	Erozija zemljišta, seča šuma, izgradnja puteva	Degradiranje prirodnih staništa, smanjenje kvaliteta vode za piće i rekreaciju

U cilju zaštite životne sredine, potrebno je da se otpadne vode pre ispuštanja u recipijent podvrgnu tretmanu prečišćavanja u postrojenjima za preradu otpadnih voda.

2.1.1. Teški metali u vodama

Zagađivanje voda teškim metalima nastaje kao rezultat nekontrolisanog ispuštanja, neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih, otpadnih voda različitog porekla u recipijente [7, 12, 13]. Veliki broj industrijskih postrojenja emituju teške metale sa svojim otpadnim vodama, čvrstim otpadom i gasovima. To su pre svega rudnici uglja, metaličnih sirovina i postrojenja za preradu i koncentrisanje takvih ruda, industrija obojenih metala, elektronska industrija, industrija boja, fitofarmacija, drvna industrija, itd. [14, 15].

Pod teškim metalima se podrazumeva niz metala, najčešće velike gustine, koji uglavnom pripadaju grupi prelaznih elemenata periodnog sistema. Prema definiciji, teški metali su oni metali čija gustina je veća od 5 g cm^{-3} [16]. Najčešći teški metali koji su prisutni u otpadnim vodama su: Cu, Cd, Zn, Hg, Pb, Ni, Mn, Bi itd. Dospevanjem teških metala putem otpadnih voda u recipijent dolazi do brojnih promena vode koji se ogledaju u promeni boje, prozračnosti, pojavi neprijatnog mirisa i ukusa, pH, tvrdoće, trovanja vodenih organizama, što se negativno odražava na biljni i životinjski svet u vodi.

U prirodnim vodama, metali se mogu naći u više oblika, kao: slobodni joni, neorganski jonski parovi, neorganski kompleksi, organski kompleksi, visoko dispergovani koloidi, metali sorbovani na koloidima itd. U kojim će se oblicima teški metali naći u prirodi zavisi pre svega od pH prirodne vode, oksido-redukcionih karakteristika metala i sredine, kao i tipa i koncentracije dostupnih liganada [17]. Promene ovih parametara mogu dovesti do transformacije metala, tj. njegovog hemijskog oblika, a samim tim može doći i do promene u dostupnosti i toksičnosti metala.

Prisustvo metala u životnoj sredini predstavlja ozbiljan zdravstveni i ekološki problem [18]. Za razliku od mnogih organskih štetnih materija, joni teških metala nisu biorazgradivi i ne mogu se eliminisati iz životne sredine hemijskom i biološkom transformacijom. Teški metali lako putuju kroz lanac ishrane i mogu da se nagomilavaju dugi niz godina u najvišim karikama ovog lanca. Na ovaj način mogu da dovedu do ozbiljnih zdravstvenih problema kod viših organizama, uključujući i čoveka.

2.1.2. Fizičko-hemijske osobine i toksičnost olova, kadmijuma i nikla

Olovo, kadmijum i nikal su izabrani u ovom radu za ispitivanje zbog značajnog prisustva u životnoj sredini i visoke ekotoksičnosti. Ovi metali predstavljaju veliki izazov za konvencionalne metode prečišćavanja vode.

Olovo (Pb)

Olovo je metal svetlo plavo-sive boje, težak, mekani metal velike gustine ($11,34 \text{ g cm}^{-3}$) i niske tačke topljenja ($327,46 \text{ °C}$). U prirodi se vrlo retko javlja u elementarnom obliku. Najčešće rude su galenit (PbS), anglezit (PbSO_4), ceruzit (PbCO_3) i minijum (Pb_3O_4). Na vazduhu brzo potamni jer se prevlači slojem oksida ili karbonata, što ga štiti od dalje korozije. Joni Ca^{2+} , SO_4^{2-} ili OH^- u vodi sa olovom grade teško rastvorne karbonate, sulfate ili hidrokside. Olovo se ne rastvara u slabim kiselinama (kao što je sirćetna) ako takvi rastvori sadrže kiseonik. Olovo se ne rastvara u hlorovodoničnoj kiselini, sumpornoj, kao ni u ostalim neoksidujućim kiselinama. Rastvara se u koncentrovanoj azotnoj kiselini i drugim oksidujućim kiselinama. Olovo ima sposobnost da zaustavlja jonizujuća zračenja (rendgenske, alfa-, beta- i gama-zrake) pa se koristi kao zaštita od radijacije [7].

Olovo se u svojim jedinjenjima javlja pretežno u stanju oksidacije +2 i +4. U vodenim rastvorima, pri pH vrednosti od 2 do 4, u vodi dominira slobodni Pb^{2+} jon. U oblasti pH od 4 do 6, u rastvoru su zastupljeni približno u jednakim koncentracijama Pb^{2+} i $\text{Pb}(\text{OH})^+$ jon, dok pri $\text{pH} > 7$ koncentracija Pb^{2+} jona drastično opada zbog kompleksiranja i građenja hidroksida. Pri pH između 7 i 8 u vodenim rastvorima dominiraju $\text{Pb}(\text{OH})^+$ joni. U baznoj sredini (pH od 8 do 11), olovo postoji uglavnom kao $\text{Pb}(\text{OH})_2$, dok se u izrazito baznim uslovima ($\text{pH} > 11$) javlja $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ [19, 20].

Ekotoksičnost olova

Obzirom na svoju široku primenu (za baterije i olovne akumulatore, omotače kablova, vodovodne cevi, naoružanje, proizvodnju goriva, za zaštitu od zračenja iz nuklearnih reaktora i rendgenske opreme, u industriji stakla i u bojama), olovo predstavlja jedan od najčešće zagađujućih materija otpadnih voda.

Olovo je toksično za sve žive organizme [21]. Biljke mogu da akumuliraju velike količine olova iz zemljišta i vode i na taj način olovo ulazi u lanac ishrane. Olovo takođe utiče i na sintezu hlorofila kod biljaka i smanjuje njihov rast i razvoj. Joni olova imaju sposobnost da prodru kroz ćelijsku membranu, akumuliraju se u ćeliji i na taj način prouzrokuju njena oštećenja. Olovo predstavlja sistemski otrov i u zavisnosti od koncentracije i trajanja izloženosti može uzrokovati brojna oštećenja u organizmu. Najvažnije negativno delovanje olova je na stvaranje crvenih krvnih zrnaca. Mehanizam toksičnog delovanja se objašnjava njegovim vezivanjem za aktivne SH- grupe enzima, što prouzrokuje “biohemijska oštećenja”. Olovo apsorbavano unutar cirkulacionog sistema prenosi se kroz čitavo telo, delujući pri tom na niz metaboličkih procesa [7].

Prema našem Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće [22], granična vrednost za olovo je $10 \mu\text{g L}^{-1}$, isto kao i prema preporuci EU [23].

Kadmijum (Cd)

Kadmijum je mek metal, plavo-srebrnaste boje, gustine ($8,65 \text{ g cm}^{-3}$), niske tačke topljenja ($321,07 \text{ }^\circ\text{C}$), koji ima heksagonalnu kristalnu strukturu. U prirodi se javlja u rudama cinka, bakra i olova. U elementarnom obliku kadmijum nije rastvoran u vodi, dok su hloridi, nitrati i sulfati rastvorni. Na visokoj pH vrednosti se taloži jer su karbonat i hidroksid nerastvorni.

Najčešće oksidacijsko stanje kadmijuma je +2. Kadmijum gori na vazduhu i formira braon amorfni kadmijum-oksidi (CdO), čija kristalna modifikacija je tamno crvena i menja boju pri zagrevanju. Kadmijum se koristi u proizvodnji legura i metalnih prevlaka, Ni-Cd baterija, pigmenata, tekstila i plastičnih masa. Najveći deo proizvedenog kadmijuma se koristi za prevlačenje metalnih predmeta slojem kadmijuma radi zaštite od korozije.

U vodenim rastvorima, pri pH vrednosti < 7 , kadmijum je prisutan u obliku rastvornog Cd^{2+} jona. Ukoliko su u rastvoru prisutni i anjoni (fosfati i sulfidi) dolazi do taloženja kadmijuma. Pri pH vrednosti rastvora od 6 do 12,5 u rastvoru je prisutna CdOH^+ hidrolitička vrsta. U alkalnoj sredini, pri pH vrednostima višim od 9, u rastvoru je pretežno prisutan nerastvorni hidroksid $\text{Cd}(\text{OH})_2$. U jako alkalnoj sredini ($\text{pH} > 13$) nastaje $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ [20, 24].

Ekotoksičnost kadmijuma

Kadmijum se ubraja u jedan od najtoksičnijih metala po životnu sredinu i zdravlje ljudi [25, 26]. Izlaganje ljudi kadmijumu iz okoline može biti posledica sagorevanja fosilnih goriva, upotrebe fosfatnih đubriva, proizvodnje gvožđa i čelika, kao i putem vode. U izvorišta vode kadmijum može da dospe kao rezultat rudarskih aktivnosti, industrijskih operacija i preko procednih voda sa deponija. Kontaminacija pijaće vode može nastati zbog nečistoće pocinkovanih ili galvanizovanih cevi i limova, kao i iz nekih cevovoda. Sirova voda normalno sadrži manje od $1 \mu\text{g L}^{-1}$ kadmijuma. Kadmijum se u organizam najviše unosi hranom, zatim udahnutim vazduhom, a tek onda vodom za piće.

Trovanje kadmijumom može biti akutno i hronično. Do akutnog trovanja kadmijumom dolazi uzimanjem velike doze kadmijuma preko pića i hrane ili inhalacijom dima. Simptomi akutnog izlaganja kadmijumu su mučnina, povraćanje i dijareja, gubitak čula ukusa i mirisa, abdominalni bol i dr. [27]. Hronično trovanje kadmijumom nastaje dugotrajnim izlaganjem kadmijumu inhalacijom ili oralnim putem. Dugotrajnim izlaganjem dolazi do razvoja bolesti kao što su: hronična opstruktivna bolest pluća, bolesti bubrega i kostiju, anemija, hipertenzija, poremećaj rasta, poremećaj u kardiovaskularnom sistemu, imunološkom i reproduktivnom sistemu [28].

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije [22] maksimalno dozvoljena koncentracija kadmijuma u vodi za piće je $3 \mu\text{g L}^{-1}$, a prema preporuci EU [23] $\mu\text{g L}^{-1}$.

Nikal (Ni)

Nikal je umereno tvrd, sjajni metal srebrno-bele boje, gustine ($8,908 \text{ g cm}^{-3}$), visoke tačke topljenja ($1455 \text{ }^\circ\text{C}$). Pri sobnoj temperaturi slabo je feromagnetičan i to svojstvo zadržava do $340 \text{ }^\circ\text{C}$. Zbog spore oksidacije nikla pri sobnoj temperaturi, on se smatra otpornim na koroziju. Zbog ove osobine najčešće se koristi za prevlačenje drugih metala (niklovanje) radi zaštite od korozije, a veliku primenu ima i u proizvodnji nerđajućih čelika i legura.

Najčešće oksidacijsko stanje nikla je +2. Najvažnija jedinjenja nikla su oksidi, sulfidi i karbonili. Razblažena hlorovodonična i sumporna kiselina sporo deluju na nikl, dok se u azotnoj kiselini rastvara gradeći nikl nitrat. U reakcijama nikla s kiselinama stvaraju se soli nikla koje su zelene boje kada su hidratizane, a isto tako i njihovi rastvori. U vodenim rastvorima, pri pH vrednosti < 7 , nikal je prisutan u obliku rastvornog Ni^{2+} jona. U baznim sredinama, pri pH vrednostima većim od 7 javlja se $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Ekotoksičnost nikla

Nikal igra veoma važnu ulogu u biologiji mikroorganizama i biljaka. Biljni enzim ureaza (enzim koji potpomaže hidrolizu uree) sadrži nikl. I pored važne biološke uloge, nikl može imati štetno dejstvo po živi svet u velikim koncentracijama. Nikl je relativno netoksičan u količinama koje se unose pri normalnoj ishrani hranom i vodom. Udisanje jedinjenja nikla je kancerogeno za ljude (grupa 1), a metalni nikal je moguće kancerogen (grupa 2B). Ipak nedostaju dokazi o kancerogenom riziku kod oralnog unosa. Voda, uglavnom u maloj meri, doprinosi ukupnom oralnom unosu. Ipak, tamo gde je veće zagađenje ili upotreba određenih tipova posuđa, nerezistentnog materijala na cevima izvorišta ili kod vode koja je u kontaktu sa niklovanim ili hromiranim slavinama, unos putem vode može biti značajan.

Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije [22] propisana je granična vrednost za nikal od $20 \mu\text{g L}^{-1}$; ista vrednost je data u preporuci EU [23].

2.1.3. Konvencionalne metode za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora

Ukoliko dospeju u životnu sredinu, teški metali predstavljaju veliki rizik po zdravlje ljudi u zavisnosti od njihove količine kao i oblika u kojima se nalaze. Problem uklanjanja jona metala iz vode je veoma složen. U otpadnim vodama teški metali su prisutni u različitom sastavu, valentnosti i koncentracijama. Poslednjih decenija razvijen je veliki broj fizičko-hemijskih metoda koje se mogu koristiti za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala. Među najvažnijim metodama koje se koriste za uklanjanje teških

metala iz vodenih rastvora su: hemijska precipitacija, jonska izmena, membranska filtracija, reversna osmoza elektrohemijski tretmani i sorpcija.

Nekoliko faktora određuju tehničku i ekonomsku opravdanost svake pojedinačne tehnike za uklanjanje teških metala iz vode [29]:

- tip polutanta,
- sastav otpadnih voda,
- troškovi i doziranje potrebnih hemikalija,
- troškovi poslovanja (energija i materijal),
- sudbina po okolinu i troškovi rukovanja generisanim otpadom proizvoda.

Hemijska precipitacija (taloženje) je proces u kome se dodavanjem odgovarajućih hemijskih sredstava u otpadnu vodu, rastvorene i suspendovane komponente prevode u oblik koji se taloži [8]. Zasniva se na prevođenju rastvorenih teških metala u nerastvornu čvrstu fazu. Istaloženi u obliku sulfida ili hidroksida, teški metali se zatim uklanjaju iz vode filtracijom ili centrifugiranjem. Metoda hemijskog taloženja obično se koristi u kombinaciji sa drugim metodama prečišćavanja otpadnih voda. Iako je efikasna i relativno jednostavna metoda prečišćavanja, problem upotrebe velikih količina hemijskih reagenasa za taloženje teških metala kao i proizvodnja otpadnih materija koje zahtevaju naknadnu preradu čine je skupom i ekološki nepovoljnom [30].

Jonska izmena je proces u kome dolazi do reverzibilne izmene jona između čvrste i tečne faze, pri čemu čvrsta faza, uklanja jone iz tečne faze i oslobađa jone sličnog naelektrisanja u hemijski ekvivalentnoj količini bez strukturnih promena čvrste faze. Kod jonske izmene ne dolazi do stalne promene strukture čvrste faze već se nepoželjni joni metala rastvoreni u vodenoj struji uklanjaju njihovom izmenom sa drugim jonima vezanim za čvrsti nosač. Kao čvrsta faza, koristi se najčešće smola.

Pri procesu jonske izmene voda kontinualno prolazi kroz ispunu od smole, sve dok ne dođe do prezasićenja smole. Kada dođe do prezasićenja, počinje regeneracija ispiranjem kolone rastvorom regenerata. Jonoizmenjivačke smole koje se koriste za prečišćavanje vode prema poreklu mogu biti prirodne ili sintetičke, a u zavisnosti od vrste funkcionalnih grupa, dele se na anjonske i katjonske. Parametri koji utiču na proces jonske izmene su temperatura, početna koncentracija jona metala, vreme kontakta, pH, jonska jačina i dr. [31]. Nedostatak ove metode je visoka cena

jonoizmenjivačkih kolona kao i nepotpuno uklanjanje jona teških metala usled zasićenja jonoizmenjivačke smole [32].

Membranska filtracija je proces u kojem se koriste polupropusne membrane za separaciju i uklanjanje otpadnih materija. Membranski procesi poslednjih decenija privlači veliku pažnju kao metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. U zavisnosti od parametara propusnosti membrane, membranska filtracija se deli na ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu.

Ultrafiltracijom se na osnovu veličine pora (5 – 20 nm) i molekulske težine (1000 – 100 000 Da) mogu razdvojiti teški metali, makromolekuli i suspendovane materije [33].

Nanofiltracijom se teški metali iz zagađene vode uklanjaju mehanizmom koji uključuje prostorne i električne efekte. Brzina prečišćavanja zagađenih voda ovom tehnikom određena je kapacitetom naelektrisanja membrane, koncentracijom i valencom jona u otpadnoj vodi [33].

Prečišćavanje otpadnih voda sa teškim metalima primenom *reverzne osmoze* zasniva se na primeni polupropustljivih (semi-permeabilnih) membrana koje omogućavaju prolazak vode uz zadržavanje teških metala. Veličina pora membrana koje se koriste može biti i ispod 10-4 μm [33].

Izbor odgovarajuće tehnike zavisi od brojnih faktora kao što su: karakteristike otpadne vode, priroda i koncentracija zagađujućih materija prisutnih u otpadnoj vodi, pH, temperatura i dr. [32]. Nedostatak membranske tehnologije su otpadne vode od ispiranja membrana i moguće neuniformnosti delovanja pritiska na prolaz jona i materija kroz pojedine delove membrane.

Elektrohemijsko taloženje je metoda koja se zasniva na primeni elektrohemijskog potencijala kako bi se povećala efikasnost uklanjanja teških metala iz otpadne vode u poređenju sa klasičnom metodom hemijskog taloženja. Efikasnost uklanjanja ograničena je niskim vrednostima pH i prisustvom drugih jona. Dodavanje reagenasa sa ciljem otklanjanja prethodno navedenih problema dovodi do stvaranja toksičnog otpada koji zahteva dodatni tretman pre ispuštanja u životnu sredinu [33].

Sorpcija se široko primenjuje za uklanjanje tragova zagađujućih materija iz pitkih, prirodnih i industrijskih otpadnih voda. U poslednje vreme se sve češće za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Niska početna ulaganja, jednostavan dizajn i lakoća upotrebe, samo su neke prednosti koje sorpciju čine jednom od najpogodnijih metoda za

uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. O procesu sorpcije će posebno biti reči u poglavlju 2.2.

2.2. Sorpcija

Sorpcija je difuziona operacija u kojoj se iz tečnosti i gasova korisna komponenta vezuje površinskim ili hemijskim silama za površinu čvrste faze. Supstanca koja je vezana za površinu čvrste faze naziva se sorbovana faza ili sorbat, a supstanca za čiju površinu je vezan sorbat naziva se sorbent. Do pojave sorpcije dolazi spontano, što znači da se u međufaznoj oblasti sorbuju one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema.

Poznavanje hemijskog sastava i strukture nekog sorbenta je neophodno za razmatranje mogućih načina vezivanja različitih sorbata na njegovoj površini. Sorpcija je zasnovana na vrstama i prirodi interakcija između sorbenta i čestica sorbata. U zavisnosti od sila koje definišu proces sorpcije i od prirode veza koje se uspostavljaju između sorbenta i sorbata, razlikuju se dva tipa sorpcije: fizička ili fizisorpcija i hemijska ili hemisorpcija. U Tabeli 2.2. dati su neki kriterijumi na osnovu kojih je moguće odrediti tip sorpcije, mada ni jedan od njih nije dovoljno pouzdan da bi se mogao primeniti u svim slučajevima [34].

Proces sorpcije je najčešće kompleksan i mešovit, tj. rezultat zajedničkog delovanja nekoliko različitih vrsta sila. U slučaju fizičke sorpcije može da nastane višeslojna sorpcija sorbata po površini sorbenta. Fizička sorpcija se ostvaruje fizičkim interakcijama, pre svega van der Waals-ovim silama i vodoničnim vezama. Van der Waals-ove sile spadaju u slabe sile, tako da je energija koja se oslobađa pri fizičkoj sorpciji mala. Kod ovog tipa sorpcije, sorbovani molekul nije fiksiran za jedno mesto, pa je moguće njegovo kretanje po aktivnoj površini. Nju karakteriše promena entalpije sorpcije manja od 40 kJ mol^{-1} , povratnost, mogućnost formiranja višemolekulskog sloja kao i stalnost molekulske strukture sorbenta. Obzirom na malu vrednost promene entalpije sorpcije koja je nedovoljna da proizvede kidanje hemijskih veza, fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, odnosno, početnu hemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru (reverzibilan proces).

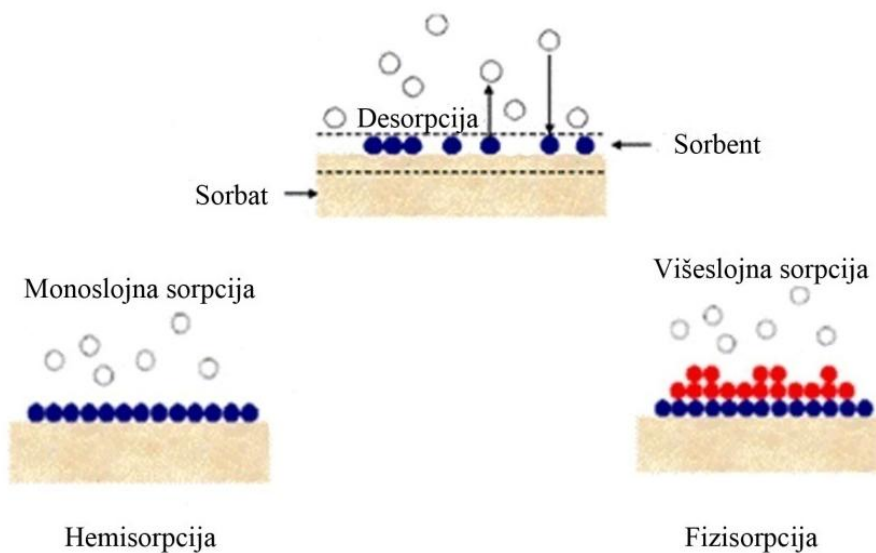
Tabela 2.2. Konvencionalni kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije [34].

Kriterijum	Fizička sorpcija	Hemijska sorpcija
Standardna entalpija sorpcionog procesa	Niska vrednost; tipične vrednosti oko 20 kJ mol ⁻¹	Visoka vrednost; tipične vrednosti oko 200 kJ mol ⁻¹
Zavisnost od temperature	Dešava se samo na temperaturama nižim od tačke ključanja sorbata	Dešava se i na visokim temperaturama
Debljina sloja	Multislojna	Monoslojna
Disocijacija sorbovanih molekula	Nema disocijacije	Može doći do disocijacije
Brzina uspostavljanja ravnoteže i reverzibilnost procesa	Brz povratan proces	Brzina hemisorpcije je manja nego fizisorpcije; nepovratan proces
Energija aktivacije	Niska vrednost	Visoka vrednost; zavisi od stepena pokrivenosti površine
Hemijska srodnost sorbata i sorbenta	Nije potrebna	Potrebna
Učešće elektrona	Nema prenošenja elektrona, mada može doći do polarizacije sorbata	Prenošenje elektrona dovodi do formiranja veza između sorbata i površine sorbenta

Kod hemijske sorpcije sorbat stupa u hemijsku vezu sa sorbentom. Ovaj tip sorpcije se odlikuje jonskim ili kovalentnim vezama između sorbenta i sorbata. Hemisorbovane čestice su pretrpele hemijsku promenu (reakcija ili disocijacija) čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom. Hemijski sorbovani molekuli ne mogu da se kreću po sorpcionoj površini jer sorbat formira jaku lokalnu vezu sa aktivnim centrima na sorbentu, pri čemu se menja sastav i osobina površine. Promena entalpije hemisorpcije je veća od 85 kJ mol⁻¹.

Vid hemisorpcije je i jonska izmena, kao posledica elektrostatičkog privlačenja suprotnih naelektrisanja, pri čemu dolazi do koncentrisanja sorbata na površini čvrste faze-sorbenta [35, 36]. U slučaju postojanja dva potencijalna jonska sorbata u tečnoj

fazi, pri istim koncentracijama i u odsustvu drugih sorpcionih efekata, jonska izmena zavisi od veličine i naelektrisanja jona. Kod jona sa istim naelektrisanjem, veličina hidratisanog radijusa određuje veličinu sorpcije [7].



Slika 2.2. Shema- fizička i hemijska sorpcija.

Da li će u određenom slučaju preovladati jedan ili drugi tip sorpcije zavisi od razvijenosti površine sorbenta, prirode sorbenta, prirode sorbata, strukture, oblika i veličine molekula sorbata, polarnosti sorbata, pH-vrednost rastvora, sposobnosti disocijacije, temperature. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija, ili ako se oba odvijaju u značajnoj meri, koristi se termin sorpcija [37].

2.2.1. Adsorpcione izoterme

Adsorpciona izoterma predstavlja zavisnost izmedju količine sorbovane supstance na sorbentu, q_e (mg g^{-1}) i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru, C_e (mg L^{-1}) koji je u kontaktu sa sorbentom pri konstantnoj temperaturi:

$$q_e = f(C_e) \quad (1)$$

Zavisnost prikazana jednačinom (1) se može primenjivati samo ako postoji sorpciona ravnoteža sistema sorbent/sorbata i ako su svi ostali fizičko-hemijski parametri

sistema konstantni [7]. Najčešće korišćeni modeli i odgovarajuće adsorpcione izoterme predstavljeni su u Tabeli 2.3. Kako je u ovom radu praćena sorpcija iz rastvora sve jednačine su u obliku prilagođenom sistemu čvrsto-tečno.

Tabela 2.3. Najčešće korišćeni modeli adsorpcionih izotermi.

Model	Linearni oblik jednačine	Parametri
Langmuir [38]	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e}$	K_L, q_m
Freundlich [39]	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F, n
Redlich-Peterson [40]	$\ln \left(K_R \cdot \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \beta \cdot \ln C_e + \ln a_R$	K_R, β, a_R
Temkin [41]	$q = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	K_T, B, β
Dubinin-Raduškevič (D-R) [42, 43]	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	q_m, β

2.2.1.1. Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Langmuir-ov model adsorpcione izoterme iz 1918. god. se odnosi na monomolekulsku sorpciju gasova na čvrstim površinama, u kojoj se molekuli gasa sorbuju na uniformna mesta na čvrstoj površini, pri čemu sorbovani molekuli ne stupaju u interakciju [44, 45].

Model se bazira na nekoliko osnovnih pretpostavki:

- na površini sorbenta se nalazi određeni broj aktivnih mesta koja su energetski indentična
- svaki sorpcioni centar može da veže samo jednu česticu pa se sorpcija završava formiranjem monosloja sorbata
- mogućnost vezivanja sorbata za aktivno mesto na sorbentu ne zavisi od stepena pokrivenosti površine

- za svaki sorpcioni centar može da se veže jedan molekul, nakon čega je ono zauzeto, što dalje znači da se sorpcija odvija dok se ne popune sva prazna mesta tj., dok se ne formira monomolekulski sloj;
- sorbent ima konačan kapacitet za sorbat (kada se postigne ravnoteža, proces sorpcije je završen).

Langmuir-ova izotermna jednačina može se predstaviti sledećim oblikom:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

u kojoj je q_e (mg g⁻¹) ravnotežna količina sorbata sorbovana na sorbentu, C_e (mg L⁻¹) je ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru, q_m (mg g⁻¹) je monoslojni sorpcioni kapacitet sorbenta i K_L (L g⁻¹) je Langmuir-ova konstanta koja se odnosi na afinitet aktivnih mesta prema sorbatu i predstavlja direktnu meru intenziteta sorpcionog procesa [46, 47].

Iz jednačine (2) sledi da je zavisnost q_e od C_e linearna, kada je $K_L C_e \ll 1$, tj. $q_e = q_m K_L C_e$ kao i kada je $K_L C_e \gg 1$, kada q_e dostiže graničnu vrednost q_m .

Konstante q_m i K_L se određuju korišćenjem linearnog oblika Langmuir-ove jednačine [48]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

Na dijagramu zavisnosti $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$ iz odsečka se dobija q_m , a zatim iz nagiba K_L .

Bitna karakteristika ovog modela je i bezdimenzioni separacioni faktor, R_L , koji pokazuje da li je sorpcija favorizujuća ($0 < R_L < 1$), nefavorizujuća ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$), a izračunava se kao:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

gde je C_0 početna koncentracija sorbata u rastvoru (g L⁻¹) [49-52].

2.2.1.2. Freundlich-ova adsorpciona izoterma

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se primenjuje za sorpciju rastvorene supstance na čvrstom sorbentu, u slučaju kada površina sorbenta nije energetski homogena i energija sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

u kojoj je q_e masa sorbovanog sorbata po jedinici mase sorbenta (mg g^{-1}), C_e ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (g L^{-1}), a K_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) i n Freundlich-ove konstante karakteristične za dati sistem: sorbat, sorbent i rastvarač. Crtanjem grafika zavisnosti $\ln q_e$ od $\ln C_e$, dobija se prava linija, iz čijeg se nagiba i odsečka mogu odrediti konstante, $1/n$ i K_F .

Velika vrednost Freundlich-ove konstante K_F ukazuje na veliki sorpcioni kapacitet odnosno afinitet sorbenta prema sorbatu. Bezdimenziona konstanta n ukazuje na energetsku heterogenost površine sorbenta i predviđa oblik adsorpcione izoterme. Ona je uvek veća od 1, pa je eksponent $1/n$, koji predstavlja meru intenziteta sorpcije i heterogenosti površine, u opsegu između 0 i 1. Vrednosti $1/n$ u intervalu $0 < (1/n) < 1$ su karakteristične za sisteme kod kojih je sorpcija smanjena pri nižim koncentracijama sorbata. Porastom koncentracije sorbata raste i slobodna energija za dalju sorpciju, ukazujući da na površini sorbenta postoje aktivna mesta različite energije. Aktivna mesta sa najvećom energijom prva vezuju čestice sorbata. Ukoliko je vrednost $1/n$ bliža nuli utoliko je energetska heterogenost površine veća. Vrednosti $1/n > 1$ karakteristične su za sisteme kod kojih sorbovane čestice sorbata pospešuju dalju sorpciju. Porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije i porastom broja sorbovanih čestica povećava se jačina veze [49, 53-55].

Pošto Freundlich-ov model za razliku od Langmuir-ovog modela ne predviđa postojanje zasićenja sorbenta, primenljiv je na sisteme kod kojih postoje lateralne interakcije između čestica sorbata i uspešno opisuje procese sorpcije sa više slojeva sorbata na površini čvrstih sorbenata.

Logaritmovanjem jednačine (5) dobija se linearni oblik jednačine (6):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

U koordinatnom sistemu $\ln q_e - \ln C_e$ jednačina (6) predstavlja pravu liniju. Iz nagiba te prave se dobija konstanta n , a iz odsečka K_F .

2.2.1.3. Redlich-Peterson-ova izoterma

Redlich-Petersonova izoterma predstavlja troparametarski model koji objedinjuje Langmuirovu i Freundlichovu izotermu.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (7)$$

gde je C_e ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (g L^{-1}), q_e masa sorbovanog sorbata po jedinici sorbenta (mg g^{-1}), K_R (L g^{-1}) i a_R (L mol^{-1}) konstante Redlich-Petersonove izoterme, a β je eksponent čija vrednost se kreće između 0 i 1. Kada je eksponent $\beta=0$, jednačina (7) predstavlja Henrijev zakon. Za vrednost $\beta=1$, jednačina (7) postaje Langmuirova jednačina [56]. Linearizovanjem jednačine (7) dobija se jednačina (8):

$$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \beta \ln C_e + \ln a_R \quad (8)$$

2.2.1.4. Temkin-ova adsorpciona izoterma

Temkin-ova adsorpciona izoterma uzima u obzir uticaj indirektnih sorbat-sorbat interakcija na sorpciju i sugeriše da toplota sorpcije svih molekula na površinu sorbenta opada linearno sa pokrivenošću [57, 58].

Temkin-ova sorpciona izoterma se predstavlja jednačinom:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (9)$$

gde je R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) univerzalna gasna konstanta, T (K) temperature, a K_T i b su konstante. Linearan oblik ove jednačine je:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (10)$$

Konstanta K_T i izraz $\frac{RT}{b}$ se mogu odrediti sa grafika koji prikazuje zavisnost q_e vs $\ln C_e$ [59].

2.2.1.5. Dubinin-Raduškevič-eva adsorpciona izoterma

Dubinin-Raduškevič-eva adsorpciona izoterma se najčešće primenjuje za opisivanje mehanizma procesa sorpcije sa Gausovom raspodelom energije na heterogenoj površini, pre svega na poroznim sorbentima [60].

Dubinin-Raduškevič-eva adsorpciona izoterma se predstavlja jednačinom [61]:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (11)$$

gde je q_e sorbovana masa sorbata po jedinici mase sorbenta (mg g^{-1}), q_m Dubinin-Raduškevič-ev jednoslojni kapacitet (mg g^{-1}), β parameter povezan sa energijom sorpcije i ε Polanijev potencijal, definisan kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T apsolutna temperature (K) i C_e ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (g g^{-1}). Iz parametra β se izračunava srednja vrednost slobodne energije sorpcije sorbata iz beskonačne udaljenosti u rastvoru do površine sorbenta, E (J mol^{-1}) [62].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (13)$$

Linearni oblik jednačine (11) je:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (14)$$

Dijagram zavisnosti $\ln(q_e)$ vs ε^2 predstavlja pravu liniju iz čijeg nagiba se određuje parameter β , a iz odsečka q_m .

2.2.2. Kinetika sorpcije

Kinetički modeli sorpcije se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata sa ciljem da se odredi mehanizam sorpcije i korak koji određuje brzinu procesa. Sorpciona kinetika zavisi od svojstava sorbenta, sorbata, eksperimentalnih uslova: temperature, pH sredine, itd [63, 64]. U literaturi postoji veliki broj modela za opis kinetike sorpcije od kojih se najviše koriste Lagergren-ov model pseudo prvog reda, Ho-ov model pseudo drugog reda, Jelovič-eva jednačina i modeli unutarčestične difuzije.

2.2.2.1. Lagergren-ov model pseudo-prvog reda

Jednačina kinetike pseudo-prvog reda za sorpcioni sistem čvrsto-tečnost se može izraziti kao[65]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (15)$$

gde su q_e i q_t (mg g^{-1}) sorpcioni kapaciteti u ravnoteži i u vremenu t , redom, a k_1 konstanta brzine pseudo-prvog reda (h^{-1}).

Integrisanjem jednačine (15) za granične uslove kada je $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$ dobija se linearni oblik:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (16)$$

Lagergren-ov model pseudo-prvog reda najbolje opisuje rane faze procesa sorpcije. Za veća opterećenja površine sorbenta ovaj model se pokazao neprimenljivim. Konstanta brzine pseudo-prvog reda kao i vrednost q_e se određuju iz nagiba i odsečka dijagrama zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ vs. t .

2.2.2.2. Ho-ov model pseudo-drugog reda

Kinetika sorpcije se može opisati modelom pseudo-drugog reda [66] koji je obično izražen sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

gde je k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) konstanta brzine pseudo-drugog reda. Integraljenjem uz granične uslove: $q_t=0$ za $t=0$, odnosno $q_t=q_e$ za $t=t$, dobija se uobičajen linearni oblik ovog modela:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (18)$$

Konstanta brzine pseudo-drugog reda kao i vrednost q_e se određuju iz nagiba i odsečka dijagrama zavisnosti t/q_t vs. t .

2.2.2.3. Jelovič-eva jednačina

Iako se Jelovič-eva jednačina prvobitno koristila za izučavanje hemisorpcije gasova na čvrstoj podlozi, kasnije je uspešno primenjen i na sisteme tečno-čvrsto. Jelovič-eva jednačina je data kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (19)$$

gde je α početna brzina sorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), jer dq_t/dt teži α kada q_t teži nuli, a β parametar povezan sa stepenom pokrivenosti površine sorbenta i energijom hemisorpcije (g mg^{-1}). Posle uprošćavanja uz pretpostavku da je $\alpha\beta t \gg t$ i integraljenja uz primenu graničnih uslova: $q_t=0$ za $t=0$, odnosno $q_t=q_e$ za $t=t$, jednačina (19) postaje:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (20)$$

Ako datoj sorpciji odgovara Jelovič-eva jednačina, dijagram zavisnosti q_t vs. $\ln t$ je prava linija iz čijeg se nagiba i odsečka određuju parametri β i α , redom [67].

2.2.2.4. Unutarčestična difuzija

Proces sorpcije na poroznim sorbentima se odigrava u nekoliko stupnjeva: transport molekula sorbata iz rastvarača do graničnog sloja (difuzija u masi); difuzija sorbata kroz granični sloj (film) do spoljašnje površine sorbenta; unutarčestična difuzija; i sorpcija sorbata na aktivnim mestima u unutrašnjoj površini sorbenta [68]. Prva i poslednja faza se smatraju brzim procesima, dok difuzija kroz film ili pore sorbenta, ili njihova kombinacija, najčešće određuje ukupnu brzinu sorpcije. Primenom unutarčestičnog kinetičkog modela [69-76] na rezultate kinetike sorpcije, moguće je predvideti uticaj pojedinih stupnjeva sorpcionog procesa na ukupnu brzinu sorpcije. Model unutarčestične difuzije se prikazuje izrazom:

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (21)$$

gde se parametar I odnosi na debljinu graničnog sloja uz površinu sorbenta, a k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) je konstanta brzine unutarčestičnog difuzionog modela.

Ako se crtanjem grafika zavisnosti q_t vs. $t^{1/2}$ dobija prava linija, tada je unutarčestična difuzija deo sorpcionog procesa. Vrednost konstante k_d se može odrediti iz nagiba pravolinijske zavisnosti. Model dalje predviđa uticaj unutarčestične difuzije na brzinu sorpcionog procesa prema položaju pravolinijske zavisnosti u odnosu na koordinantni početak: (1) ukoliko prava linija prolazi kroz koordinantni početak tada je unutarčestična difuzija stupanj koji određuje brzinu sorpcionog procesa i (2) ukoliko prava linija ne prolazi kroz koordinantni početak, tada zajedno sa unutarčestičnom difuzijom i neki drugi stupanj određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa [61].

2.2.3. Termodinamika sorpcije

Određivanjem termodinamičkih parametara moguće je predvideti prirodu i moguće mehanizme sorpcionog procesa. Za opisivanje termodinamičkog karaktera procesa sorpcije potrebno je odrediti termodinamičke parametre kao što su: standardna promena Gibsove energije (ΔG°), standardna promena entalpije (ΔH°) i standardna promena entropije (ΔS°).

Standardna Gibsova energije procesa adsorpcije, ΔG° se može predstaviti jedančinom [74, 77-79]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (22)$$

Gde je K_c ravnotežna konstanta, C_{ads} količina jona metala sorbovanih u ranoteži (mg L^{-1}), C_e je količina jona metala koja je ostala u rastvoru (mg L^{-1}), R je univerzalna gasna konstanta ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), a T je temperature rastvora (K) [80].

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (23)$$

Negativan predznak ΔG° ukazuje da je proces sorpcije spontan. Za vrednosti ΔG° od -20 do 0 kJ mol^{-1} reč je o fizičkoj sorpciji, dok je za vrednosti ΔG° od -80 do -400 kJ mol^{-1} reč o hemisorpciji [74].

Vrednosti ΔS° i ΔH° se dobijaju iz nagiba i odsečka $\ln K_c$ vs $1/T$ prema jednačini (24).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (24)$$

Za vrednosti $\Delta H^\circ < 0$, sorpcioni proces ima egzotermnu prirodu, dok je za $\Delta H^\circ > 0$, sorpcioni proces endotermne prirode. Vrednosti entalpije fizičke sorpcije je od 20 do 80 kJ mol^{-1} . Ovako mala promena entalpije sorpcije je nedovoljna da dovede do kidanja hemijskih veza, tako da čestica koja je fizički sorbovana zadržava svoj identitet i može se desorbovati. Kod hemisorpcije čestice sorbata se vezuju za sorbent kovalentnim hemijskim vezama, pa su i vrednosti entalpije hemisorpcije od 100 do 400 kJ mol^{-1} u zavisnosti od prirode sorbenta, uporedive sa energijama kovalentnih veza koje su od 460 do 490 kJ mol^{-1} u nekim jedinjenjima [74].

Vrednosti $\Delta S^\circ < 0$ ukazuje na smanjenje neuređenosti na dodirnoj površini faza, usled gubitka translacionih stepena slobode sorbata na površini sorbenta. Pozitivne vrednosti standardne entropije su moguće ako sorbat disocira pri sorpciji ili ako zadržava visoku pokretljivost na površini [77-79].

2.2.4. Sorpcija metala iz otpadnih voda

Zagađenje vode teškim metalima jedan je od najozbiljnijih društvenih i ekoloških problema današnjice. Glavni izvori zagađenja vodnih resursa teškim metalima su železare, galvanizaciona postrojenja, proizvodnja hemikalija, kao i prirodno rastvaranje i izluživanje tla. Kako su teški metali nerazgradivi, njihova koncentracija u otpadnim vodama pre ispuštanja u prirodne vodotokove mora biti ispod zakonom definisanih graničnih vrednosti. Vrlo strogi zakoni o uklanjanju teških metala iz otpadnih voda pre njihovog izlivanja u vodene tokove zahtevaju razvoj različitih tehnologija za njihovo

odstranjivanje. Sorpcija se zbog ekonomičnosti, visoke efikasnosti, minimalne kontrole sistema i mogućnosti upotrebe jeftinih alternativnih materijala najčešće koristi za uklanjanje teških metala iz vodenih sistema.

Različite vrste sorbenata koji se danas koriste za uklanjanje jona teških metala iz vodenih sistema najjednostavnije se mogu podeliti na:

- prirodne (gline, odnosno glineni minerali, zeoliti, rude, poljoprivredni i industrijski biootpad i dr.);
- sintetičke (hidrogelovi, silika-gel aktivni ugalj, industrijski otpad i dr.).

Na efikasnost sorpcije, pored izbora sorbenta mogu uticati i drugi faktori kao što su:

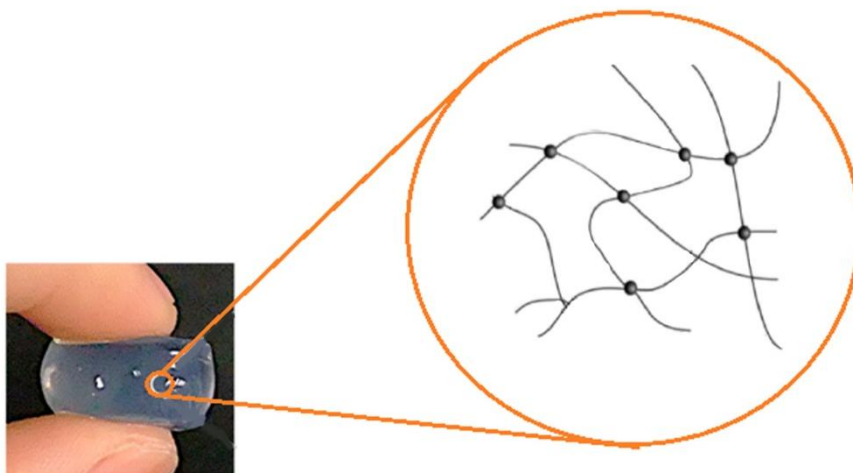
- **pH vrednost rastvora.** pH vrednost rastvora predstavlja jedan od najznačajnijih parametara u procesu sorpcije jona metala iz vodenih rastvora. Ona utiče kako na hemiju jona metala u vodenom rastvoru, tako i na stanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini sorbenta i koncentraciju H^+ jona koji se takmiče sa jonima metala za mesta vezivanja na površini adsorbenta [81-83].
- **masa sorbenta.** Promenom mase sorbenta menja se i specifična površina dostupna za sorpciju jona metala, što utiče na efikasnost sorpcije.
- **solii.** Prisustvo neorganskih soli u vodi može uticati na efikasnost procesa sorpcije. Ispitivanje uticaja soli na uklanjanje jona metala je od velikog značaja obzirom da su razne vrste soli vrlo često prisutne u otpadnim vodama u velikim količinama.
- **temperatura.** Temperatura je jedan od osnovnih parametara koji utiče na kinetiku procesa sorpcije i difuzije, ali i na kinetiku bubrenja u slučaju da se kao sorbenti koriste hidrogelovi [84].
- **konkurentni joni.** Ispitivanje procesa sorpcije u sistemima koji sadrže veći broj različitih metala je od velikog značaja obzirom da se u prirodnim i otpadnim vodama retko nalazi samo jedan metal. Konkurentni joni u rastvoru mogu smanjiti efikasnost sorpcije ispitivanog metala ili se mogu sorbovati zajedno sa njim.

- **početna koncentracija metala**, predstavlja veoma važnu pokretačku silu kojom se prevazilaze svi otpori transferu mase iz rastvora do površine sorbenta [54].
- **priroda sorbenta**.

2.3. Hidrogelovi

Hidrogelovi predstavljaju hidrofilne polimerne mreže koje imaju sposobnost da apsorbiraju veliku količinu vodenih rastvora ili fizioloških fluida pri čemu u njima bubre ali se ne rastvaraju i pri tome zadržavaju svoju dimenzionalnu i strukturnu stabilnost [85].

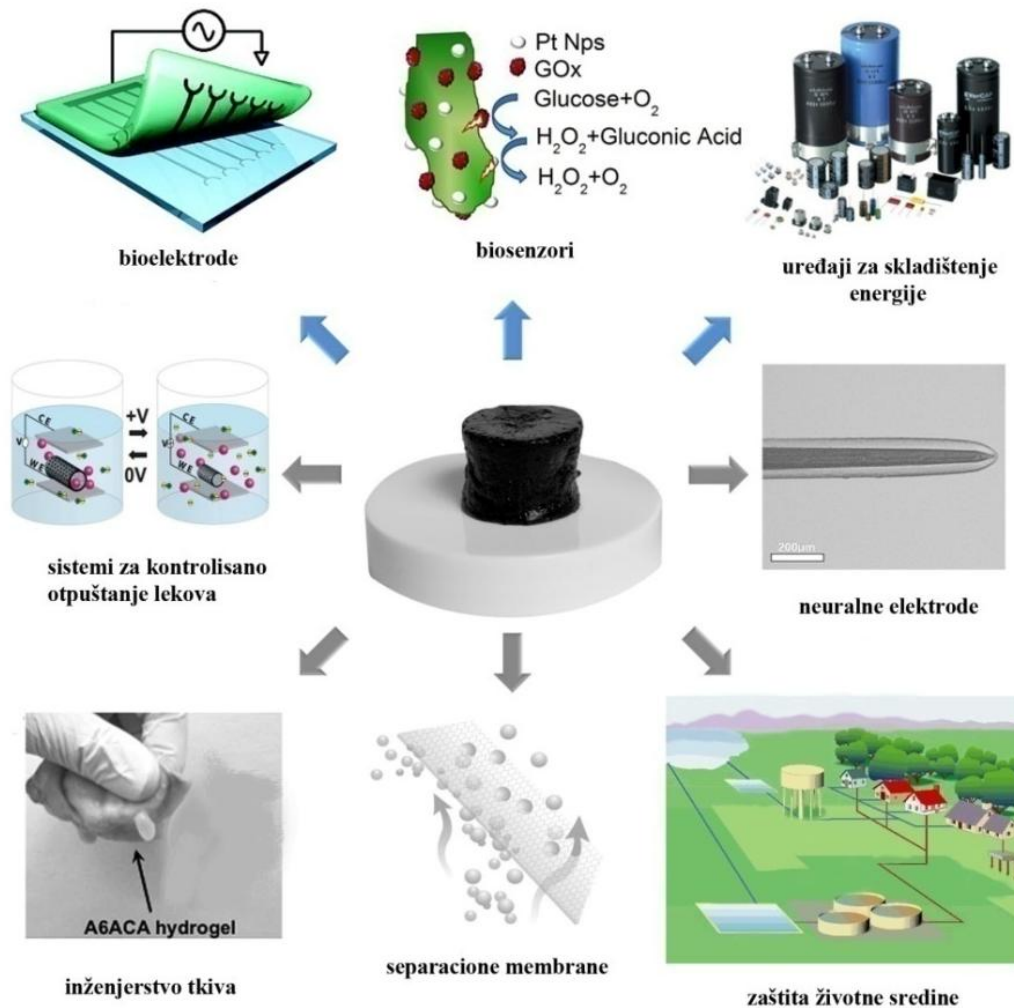
Poslednjih 60 godina godina hidrogelovi su privukli veliku pažnju istraživača zahvaljujući svojim osobinama i pronašli široku primenu u raznim oblastima [86]. Ovu vrstu materijala prvi put su sintetisali 1960. godine češki hemičari, Wichterle i Lim koji su predložili upotrebu hidrogela na bazi poli(2-hidroksietil metakrilata) (PHEMA) za izradu kontaktnih sočiva [87]. U Sjedinjenim Američkim Državama hidrogelovi se prvo koriste kao sredstvo za zadržavanje vlage u zemljištima, a razvoj i široku primenu dobijaju prvi put u Japanu 70-ih godina XX veka i to kao komponente u sredstvima za ličnu higijenu (pelene, maramice, ulošci) [88].



Slika 2.3. Grafički prikaz polimerne mreže.

Zahvaljujući osobinama kao što su hidrofilnost, biokompatibilnost i netoksičnost, hidrogelovi su našli široku primenu u oblasti biologije, medicine, farmacije i ekologije [89, 90]. Hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse su posebnu primenu pronašli kao nosači lekova za njihovo kontrolisano otpuštanje u digestivnom traktu. U biomedicini hidrogelovi se koriste u toku dijagnostifikovanja bolesti, u terapeutske svrhe i kao implantati. Na polju inženjerstva tkiva hidrogelovi se koriste kao agensi za popunjavanje i

zamenu mnogih tkiva i organa, kao biološki lepkovi i kao trodimenzionalne matrice za organizovanje rasta ćelija i formiranje tkiva. Zahvaljujući velikoj fleksibilnosti, antimikrobnim i antialergijskim svojstvima i mogućnosti propuštanja metabolita i vodene pare, hidrogelovi se koriste i kao materijali za prekrivanje i lečenje rana i sprečavanje bakterijskih infekcija [76].



Slika 2.4. Različite primene hidrogelova.

U oblasti zaštite životne sredine primena hidrogelova je još u fazi istraživanja i razvoja a sve više se koriste kao sredstva za prečišćavanje otpadnih voda zahvaljujući sposobnosti da adsorbuju jone teških metala i neke organske zagađivače [91, 92]. Primena hidrogelova ima i veliki značaj u oblasti poljoprivrede. Biljke imaju sposobnost da adsorbuju svega 30 do 60 % azota iz veštačkog đubriva, dok se ostatak

ispušta u okolno zemljište i putem podzemnih voda dospeva do vodotokova. Inteligentni hidrogelovi imaju sposobnost kontrolisanog otpuštanja hranljivih sastojaka iz đubriva čime smanjuju prekomernu upotrebu veštačkih đubriva i prekomerno zagađenje zemljišta i voda.

2.3.1. Klasifikacija hidrogelova

Hidrogelovi se mogu klasifikovati na više načina u zavisnosti od načina dobijanja, ponašanja pod dejstvom spoljnih faktora, vrste monomera koji ulaze u njihov sastav ili različitog stepena umreženja.

Na osnovu porekla hidrogelovi se dele na prirodne i sintetske hidrogelove. Prirodni hidrogelovi dobijaju se umrežavanjem prirodnih polimera, kao što su skrob, celuloza, pektin, proteini, hitozan. Osnovne prednosti prirodnih u odnosu na sintetske hidrogelove su biokompatibilnost, biodegradabilnost i odsustvo toksičnih sporednih proizvoda, dok su im osnovni nedostaci loša mehanička svojstva i mogućnost da sadrže patogene. Sintetski hidrogelovi nastaju reakcijama polimerizacije i mogu se razlikovati po sastavu ili načinu sintetisanja, u zavisnosti od primene i željenih svojstava.

U zavisnosti od umreženja, hidrogelovi mogu biti fizički ili hemijski umreženi. Hemijski umreženi hidrogelovi se odlikuju trajnim kovalentnim vezama između polimernih lanaca i njihov ravnotežni stepen bubrenja zavisi od gustine umreženja i hidrofilnosti polimera. Fizički umreženi hidrogelovi su hidrogelovi kod kojih umreženja nastaju usled fizičkih intrakcija između polimernih lanaca. Polimerni lanci međusobno povezani jonskim ili vodoničnim vezama, van-der Valsovim silama ili preplitanjem polimernih lanaca [93]. Fizički umreženi hidrogelovi su posebno interesantni za primenu u oblastima gde je od velikog značaja da se izbegne prisustvo tragova molekula umreživača.

Prema broju monomera koji se koriste za dobijanje, hidrogelovi se dele na homopolimere i kopolimere. Homopolimerni hidrogelovi se sastoje od samo jedne vrste monomera, dok kopolimerni hidrogelovi u svom sastavu imaju dve ili više vrsta monomera, a dobijaju se polimerizacijom u vodenom rastvoru u prisustvu umreživača.

U zavisnosti od polarnosti bočnih grupa hidrogelovi mogu biti jonski i neutralni. Jonski hidrogelovi sadrže naelektrisane bočne grupe i u zavisnosti od njihovog naelektrisanja mogu biti: anjonski, katjonski i amfoliti. Osnovna karakteristika jonskih hidrogelova je da njihov stepen bubrenja zavisi od pH vrednosti sredine. Neutralni hidrogelovi u svojoj strukturi ne sadrže naelektrisane grupe, i oni bubre usled interakcija voda-polimer sve dok to elastičnost mreže dozvoljava.

Prema strukturi mreže hidrogelovi se dele na interpenetrirajuće mreže (IPN) (dobijaju tako što se prvo obrazuje jedna polimerna mreža, a zatim kroz nju isprepliće druga) i semiinterpenetrirajuće mreže (semi-IPN) (podrazumevaju postojanje samo jedne mreže kroz koju je isprepletan linearni polimer sa ciljem da se obezbede bolja mehanička svojstva).

U zavisnosti od veličine pora, hidrogelovi mogu biti: superporozni (veličina pora: $>1 \mu\text{m}$), mikroporozni (veličina pora: 10-100 nm) i neporozni (veličina pora: 1-10 nm) [94].

Na osnovu ponašanja hidrogelova pod uticajem promena u spoljašnjoj sredini, hidrogelovi mogu biti konvencionalni (slabo umrežene hidrofilne polimere, koji nisu značajno osetljivi na promene u spoljašnjoj sredini) i hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse (pokazuju značajne promene u bubrenju, obliku, mehaničkim svojstvima, usled promene uslova u spoljašnjoj sredini). Faktori koji utiču na bubrenje ovih hidrogelova mogu biti temperatura, svetlost, električno polje, pH sredine, jonska jačina, itd. Hidrogelovi mogu biti osetljivi na jedan ili na više faktora, što zavisi od njihovog sastava i strukture. U zavisnosti od toga na koji faktor iz okoline reaguju, hidrogelovi se dele na: pH-, temperaturno-, elektro-osetljive hidrogelove osetljive na svetlost, magnetno polje itd. Zahvaljujući tome što menjaju svojstva podešavanjem spoljašnjih uslova, ovi hidrogelovi se još nazivaju i „inteligentnim“ materijalima [94].

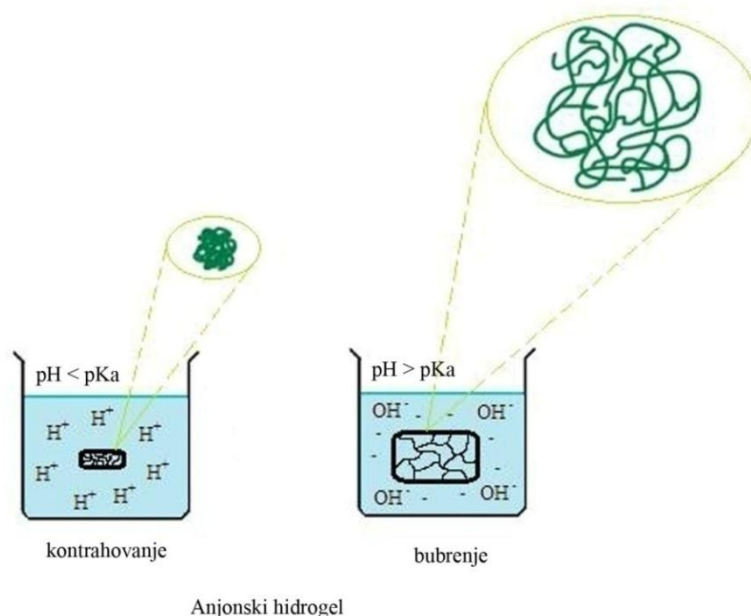
2.3.1.1. pH osetljivi hidrogelovi

pH osetljivi hidrogelovi sadrže kisele ili bazne bočne grupe sposobne da prime ili otpuste protone pri promeni pH vrednosti okoline. Male promene pH mogu da izazovu značajne promene stepena bubrenja polimerne mreže.

U zavisnosti od vrste jonske grupe, pH osetljivi hidrogelovi mogu biti anjonski, katjonski ili amfifilni. Anjonski hidrogelovi najčešće imaju karboksilne ili sulfonske bočne grupe, katjonski uglavnom sadrže bočne amino grupe, dok amfifilni poseduju i anjonske i katjonske bočne grupe [95].

Do promena stepena bubrenja hidrogelova koji sadrže jonske grupe u bočnom lancu dolazi blizu pK vrednosti kiselih, odnosno baznih grupa. U vodenom rastvoru, određene pH vrednosti i jonske jačine, dolazi do jonizacije bočnih grupa, usled čega nastaje fiksno naelektrisanje na polimernoj mreži [76]. Pojavom naelektrisanja dolazi do elektrostatičkog odbijanja između istoimenih naelektrisanja na polimernim lancima. Usled odbijanja između istoimenog naelektrisanja dolazi do povećanja rastojanja između delova lanaca pri čemu se povećava stepen bubrenja hidrogelova.

Do deprotonovanja anjonskih grupa dolazi pri pH vrednostima medijuma većim od pK_a vrednosti anjonskih grupa i u tom slučaju oni bubre. Obrnuto je u slučaju bubrenja katjonskih hidrogelova, oni sadrže bazne grupe koje jonizuju u medijumu čija je pH vrednost niža od pK_b vrednosti katjonske grupe. Ponašanje pH-osetljivog anjonskog hidrogela prikazano je na Slici 2.5. Hidrogelovi koji poseduju i anjonske i katjonske bočne grupe bubre na vrlo visokim i vrlo niskim pH, kada dolazi do jonizacije grupa koje ulaze u njihov sastav [76, 96].



Slika 2.5. Ponašanje anjonskog pH-osetljivog hidrogela.

2.3.1.2. Temperaturno osetljivi hidrogelovi

Temperaturno osetljivi hidrogelovi reaguju na promenu temperature okolnog medijuma, što se ogleda značajnom promenom zapremine hidrogela sa malom promenom temperature. Zajedničko za sve temperaturno osetljive hidrogelove je prisustvo hidrofobnih (metil, etil i propil grupa) i hidrofilnih (karboksilna, hidroksilna i sl.) grupa u polimernoj mreži.

Svi temperaturno osetljivi hidrogelovi imaju specifičnu temperaturu na kojoj dolazi do promene njihove zapremine (Volume Phase Temperature Transition -VPTT). Određene molekulske interakcije, hidrofobnost i vodonične veze imaju važnu ulogu u promeni stepena bubrenja hidrogelova [97]. Kada je hidrogel u nabubrelom stanju, molekuli vode formiraju vodonične veze sa polarnim grupama polimerne mreže i lokalizuju se oko hidrofobnih grupa u vidu „poluvezane“ vode. Na temperaturama iznad vrednosti VPTT, vodonične veze uspostavljene između vode i polarnih grupa polimernih lanaca u poređenju sa polimer-polimer i voda-voda interakcijama postaju slabije što dovodi do brze dehidracije sistema [98]. U tom slučaju iz hidrogela se oslobađaju molekuli vode/fizioloških fluida što rezultira kontrakovanjem polimerne mreže i smanjenjem vrednosti stepena bubrenja hidrogela [97].

Razlikuju se tri vrste temperaturno-osetljivih hidrogelova [99]:

- pozitivno temperaturno-osetljivi hidrogelovi
- negativno temperaturno-osetljivi hidrogelovi i
- termoreverzibilni hidrogelovi.

Pozitivno temperaturno-osetljivi hidrogelovi imaju gornju kritičnu temperaturu rastvora (Upper Critical Solution Temperature - UCST). Na temperaturama višim od UCST ovi hidrogelovi bubre, dok se na nižim temperaturama skupljaju. Za razliku od njih, negativno temperaturno-osetljivi hidrogelovi imaju donju kritičnu temperaturu rastvora (Lower Critical Solution Temperature - LCST), iznad koje se skupljaju sa porastom temperature [98].

2.3.2. Struktura mreže

Struktura hidrogelova je najbitniji faktor koji uslovljava njihova svojstva i primenu. Podešavanjem sastava hidrogelova, a samim tim i parametara mreže, mogu se dobiti hidrogelovi odgovarajućih svojstava za željenu primenu.

Najvažniji parametri koji se koriste za karakterisanje hidrogelova su:

- zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju, $\varphi_{2,s}$
- srednja molska masa polimernog lanca između dve susedne tačke umreženja, \overline{M}_c
- veličina pora tj. prostor između polimernih lanaca kroz koji se odvija difuzija molekula, ξ

Zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju predstavlja meru zapremine fluida koja je apsorbovana u hidrogelu, a molekulska masa između dve tačke umreženja je mera stepena umreženja polimera. Svi ovi parametri su međusobno zavisni i mogu se izračunati teorijski ili na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka o bubrenju [94].

Zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju predstavlja meru količine fluida koju hidrogel može da apsorbuje i izračunava se kao recipročna vrednost ravnotežnog stepena bubrenja (Q_e):

$$\varphi_{2,s} = \frac{1}{1 + Q_e} \quad (25)$$

Za izračunavanje molekulske mase između dve tačke umreženja za jonski hidrogel sa dve karboksilne grupe, primenjuje se sledeća jednačina [94]:

$$\frac{V_1 X^2 \varphi_{2,s}^2}{4IV_r^2} \left[\frac{(2K_{a1}K_{a2} + 10^{-pH} K_{a1})}{2(10^{-pH})^2 + 10^{-pH} K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \right]^2 = [\ln(1 - \varphi_{2,s}) + \varphi_{2,s} + \chi\varphi_{2,s}^2] + \left(\frac{V_1 \rho}{\overline{M}_c} \right) \varphi_{2,r}^{2/3} \varphi_{2,s}^{1/3} \quad (26)$$

gde su: K_{a1} i K_{a2} prva i druga konstanta disocijacije, X je maseni udeo dikarbonske kiseline, I je jonska jačina medijuma za bubrenje, $\varphi_{2,s}$ je zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju, $\varphi_{2,r}$ je zapreminski udeo polimera u relaksiranom stanju, V_1 je

molska zapremina vode, ρ je gustina polimera, \bar{V}_r je srednja molska zapremina polimerne jedinice koja se ponavlja i χ je Florijev parameter interakcije polimer-rastvarač.

Parameter interakcije polimer-rastvarač se može izračunati primenom sledeće jednačine [100]:

$$\chi = \frac{\ln(1 - \varphi_{2,S}) + \varphi_{2,S}}{\varphi_{2,S}^2} \quad (27)$$

Veličina pora se računa pomoću sledeće jednačine [101]:

$$\xi = \alpha \left(\bar{r}^2 \right)^{1/2} \quad (28)$$

gde je α stepen izduženja polimernog lanca u bilo kom pravcu, a $(\bar{r}^2)^{1/2}$ kvadratni koren srednjeg kvadrata rastojanja neporemećenog lanca između dva susedna mesta umreženja.

Stepen izduženja polimeranog lanca se dobija iz izraza:

$$\alpha = \varphi_{2,S}^{-1/3} \quad (29)$$

Za određivanje kvadratnog korena srednjeg kvadrata rastojanja koristi se sledeća jednačina:

$$\left(\bar{r}_0^2 \right)^{1/2} = l \left(\frac{2C_n \bar{M}_c}{M_r} \right)^{1/2} \quad (30)$$

gde je C_n Florijev karakterističan odnos koji definiše konformaciju polimera i konstantan je za dati sistem polimer-rastvarač, l je dužina C-C veze u osnovnom lancu, M_r molska masa osnovne strukturne jedinice koja čini polimerni lanac [102].

2.3.3. Bubrenje hidrogelova

Jedno od najvažnijih svojstava hidrogelova jeste sposobnost da u kontaktu sa vodom bubre usled čega im se povećava zapremina. Uranjanjem hidrogela u vodu dolazi do interakcija između makromolekulskih lanaca i molekula vode. Ove interakcije su dovoljno jake da izduže lance između čvorova mreže, ali ne i da raskinu veze kojima su umreženi makromolekulski lanci [76]. Ponašanje hidrogelova prilikom bubrenja zavisi od velikog broja parametara kao što su: svojstava polimerne mreže (stepen umreženja, naelektrisanje, koncentracija i pKa jonizujućih grupa, stepen jonizacije, hidrofilnost ili hidrofobnost [103]), osobina medijuma u kom se bubrenje odvija (pH, jonska jačina i vrsta pufera [104]).

Kako bi se odredile osnovne karakteristike procesa bubrenja, pre svega kinetika i ravnotežni stepen bubrenja, potrebno je da se prati promena mase ili zapremine hidrogela tokom bubrenja.

Stepen bubrenja (Q_t) definiše se kao razlika između mase nabubrela hidrogela u vremenu t (m_t) i mase suvog uzorka (kserogela) (m_0), podeljena masom kserogela (m_0) na konstantnoj temperaturi i izračunava se pomoću jednačine (31):

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (31)$$

Ravnotežni stepen bubrenja (Q_e) predstavlja stepen bubrenja hidrogela u stanju ravnoteže, kada uzorak hidrogela dostigne konstantnu masu (m_e):

$$Q_e = \frac{m_e - m_0}{m_0} \quad (32)$$

Za opisivanje mehanizam transporta fluida kroz hidrogel najčešće se koristi Ritger-Pepasova jednačina difuzije. Pod pretpostavkom da bubrenje hidrogelova podrazumeva povećanje rastojanja između polimernih lanaca, Ritger i Pepas su dali polu-empirijsku jednačinu koja opisuje promenu mase hidrogela sa vremenom u toku procesa bubrenja [105]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = kt^n \quad (33)$$

gde su m_t i m_∞ masa vode apsorbovane u trenutku t , odnosno pri dostizanju ravnoteže, n difuzioni eksponent koji opisuje mehanizam transporta penetranta i zavisi od oblika uzorka, koeficijent k karakteristična konstanta hidrogela koja predstavlja konstantu brzine ovog modela i t vreme bubrenja.

U Tabeli 2.4. su prikazani mogući mehanizmi transporta fluida kroz hidrogel u zavisnosti od vrednosti difuzionog eksponenta.

Tabela 2.4. Mehanizmi transporta fluida u hidrogel na osnovu vrednosti difuzionog eksponenta.

Mehanizam transporta	Difuzioni eksponent, n
Fick-ova difuzija	$n \leq 0,5$
Ne-Fick-ova difuzija	$0,5 < 1,0$
Tip II	$n = 1,0$
Super slučaj, tip III	$n > 1,0$

Za vrednost $n \leq 0,5$, dominantan mehanizam transporta fluida u gel je Fick-ova difuzija. U ovom slučaju proces bubrenja je difuziono kontrolisan jer je difuzija fluida u gel sporija od relaksacije polimernih lanaca. Za vrednost $n = 1,0$, relaksacija polimernih lanaca je glavni factor koji kontroliše transport fluida i ovaj mehanizam transporta se naziva Tip II [106]. Ako je $0,5 < n < 1$, onda je dominantan tip transporta fluida ne-Fick-ova (anomalna) za koju je karakteristično da su slične brzina difuzije fluida u hidrogel i brzina relaksacije polimernih lanaca [107]. U slučaju da je $n > 1$ reč je o super tipu II difuzije i ovaj proces je takođe kontrolisan relaksacijom lanaca [108].

2.3.4. Primena hidrogelova za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda

Poslednjih decenija polimerni hidrogelovi privlače veliku pažnju naučne javnosti i pronalaze primenu u mnogim oblastima jer u poređenju sa ostalim čvrstim sorbentima

imaju brojne prednosti kao što su biokompatibilnost, biodegradabilnost, sposobnost ugrađivanja različitih funkcionalnih grupa u polimernu mrežu, lako rukovanje kao i mogućnost ponovne upotrebe. Posebnu pažnju privlače “inteligentni” hidrogelovi, koji imaju sposobnost promene zapremine i do nekoliko stotina puta kao odgovor na delovanje faktora kao što su temperatura, svetlost, električno polje, pH sredine, jonska jačina, itd. Među njima, pH osetljivi hidrogelovi su posebno interesantni jer poseduju jonske funkcionalne grupe i široko su proučavani kao sorbenti za uklanjanje jona teških metala uz otpadnih voda [107, 109]. Zahvaljujući prethodno pomenutim svojstvima sprovedena su brojna istraživanja o upotrebljivosti hidrogelova u svrhe prečišćavanja voda zagađenih teškim metalima kao što su Pb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn [92, 110-112].

Sve veći broj autora poslednjih godina ispituje sorpciju teških metala na prirodnim hidrogelovima. Osnovne prednosti prirodnih u odnosu na sintetske hidrogelove su biokompatibilnost, biodegradabilnost i odsustvo toksičnih sporednih proizvoda [113-115]. Hidrogelovi na bazi hitozana su jedni od najviše ispitivanih hidrogelova sa gledišta sorpcije jona metala iz vodenih rastvora [112, 116]. Međutim, iako se mnogi istraživači bave sorpcijom metala na hidrogelovima sintetisanim od prirodnih polimera, dokazano je da sintetski hidrogelovi imaju bolje sorpcione sposobnosti, mehanička svojstva, mogućnost uključivanja različitih funkcionalnih grupa u polimernu mrežu, selektivnost, i najvažnije, mogu se regenerisati i ponovo koristiti.

Hidrogelovi na bazi 2-hidroksietil akrilata (HEA) su ispitivani kao sorbenti jona teških metala u više studija [117-120]. Sva istraživanja ukazuju na to da su hidrogelovi na bazi HEA perspektivni sorbenti za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. Na osnovu dosadašnjih saznanja, hidrogelovi na bazi 2-hidroksietil akrilata (HEA) i itakonske kiseline (IK) sintetisani u ovom radu i upotrebljeni kao sorbenti za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora do sada nisu bili predmet ranijih istraživanja.

EKSPERIMENTALNI DEO

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U okviru eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije prikazani su reaktanti i materijali koji su bili potrebni za izvođenje istraživanja obuhvaćenih ovom disertacijom. Opisan je i detaljan postupak sinteze hidrogelova. Takođe, opisani su i uslovi pri kojima su urađeni eksperimenti sorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na ispitivanim hidrogelovima.

3.1. Dobijanje hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline

U ovom radu su polimerizacijom preko slobodnih radikala sintetisani hidrogelovi na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline. Sinteze P(HEA/IK) hidrogelova su izvedene u prisustvu inicijatora kalijum persulfata (KPS), umreživača etilenglikol dimetakrilata (EGDMA) i aktivatora tetrametenilen diamina (TEMED). Tokom sinteze hidrogelova varirani su udeli itakonske kiseline.

3.1.1. Reaktanti

U sintezama kopolimernih hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline korišćeni su sledeći reaktanti:

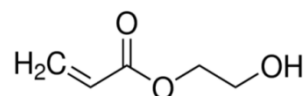
- Monomeri, 2-hidroksietil akrilat, HEA (Sigma-Aldrich, Nemačka) i itakonska kiselina, IK (Fluka, Nemačka),
- Inicijator, kalijum persulfat, KPS (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- Umreživač, etilenglikol dimetakrilat, EGDMA (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- Aktivator, N,N,N',N' tetrametenilen diamin, TEMED (Sigma-Aldrich, Nemačka).

Navedene hemikalije su upotrebljene u obliku dobijenom od proizvođača, bez daljeg prečišćavanja. U svim eksperimentima je korišćena destilovana voda.

Monomeri

2-hidroksietil akrilat

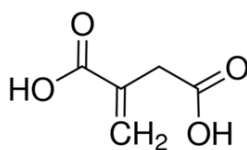
U sintezama je korišćen 2-hidroksietil akrilat, molekulske formule $C_5H_8O_3$, molske mase $116,12 \text{ g mol}^{-1}$. HEA je bezbojna prozirna tečnost koja se rastvara u vodi i organskim rastvaračima. Gustina ovog monomera na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $1,011 \text{ g cm}^{-3}$, a temperatura ključanja $190\text{-}192 \text{ }^\circ\text{C}$. Strukturna formula 2-hidroksietil akrilata je prikazana na Slici 3.1.



Slika 3.1. Strukturna formula 2-hidroksietil akrilata.

Itakonska kiselina

Itakonska kiselina je nezasićena dikarbonska organska kiselina koja se industrijski dobija fermentacijom ugljenih hidrata. To je beli, kristalni puder, rastvoran u vodi, a stabilan u kiseljoj, neutralnoj i slabo baznoj sredini. Molekulska formula itakonske kiseline je $C_5H_6O_4$, temperatura topljenja je $162\text{-}164 \text{ }^\circ\text{C}$, a gustina $1,63 \text{ g cm}^{-3}$. Konstante disocijacije karboksilnih grupa itakonske kiseline su $pK_{a1}=3,85$ i $pK_{a2}=5,45$. Strukturna formula itakonske kiseline je prikazana na Slici 3.2.

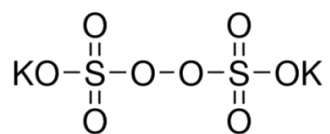


Slika 3.2. Strukturna formula itakonske kiseline.

Inicijator

Kalijum persulfat

Kao inicijator reakcije polimerizacije pri sintezi hidrogelova korišćen je kalijum persulfat (KPS), bruto formule $K_2S_2O_8$, molske mase $270,32 \text{ g mol}^{-1}$. To je bela, kristalna supstanca, rastvorljiva u vodi, čija je temperatura topljenja $325 \text{ }^\circ\text{C}$. Strukturna formula kalijum persulfat-a je prikazana na Slici 3.3.

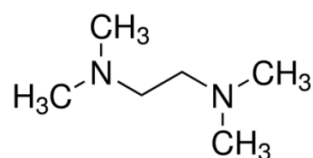


Slika 3.3. Strukturna formula kalijum persulfat-a.

Ubrzivač

N,N,N',N'-tetrametilenetilen diamin

N,N,N',N'-tetrametilenetilen diamin (TEMED) je korišćen kao ubrzivač pri sintezi hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilat-a i itakonske kiseline. TEMED je žućkasta tečnost, neprijatnog i oštrog mirisa, rastvorna u vodi, bruto formule $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ i molske mase $116,20 \text{ g mol}^{-1}$. Strukturna formula N,N,N',N'-tetrametilenetilen diamin-a je prikazana na Slici 3.4.

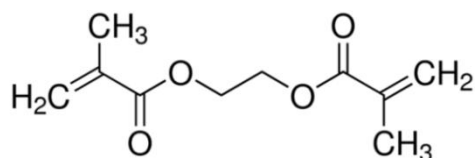


Slika 3.4. Strukturna formula N,N,N',N'-tetrametilenetilen diamin-a.

Umreživač

Etilenglikol dimetakrilat

Kao umreživač prilikom sinteze hidrogelova korišćen je etilenglikol dimetakrilat (EGDMA), bruto formule $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, molske mase $198,22 \text{ g mol}^{-1}$. To je bezbojna tečnost, nerastvorna u vodi. Strukturna formula etilen glikoldimetakrilat-a je prikazana na Slici 3.5.



Slika 3.5. Strukturna formula etilen glikol dimetakrilat-a.

3.1.2. Sinteza hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline

P(HEA/IK) hidrogelovi su sintetisani polimerizacijom preko slobodnih radikala na 50 °C. Pri sintezama je variran sadržaj monomera, dok je koncentracija inicijatora, umreživača i aktivatora bila konstantna. Sintetisane su četiri serije uzoraka sa udelima itakonske kiseline od 2,0, 5,0, 7,0 i 10,0. Odmerene mase reaktanata su prikazane u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Potrebne količine reaktanata za sintezu P(HEA/IK) hidrogelova.

	P(HEA/2IK)	P(HEA/5IK)	P(HEA/7IK)	P(HEA/10IK)
HEA (g)	0,980	0,950	0,930	0,900
IK (g)	0,020	0,050	0,070	0,100
KPS (g)	0,015	0,015	0,015	0,015
EGDMA (g)	0,050	0,050	0,050	0,050
TEMED (g)	0,010	0,010	0,010	0,010

Odmerene mase reaktanata su rastvorene u odgovarajućoj zapremini smeše destilovane vode i etanola, dok je inicijator rastvoren u destilovanoj vodi. Svaki od reaktanata je rastvaran posebno. Nakon rastvaranja, komponente su pomešane, dodata je odmerena količina umreživača, a zatim su rastvori prođuvani azotom 20 minuta. Nakon toga u smešu je dodata odmerena količina ubrzivača, a zatim je reakciona smeša izlivena u kalup koji se sastoji od dve staklene ploče odvojene PVC crevom debljine 2 mm. Reakciona smeša je ostavljena na 50 °C da polimerizuje tokom 24 h. Po završetku reakcije, staklene ploče su odvojene, a hidrogel je isečen na diskove prečnika 10 mm i debljine 2 mm koji su zatim potapani u destilovanu vodu kako bi se odstranile neproreagovale materije. Destilovana voda je menjana svakodnevno tokom sedam dana. Uzorci su osušeni na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Suvi uzorci su bili prečnika $0,450 \pm 0,010$ cm i debljine $0,150 \pm 0,010$ cm.

3.1.3. Karakterizacija hidrogelova

3.1.3.1. Bubrenje hidrogelova

Proces bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova praćen je gravimetrijski u puferским rastvorima različitih pH vrednosti (od 2,2 do 8,0). Takođe, bubrenje je praćeno i u destilovanoj vodi na 25 °C.

Na početku svakog eksperimenta, suvi uzorci (kserogelovi) u obliku diska su izmereni (m_0), a zatim potopljeni u 50 ml destilovane vode ili pufera. U određenim vremenskim intervalima, hidrogelovi su vađeni iz vode, uklonjen je višak tečnosti sa površine kako bi se uklonila zaostala voda i ponovo izmereni (m_t). Merenja su vršena sve do postizanja konstantne mase, odnosno dok se hidrogelovi nisu našli u stanju ravnoteže. Stepen bubrenja je računat prema jednačini:

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (34)$$

gde su: m_t - masa nabubrelog gela u vremen t i m_0 – masa suvog gela.

Ravnotežni stepen bubrenja (Q_e) je izračunat prema sledećoj jednačini:

$$Q_e = \frac{m_e - m_0}{m_0} \quad (35)$$

gde je m_e masa hidrogela u stanju ravnoteže.

Proces bubrenja je praćen i na različitim temperaturama (10, 25, 45 i 50 °C) kako bi se ispitalo da li su P(HEA/IK) hidrogelovi temperaturno osetljivi. Kako bi prilikom merenja temperature bila konstantna merenja su izvedena u sušnici koja je bila podešena na određenu temperaturu.

Sintetisani hidrogelovi na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline karakterisani su primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), dinamičko-mehaničke analize (DMA) i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC), kao i praćenjem procesa bubrenja.

3.1.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Za snimanje FTIR spektara korišćen je instrument Bomem Michelfan MB-102 FTIR spektrofotometar. Sprašeni uzorci su pomešani sa kalijum bromidom (KBr, Sigma-Aldrich, Nemačka) u odnosu 1:100, a zatim komprimovani da bi se dobile KBr pločice, potrebne za snimanje spektara. Spektri su dobijeni u rasponu talasnog broja od 400-4000 cm^{-1} , na 25 °C.

3.1.3.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Analiza morfologije sintetisanih hidrogelova je ispitana na JEOL JMS-5800 skenirajućem elektronskom mikroskopu. Pre izvođenja eksperimenata uzorci hidrogelova nabubrelih do ravnoteže su liofilizovani pomoću liofilizatora Modulyo Freeze Dryer System Edwards. Kako bi se izbegle deformacije pri lomljenju uzoraka, liofilizovani uzorci su potopljeni u tečni azot, a zatim isečeni. Nakon toga, uzorak je prelomljen i stavljen u naparivač JEOL JEE-SS vacuum evaporator kako bi se metalizirao. Za metaliziranje je korišćena legura zlato-paladijum (15/85).

3.1.3.4. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Termička svojstva sintetisanih hidrogelova su ispitana upotrebom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Za snimanje DSC krivih korišćen je uređaj TA Instruments DSC Q2000 system. Svi uzorci hidrogelova su pre snimanja bili dodatno sušeni u trajanju od 24 h na 40 °C. DSC krive su snimljene u atmosferi azota (protok 50 ml min^{-1}) pri brzini zagrevanja od 20 °C min^{-1} . Ispitivanje je izvršeno u dva (zagrevanje/hlađenje) ciklusa u temperaturnom opsegu od -50 do 150 °C kako bi se

uklonila eventualna zaostala vlaga. Temperatura ostakljivanja (T_g) je određena kao srednja vrednost između početka i kraja promene nagiba (fazne transformacije) dobijene DSC krive.

3.1.3.5. Dinamičko-mehanička analiza hidrogelova (DMA)

Mehanička svojstva sintetisanih hidrogelova su praćena na mehaničkom spektrometru, Discovery Hybrid Rheometer HR2 (TA Instruments). Korišćena je geometrija paralelnih ploča prečnika 25 mm. Merenja su izvedena na hidrogelovima (diskovi prečnika 25 mm i debljine oko 2,5 mm) prethodno nabubrelim do stanja ravnoteže u destilovanoj vodi, na temperaturi od 25 °C. Hidrogelovi su izloženi konstantnom naponu na smicanje, sa deformacijom od 1 %, pri promeni frekvencije od 0,1 rad s⁻¹ do 100 rad s⁻¹.

3.2. Sorpcija jona olova, kadmijuma i nikla iz vodenih rastvora

Sorpcija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na P(HEA/IK) hidrogelovima ispitana je u stacionarnim uslovima. Eksperimentalni uslovi sorpcije određeni su na osnovu preliminarnih ispitivanja. Svi eksperimenti su izvođeni u sudovima zapremine 80 ml, u kojima se nalazilo 50 ml rastvora metala i 0,03 g hidrogela.

Za pripremu rastvora metala olova, kadmijuma i nikla različitih koncentracija upotrebljene su odgovarajuće soli nitrata metala (Pb(NO₃)₂ (Merck, p.a.), Cd(NO₃)₂·4H₂O (Merck, p.a.), Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck, p.a.)). Radni rastvori jona metala su pripremani od osnovnih rastvora metala koncentracije 1000 mg L⁻¹. Tokom tretmana rastvori metala su neprekidno mešani magnetnom mešalicom brzinom od 100 rpm, i održavani na konstantnoj temperaturi.

Inicijalni pH rastvora je podešavan na odgovarajuću vrednost pomoću rastvora HNO₃ ili NaOH, koncentracija 0,1 ili 0,01 mol L⁻¹, uz pH-metar sa staklenom elektrodom (Hanna). Rastvori nisu puferisani zbog mogućeg kompleksirajućeg delovanja sastojaka pufera, što bi uticalo na efikasnost sorpcije metala. Svi uzorci su konzervirani dodavanjem dve kapi koncentrovane HNO₃.

Varirani su različiti parametri kao što su pH rastvora, masa sorbenta, količina soli u rastvoru, vreme kontakta, početna koncentracija rastvora metala, sadržaj konkurentnih jona metala i temperatura, kako bi se odredio njihov uticaj na efikasnost uklanjanja jona olova, kadmijuma i nikla iz vodenih rastvora.

Merenje koncentracije jona metala u vodenim rastvorima izvedeno je na uređaju ICP-OES Thermo iCAP 6500 system. Uređaj je opremljen Thermo iTEVA softverom, koncentričnim nebulajzerom i Cyclonic sprej komorom. Kalibracioni standardi i slepe probe su pripremani u 2 % azotnoj kiselini za sva merenja. Svi eksperimenti su rađeni u triplikatu, a rezultati su izraženi kao srednja vrednost.

Sorpcioni kapacitet je izračunat iz razlike početne i krajnje koncentracije jona metala u momentu uzorkovanja, prema sledećoj jednačini:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_0} \quad (36)$$

gde je q sorpcioni kapacitet jona metala (mg g^{-1}), C_0 i C_e su početna i krajnja koncentracija jona metala (mg L^{-1}), V je zapremina rastvora jona metala (L) i m_0 je masa hidrogela (g).

Efikasnost uklanjanja jona metala je izračunata na osnovu sledeće jednačine:

$$\text{Efikasnost sorpcije (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (37)$$

3.2.1. Karakterizacija hidrogelova nakon sorpcije jona olova, kadmijuma i nikla iz vodenih rastvora

Hidrogelovi su karakterisani nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske (SEM) mikroskopije, dinamičko-mehaničke analize (DMA) i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC). Priprema uzoraka za navedene karakterizacije je bila ista kao i priprema čistih uzoraka hidrogelova.

3.2.1.1. Analiza mikroskopijom atomskih sila (AFM)

Za snimanje topografije površine hidrogela pre i nakon sorpcije korišćena je mikroskopija atomskih sila. AFM merenja su izvedena u standardnom tačkastom modu u vazduhu, koristeći uređaj AutoProbe CPResearch, TM microscopes.

3.2.1.2. Uticaj pH

Ispitivanje uticaja pH rastvora na sorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ispitan je sa radnim rastvorima metala koncentracije $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ kojima su podešavane početne pH vrednosti u opsegu od 2,0 do 7,0 pomoću rastvora HNO_3 ili $NaOH$. Hidrogel mase 0,03 g je potopljen u 50 ml vodenog rastvora metala uz stalno mešanje tokom 48 h na $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.1.3. Uticaj mase hidrogela

Ispitivanje uticaja mase hidrogela na sorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} izvedeno je potapanjem hidrogela čija masa je varirala od 0,008 do 0,09 g u vodeni rastvor metala uz stalno mešanje tokom 48 h na magnetnoj mešalici i temperature od $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.1.4. Uticaj soli

Kako bi se ispitao uticaj soli u rastvoru metala na sorpciju sorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , jonske jačine rastvora metala su varirane u opsegu od 0 do $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Radna temperature je bila $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa hidrogela 0,03 g i pH vrednost rastvora 5,5.

3.2.1.5. Uticaj temperature

Eksperimenti su rađeni na temperaturama od: 10, 25 i $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Koncentracija metala je bila $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, inicijalni pH 5,5, masa hidrogela 0,03 g, a uzorci su uzeti nakon 48 h. Na osnovu dobijenih rezultata o količini sorbovanih jona na P(HEA/IK) hidrogelu pri različitim temperaturama, izračunati su termodinamički parametri sorpcije (ΔH° , ΔS° i ΔG°).

3.2.1.6. Uticaj koncentracije jona metala

Uticaj početne koncentracije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , na efikasnost uklanjanja pomoću P(HEA/IK) hidrogela ispitan je pri inicijalnim koncentracijama jona metala od 10 do 520 mg L^{-1} , u period od 48 h, na pH 5,5 i temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni eksperimentalni rezultati analizirani su pomoću pet modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim, Redlich-Peterson-ovom, Temkin-ovom i Dubinin-Raduškevič-evim.

3.2.1.7. Uticaj vremena kontakta

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} ispitan je tako što su početne koncentracije rastvora jona teških metala ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) i pH vrednost (5,5) održavani konstantnim tokom vremenskog intervala od 0 do 48 h. Zapremina radnih rastvora je iznosila 100 ml, a uzorci od po 5 ml su uzimani u tačno određenim vremenskim intervalima.

3.2.1.8. Kompetitivna sorpcija

Međusobni uticaj jona ispitivanih metala na efikasnost njihovog uklanjanja pomoću P(HEA/IK) hidrogelova ispitan je u rastvorima binarnih smeša metala (Pb^{2+} - Cd^{2+} , Pb^{2+} - Ni^{2+} , Cd^{2+} - Ni^{2+}), ternerne smeše (Pb^{2+} - Cd^{2+} - Ni^{2+}) i smeše koja je sadržala šest metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}). Koncentracija svakog metala u smeši je bila $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. Svi ostali uslovi su bili kao u prethodnim eksperimentima.

3.2.1.9. Ispitivanje desorpcije i ponovne upotrebe hidrogelova

U cilju pronalaženje najefikasnijeg desorpcionog sredstva ispitana je desorpcija metala pomoću 0,1 M rastvora sledećih kiselina: CH_3COOH , HCl i HNO_3 . Uticaj rastvora kiselina na efikasnost desorpcije je ispitana mešanjem 0,03 g hidrogela nakon sorpcije teških metala sa 50 ml 0,1 M rastvora kiseline na magnetnoj mešalici tokom 48 h. Da bi se ispitaio uticaj pH desorpcionog medijuma na efikasnost desorpcije, pH vrednosti su podešene od 1,5 do 5,5 razblaživanjem HNO_3 .

U cilju procene mogućnosti ponovne upotrebe hidrogelova kao sorbenata konsektivno su izvedeni procesi sorpcije/desorpcije tri puta upotrebom desorpcionog sredstva koji se pokazao kao nejefikasniji za desorpciju.

$$\text{Efikasnost desorpcije (\%)} = \frac{\text{kolicina desorbovanih jona metala}}{\text{kolicina sorbovanih jona metala}} \cdot 100 \quad (38)$$

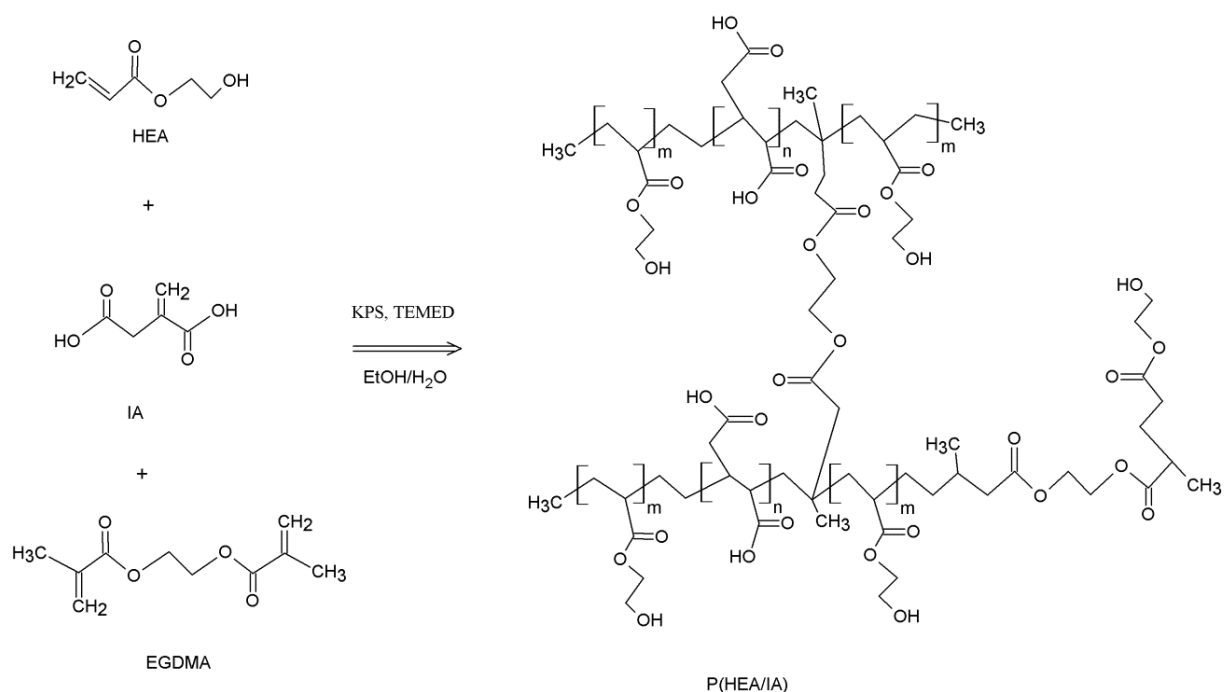
REZULTATI I DISKUSIJA

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Sinteza i karakterizacija hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline

U ovom poglavlju prikazana je sinteza i karakterizacija hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline P(HEA/IK). Hidrogelovi su sintetisani polimerizacijom preko slobodnih radikala na 25 °C, u prisustvu KPS-a kao inicijatora, umreživača EGDMA-a i aktivatora TEMED-a. Pri sintezama je koncentracija inicijatora i umreživača bila konstantna, dok je variran odnos itakonske kiseline i 2-hidroksietil akrilata.

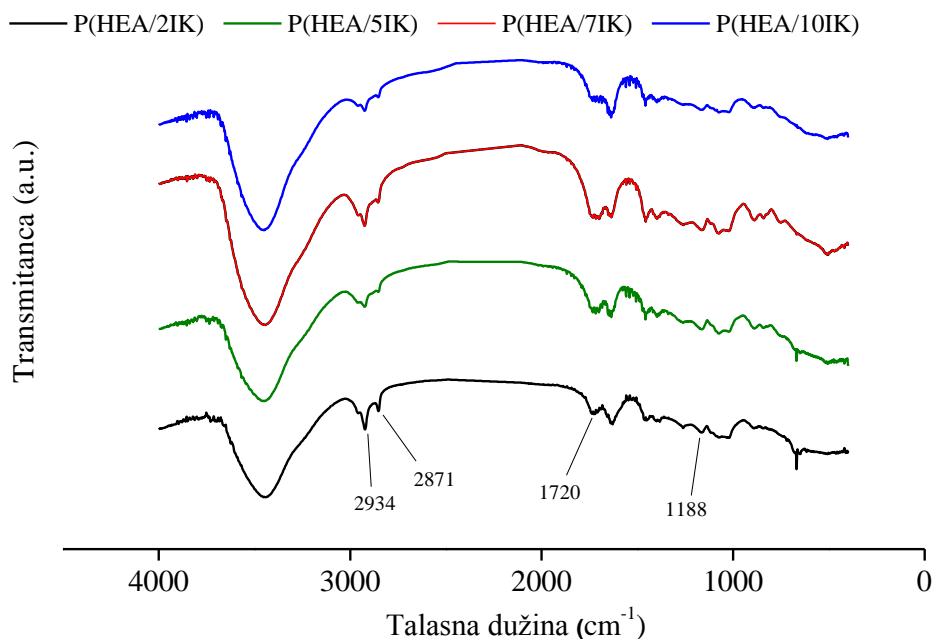
Karakterisanje dobijenih hidrogelova izvedeno je FTIR, SEM, AFM, DMA i DSC analizom. Ispitano je ponašanje hidrogelova pri bubrenju, određeni su kinetički parametri bubrenja kao i parametri mreže.



Shema 4.1. Sinteza hidrogelova na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline.

4.1.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Kako bi se potvrdila struktura sintetisanih P(HEA/IK) hidrogelova kao i priroda formiranih veza, urađena je FTIR analiza, a dobijeni spektri P(HEA/2IK), P(HEA/5IK), P(HEA/7IK) i P(HEA/10IK) hidrogelova su prikazani na Slici 4.1.



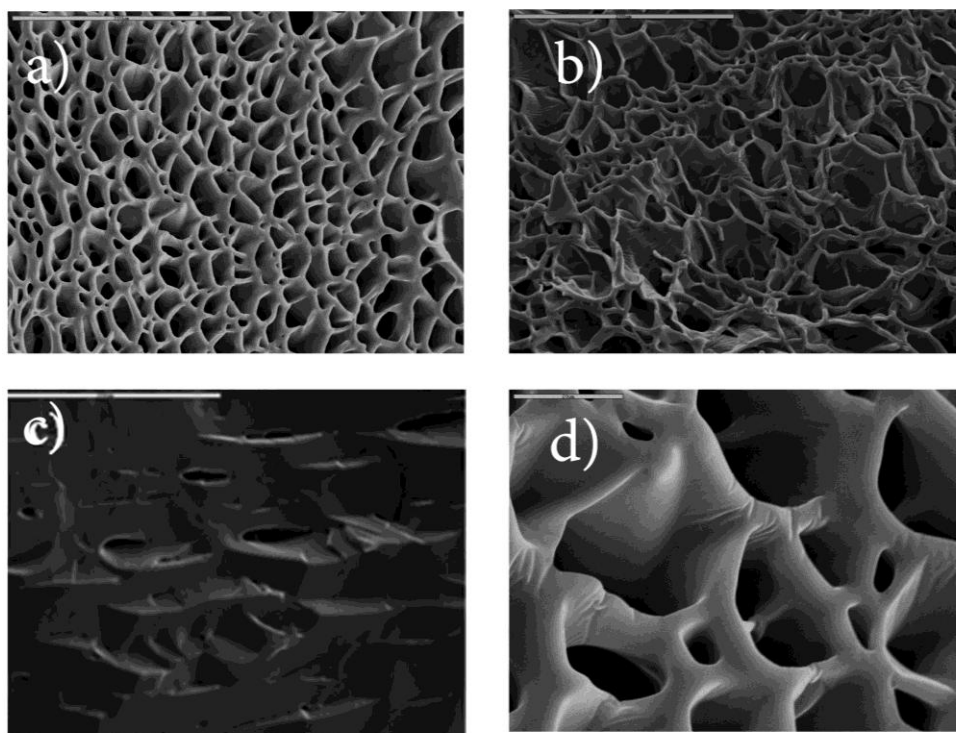
Slika 4.1. FTIR spektri (a) P(HEA/2IK), (b) P(HEA/5IK), (c) P(HEA/7IK), (d) P(HEA/10IK) hidrogelova.

FTIR spektri svih P(HEA/IK) hidrogelova su međusobno slični. Svaki spektar pokazuje široku apsorpcionu traku u oblasti od 3700-3100 cm^{-1} što odgovara O-H vibracijama istezanja karboksilne grupe itakonske kiseline [121]. Pik na 1720 cm^{-1} potiče od tipične vibracije karbnilne grupe iz itakonske kiseline [122]. Pikovi na 2871 and 2934 cm^{-1} potiču od istezanja C-H veze [123]. Pik koji se javlja na 1180 cm^{-1} odgovara karboksilnom C-O rastezanju [124].

4.1.2. Analiza morfologije (SEM)

Unutrašnja morfologija sintetisanih hidrogelova ispitana je SEM analizom poprečnih preseka liofilizovanih uzoraka. Takođe, SEM analizom je ispitana i uticaj pH

medijuma za bubrenje na morfologiju sintetisanih hidrogelova. Dobijeni mikrografi su predstavljeni na Slici 4.2.



Slika 4.2. SEM mikrografi uzoraka: (a) P(HEA/2IK), (b) P(HEA/10IK) hidrogelovi nabubrela u vodi (bar 200 μm); P(HEA/2IK) nabubrela u vodi na (c) pH 2.0, (d) pH 6 (bar 20 μm).

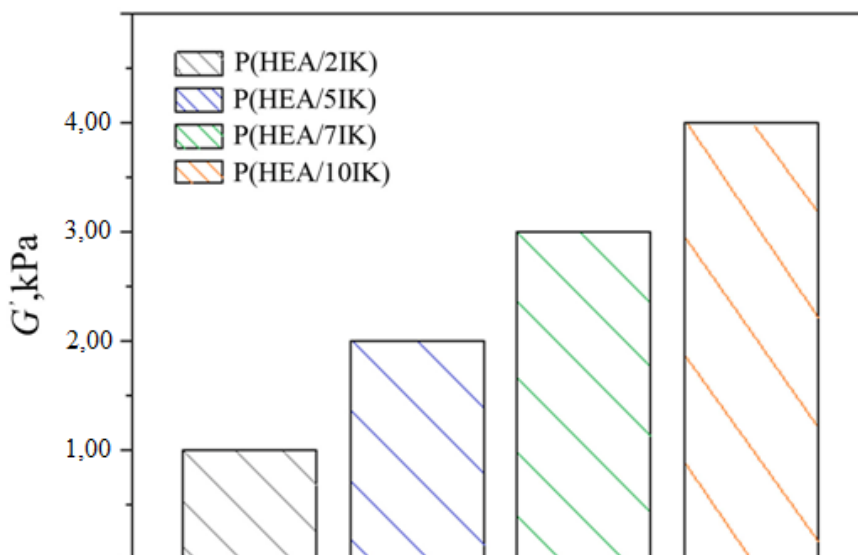
SEM mikrografi poprečnog preseka P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK) hidrogelova (Slike 4.2. (a) i (b)) pokazuju da hidrogelovi imaju izrazito poroznu strukturu. Očigledno je da se sa povećanjem udela itakonske kiseline mikrostruktura hidrogela menja, odnosno sa dodatkom IK povećava se poroznost hidrogela. P(HEA/2IK) hidrogel ima karakterističnu “saće” poroznu strukturu, dok je struktura P(HEA/10IK) prilično neregularna sa neznatno manjim porama. Snimljeni mikrografi su u skladu sa rezultatima bubrenja ispitivanih hidrogelova.

Na Slici 4.2. ((c) i (d)) su prikazane mikrografije uzoraka P(HEA/2IK) nabubrela do ravnoteže u rastvorima različitih pH vrednosti 2,0 (c) i 6,0 (d). Jasno se može uočiti da morfologija hidrogelova veoma zavisi od pH vrednosti. Morfologija P(HEA/2IK) uzorka na niskim pH vrednostima pokazuje kompaktnu strukturu sa malim neuniformno raspoređenim elipsoidnim porama. Veće, pravilne pore su uočene za uzorak bubren na

pH 6,0 usled jonizacije COOH grupa, što je u skladu sa rezultatima bubrenja hidrogelova.

4.1.3. Mehanička svojstva (DMA)

S obzirom da je u ovom radu ispitana primena P(HEA/IK) hidrogelova za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora (poglavlje 4.2.), bilo je potrebno prethodno ispitati njihova mehanička svojstva u potencijalnim radnim uslovima. Mehanička svojstva hidrogelova, odnosno zavisnost modula sačuvane energije (G') u funkciji ugaone brzine, su prikazana na Slici 4.3. Merenja su izvedena na 25 °C nakon bubrenja hidrogelova u destilovanoj vodi.

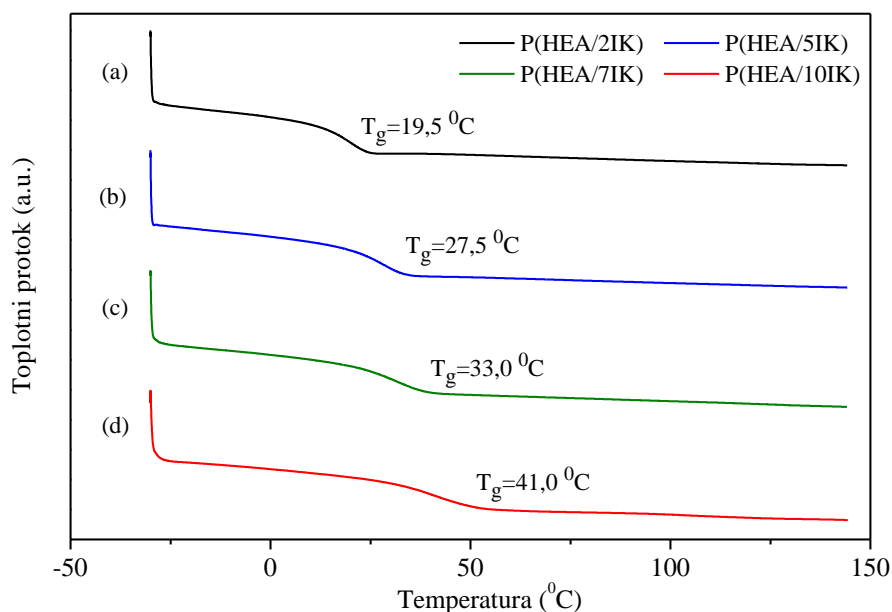


Slika 4.3. Modul sačuvane energije P(HEA/IK) hidrogelova nabubrelih do ravnoteže u destilovanoj vodi.

Sa Slike 4.3. se može zaključiti da modul sačuvane energije raste kako raste sadržaj itakonske kiseline u uzorku hidrogela, dajući bolja mehanička svojstva hidrogelovima. Ove vrednosti su u skladu sa rezultatima bubrenja ispitivanih hidrogelova.

4.1.4. Termička analiza (DSC)

Termička analiza P(HEA/IK) hidrogelova je izvedena upotrebom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). DSC termogrami P(HEA/IK) hidrogelova su snimljeni u intervalu temperatura od -50 do 150 °C i prikazani su na Slici 4.4.



Slika 4.4. DSC termogram: (a) P(HEA/2IK), (b) P(HEA/5IK), (c) P(HEA/7IK), (d) P(HEA/10IK).

Za sve uzorke je uočena samo jedna T_g vrednost, što ukazuje na uspešnu kopolimerizaciju P(HEA/IK) hidrogelova. Očigledno je da T_g vrednost zavisi od sadržaja itakonske kiseline u uzorku kao i da su više vrednosti T_g dobijene za uzorke sa većim udelom IK. Uticaj IK na T_g vrednost ispitivanih hidrogelova može se objasniti time da polarne grupe (karboksilna grupa IK) povećavaju mogućnost uspostavljanja interakcija između makromolekula kao i stvaranja intramolekulskih vodoničnih veza koje deluju kao dodatna umreženja u polimernoj mreži. Povećanje T_g vrednosti polimera je rezultat povećanja umreženja u polimernoj mreži [97].

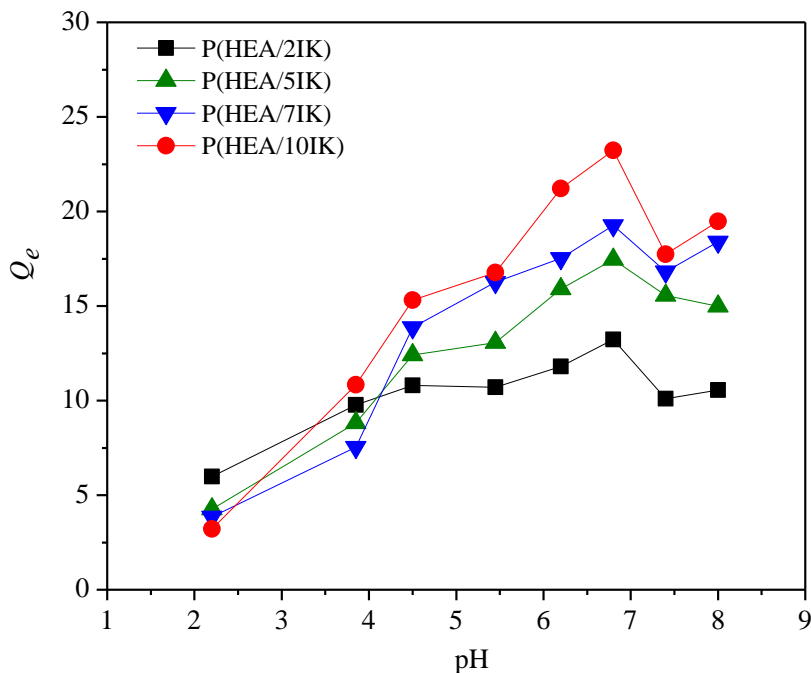
4.1.5. Bubrenje hidrogelova

Obzirom da je bubrenje jedna od najvažnijih karakteristika hidrogelova i utiče na mogućnosti njihove primene, bubrenje P(HEA/IK) hidrogelova je praćeno u puferima pH vrednosti 2,2; 3,85; 5,45; 6,2; 6,8; 7,4 i 8,0, kao i u destilovanoj vodi. Takođe, ispitan je i uticaj temperature na bubrenje hidrogelova.

4.1.5.1. Uticaj pH na bubrenje

Na Slici 4.5. je prikazan ravnotežni stepen bubrenja sintetisanih P(HEA/IK) hidrogelova (Q_e) u funkciji pH vrednosti. Hidrogelovi su bubreni do ravnoteže u puferima pH od 2,20 do 8,00 na 25 °C. Kao što se može primetiti, bubrenje P(HEA/IK) hidrogelova veoma zavisi od sadržaja itakonske kiseline kao i od pH okolnog medijuma.

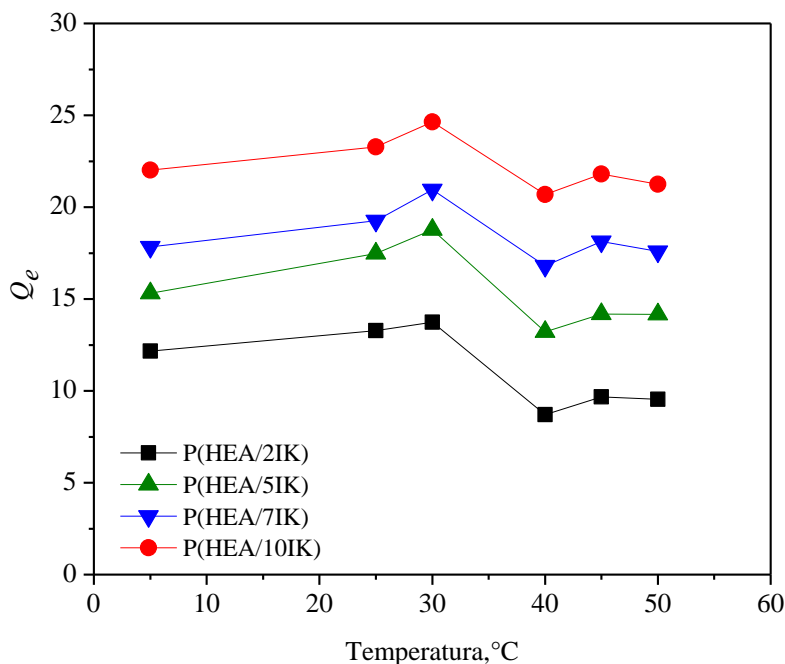
Itakonska kiselina je slaba kiselina koja poseduje dve karboksilne grupe sa različitim pK_a vrednostima ($pK_{a1}= 3,85$ and $pK_{a2}=5,45$). Ove dve COOH grupe se ne ponašaju na isti način, prva karboksilna grupa je znatno reaktivnija i lako jonizuje, dok sekundarna karboksilna grupa jonizuje prilično sporo. Pri niskim pH vrednostima (pH 2,20) COOH grupe nisu jonizovane i ravnotežni stepen bubrenja ovih hidrogelova je mali i praktično ne zavisi od sadržaja itakonske kiseline. Mala vrednost Q_e pri niskim pH vrednostima je posledica stvaranja intramolekulskih vodoničnih veza preko karboksilnih grupa itakonske kiseline, što kao posledicu ima nastanak kompaktne polimerne strukture koju karakteriše manji kapacitet bubrenja. Povećavanjem pH vrednosti okolnog medijuma iznad vrednosti pK_a karboksilnih grupa dolazi do jonizacije obe karboksilne grupe itakonske kiseline. Pri tome sile elektrostatičkog odbijanja između jonizovanih karboksilnih grupa postaju dominantne što dovodi do širenja polimerne mreže, odnosno do povećanja zapremine hidrogela i porasta stepena bubrenja.



Slika 4.5. Uticaj pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova.

4.1.5.2. Uticaj temperature na bubrenje

Uticaj temperature rastvora na bubrenje hidrogelova je ispitan na četiri temperature (10, 25, 45 and 50 °C) u puferu pH 6,8, a rezultati su prikazani na Slici 4.6. Može se uočiti da stepen bubrenja opada sa porastom temperature od 10 do 50 °C. Temperaturna osetljivost P(HEA/IK) hidrogelova je povezana sa vodoničnim vezama hidroksilnih grupa iz HEA sa hidroksilnim grupama iz vode i hidrofobnim interakcijama [125]. Bubrenje P(HEA/IK) hidrogelova je slabije na niskim temperaturama, zato što vodonične veze unutar hidrogela tokom interakcije sa vodom značajno smanjuju energiju mešanja. Na višim temperaturama dolazi do slabljenja vodoničnih veza; istovremeno, sistem teži da smanji kontakt između vode i hidrofobnih grupa, tako da dolazi do povećane interakcije između hidrofobnih grupa unutar hidrogela i voda biva izbačena iz sistema [126].



Slika 4.6. Uticaj temperature na ravnotežni stepen bubrenja hidrogelova u puferu pH 6,8.

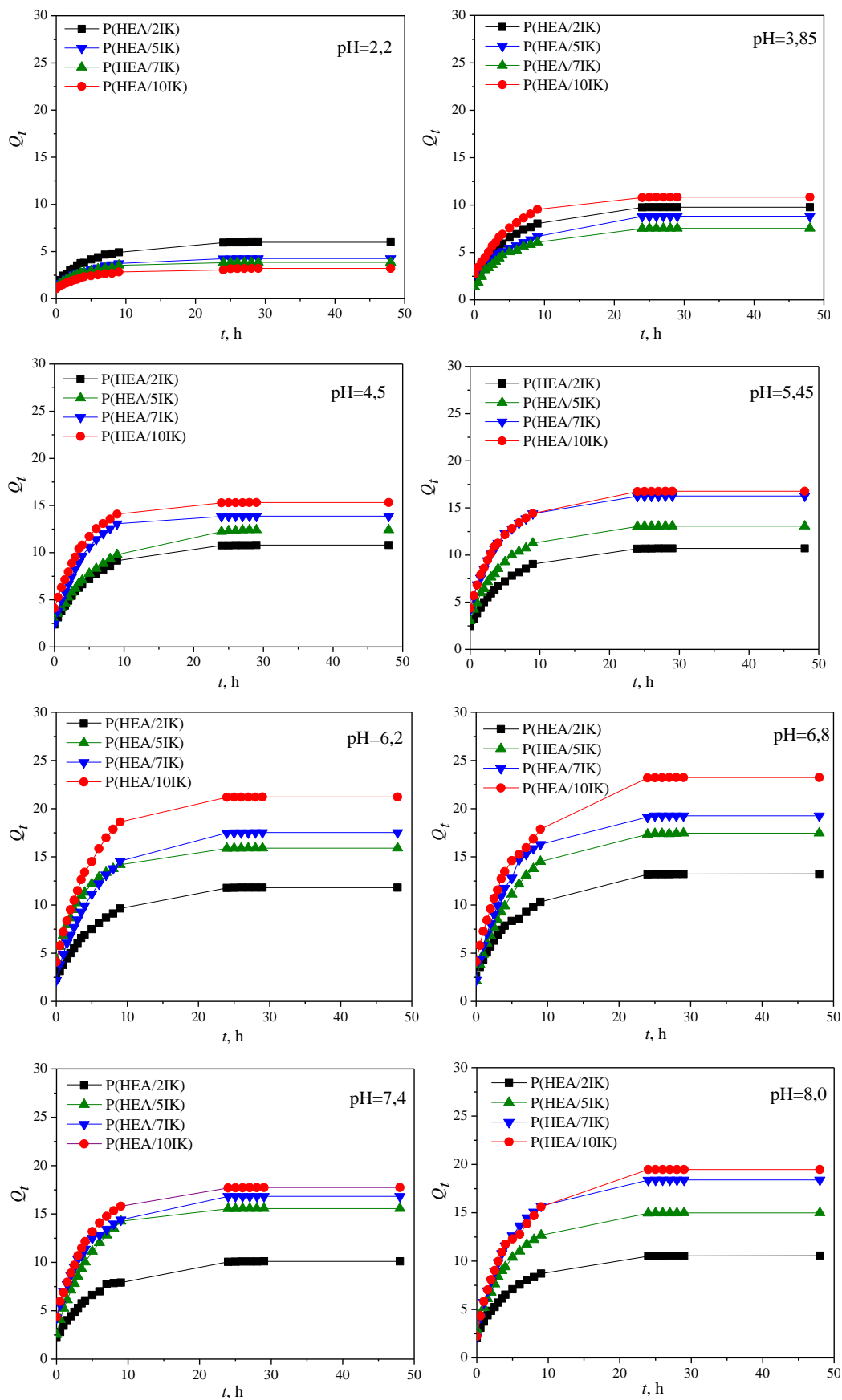
4.1.5.3. Ispitivanje kinetike bubrenja

Na Slici 4.7. su prikazane kinetičke krive bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u puferima različitih pH vrednosti. Dobijeni eksperimentalni podaci su dalje korišćeni za utvrđivanje modela kinetike bubrenja.

Kinetički parametri bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u puferima su izračunati na osnovu podataka dobijenih bubrenjem u puferu pH vrednosti 6,80 na 25 °C i prikazani su u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Kinetički parametri bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u puferu pH 6,8.

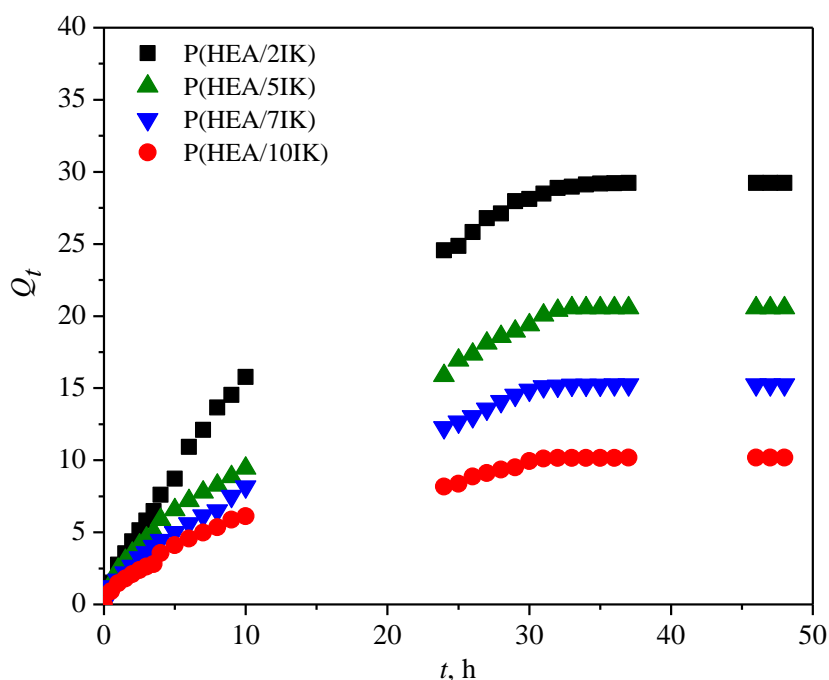
Uzorak	q_e	k (s ⁻¹)	n	$D \times 10^7$ (cm ² s ⁻¹)
P(HEA/2IK)	13,24	0,34	0,39	7,28
P(HEA/5IK)	17,45	0,29	0,47	7,33
P(HEA/7IK)	19,27	0,31	0,48	9,68
P(HEA/10IK)	23,23	0,28	0,51	8,65



Slika 4.7. Kinetika bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u puferima različitih pH vrednosti.

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.1. može da se zaključi da su vrednosti parametra n , koji ukazuje na mehanizam difuzije molekula fluida kroz polimernu mrežu, u slučaju P(HEA/2IK), P(HEA/5IK) i P(HEA/7IK) manji od 0,5 što ukazuje na Fickovu difuziju. Parametar n ima vrednost između 0,5 i 1 za P(HEA/10IK) hidrogel što znači da je reč o ne-Fick-ovoj difuziji i da na brzinu procesa bubrenja istovremeno utiču i proces difuzije penetranta i proces relaksacije polimerne mreže. Takođe, može da se primeti da vrednosti parametara n i D rastu sa porastom udela itakonske kiseline u hidrogelu, dok istovremeno parametar k , odnosno konstanta brzine bubrenja, opada sa porastom udela itakonske kiseline. Ovo ukazuje na zavisnost parametara k , n i D od sastava hidrogela.

Kako je bubrenje jedna od najvažnijih karakteristika hidrogelova i utiče na mogućnosti njihove primene, bubrenje P(HEA/IK) hidrogelova je praćeno i u destilovanoj vodi. Na Slici 4.8. su prikazane krive bubrenja sintetisanih hidrogelova u destilovanoj vodi na 25 °C.



Slika 4.8. Kinetika bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u destilovanoj vodi na 25 °C.

Sa Slike 4.8. se može primetiti da bubrenje P(HEA/IK) hidrogelova u destilovanoj vodi ima suprotan trend u poređenju sa bubrenjem istih hidrogelova u puferima iznad pH 5,45. Ovo smanjenje stepena bubrenja u destilovanoj vodi sa porastom udela IK u hidrogelu se može objasniti formiranjem intermolekularnih vodoničnih veza, što dovodi

do povećanja ukupne gustine umreženja hidrogela. Kinetički parametri bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u destilovanoj vodi su prikazani u Tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Kinetički parametri bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u destilovanoj vodi.

Uzorak	q_e	k (s ⁻¹)	n	$D \times 10^7$ (cm ² s ⁻¹)
P(HEA/2IK)	29,22	0,087	0,77	1,12
P(HEA/5IK)	20,56	0,106	0,69	1,20
P(HEA/7IK)	15,24	0,112	0,68	0,98
P(HEA/10IK)	10,17	0,12	0,75	0,77

Dobijene vrednosti parametra n za ispitivane hidrogelove ukazuju da je mehanizam transporta molekula fluida pri bubrenju u destilovanoj vodi ne-Fickova difuzija. Poređenjem vrednosti kinetičkih parametara n i k dobijenih za bubrenje ispitivanih hidrogelova u vodi i puferu, dolazi se do zaključka da su vrednosti eksponenta n znatno manje u puferu za sve ispitivane hidrogelove, što je posledica različitog mehanizma transporta fluida. Vrednosti parametra k su značajno veće za bubrenje u puferu, što ukazuje na to da ispitivani hidrogelovi brže bubre u puferima. Ovakvi rezultati su u skladu sa podacima iz literature i pripisuje se povećanju osmotskog pritiska usled dodatnog puta difuzije H⁺ jona koje konjugovana baza pufera vezuje u oblastima veće koncentracije i otpušta posle difuzije u oblast manje koncentracije [76].

4.1.5.4. Parametri mreže

Parametri mreže P(HEA/IK) hidrogelova izračunati su primenom teorije ravnotežnog bubrenja upotrebom jednačina (26) i (28). Dobijeni rezultati prikazani su u Tabelama 4.3. i 4.4.

Tabela 4.3. Parametri mreže P(HEA/IK) hidrogelova nabubrelih u puferu 6,8.

Uzorak	q_e	\bar{M}_c (g mol ⁻¹)	$v_e \times 10^3$ (mol dm ⁻³)	ξ (nm)
P(HEA/2IK)	13,24	159263,1	6,153	49,65
P(HEA/5IK)	17,45	297634,2	3,259	73,61
P(HEA/7IK)	19,27	365875,6	2,624	84,09
P(HEA/10IK)	23,23	539666,2	1,770	108,11

Iz Tabele 4.3. jasno se vidi da sa povećanjem sadržaja itakonske kiseline u hidrogelu dolazi do povećanja molske mase polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja kao i veličine pora.

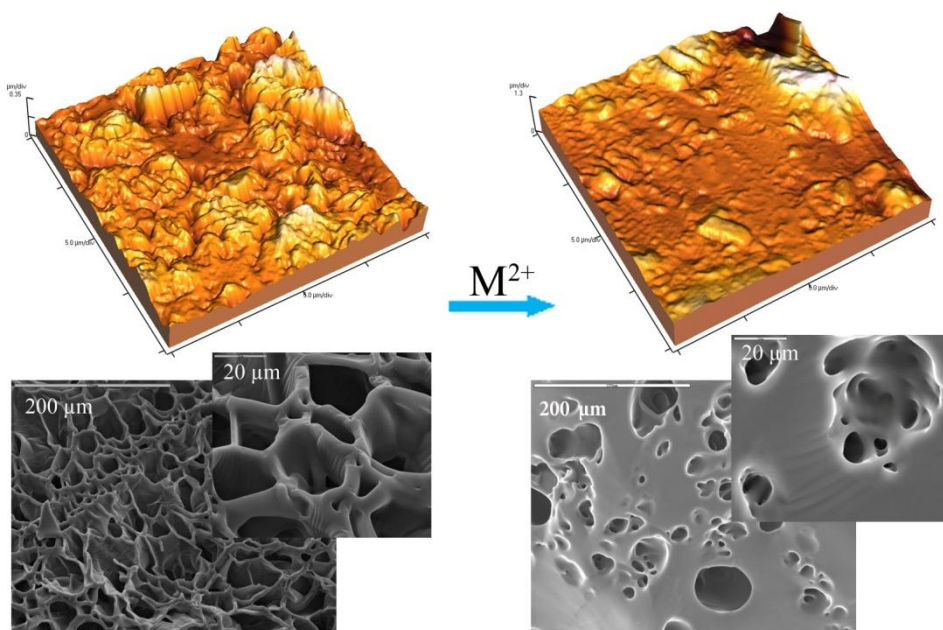
Tabela 4.4. Parametri mreže P(HEA/IK) hidrogelova nabubrelih u destilovanoj vodi.

Uzorak	q_e	\bar{M}_c (g mol ⁻¹)	$v_e \times 10^3$ (mol dm ⁻³)	ξ (nm)
P(HEA/2IK)	29,22	879288,0	1,114	148,15
P(HEA/5IK)	20,56	425414,8	2,280	92,47
P(HEA/7IK)	15,24	216454,4	4,435	60,31
P(HEA/10IK)	10,17	81168,7	1,176	32,88

Uzorke nabubrele u destilovanoj vodi karakteriše smanjenje molske mase polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja kao i smanjenje veličine pora sa porastom sadržaja IK u hidrogelu što je u skladu sa rezultatima bubrenja P(HEA/IK) hidrogelova u destilovanoj vodi.

4.2. Uklanjanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora

U ovom delu rada je ispitana mogućnost primene P(HEA/IK) hidrogelova kao sorbenata za uklanjanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora. Imajući u vidu da sorpcija jona teških metala zavisi od velikog broja parametara ispitan je uticaj pH vrednosti rastvora, mase sorbenta, prisustva soli u rastvoru, temperature, vremena kontakta i početne koncentracije jona metala na uklanjanje jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora pomoću P(HEA/IK) hidrogelova. Za opis procesa sorpcije korišćeni su različiti modeli adsorpcionih izoterma, kao i kinetički modeli prikazani u Poglavljima 2.2.1. i 2.2.2. Karakterizacija hidrogelova pre i nakon sorpcije metala izvedena je pomoću SEM, FTIR, AFM, DMA i DSC analiza. Ispitana je i sorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz višekomponentnih smeša metala. Takođe, ispitana je mogućnost ponovnog korišćenja hidrogelova, kao i desorpcioni potencijal hidrogelova pomoću različitih desorpcionih agenasa.



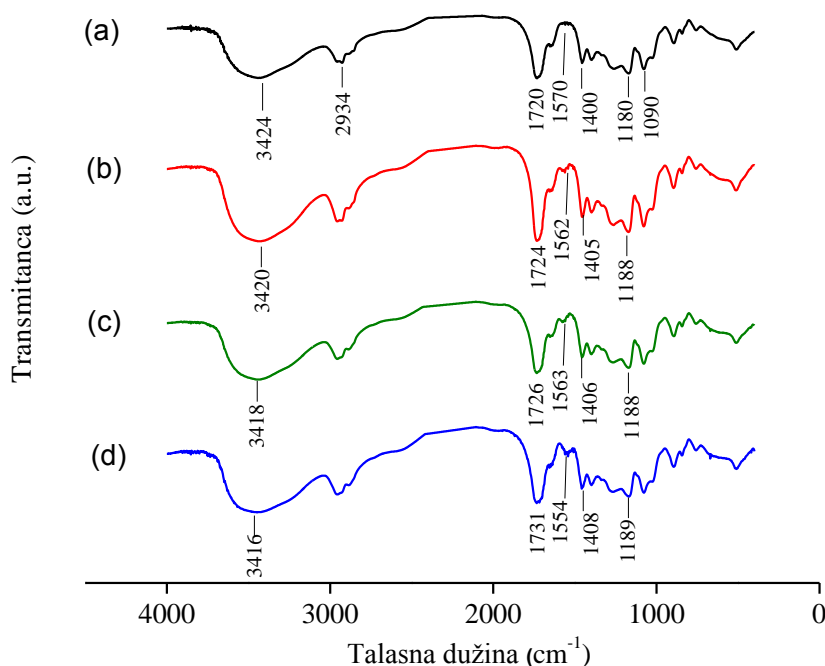
Slika 4.9. Promene u morfologiji P(HEA/IK) hidrogela nakon sorpcije jona metala.

4.2.1. Karakterizacija hidrogelova nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}

4.2.1.1. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Pretpostavka da dolazi do izmene jona teških metala sa jonima vodonika potvrđena je FTIR analizom P(HEA/IK) hidrogelova pre i nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} [127, 128].

Rezultati FTIR analize P(HEA/IK) hidrogelova prikazani su i detaljno analizirani, u poglavlju 4.1.1. Na Slici 4.10. (a), mogu se uočiti dva karakteristična pika. Prvi, široki pik se javlja na 3424 cm^{-1} i potiče od O-H vibracija istežanja hidroksilne funkcionalne grupe. Drugi karakteristični pik se javlja na 1720 cm^{-1} i potiče od C=O vibracija istežanja karboksilne grupe. FTIR spektri P(HEA/IK) hidrogelova nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} su prikazani na Slikama 4.10. (b-d). Upoređivanjem FTIR spektara hidrogelova nakon sorpcije metala uočava se da dolazi do pomerenja karakterističnih pikova ka višim ili nižim talasnim dužinama.



Slika 4.10. FTIR spektar uzorka P(HEA/10IK): (a) pre sorpcije i nakon sorpcije (b) Cd^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} .

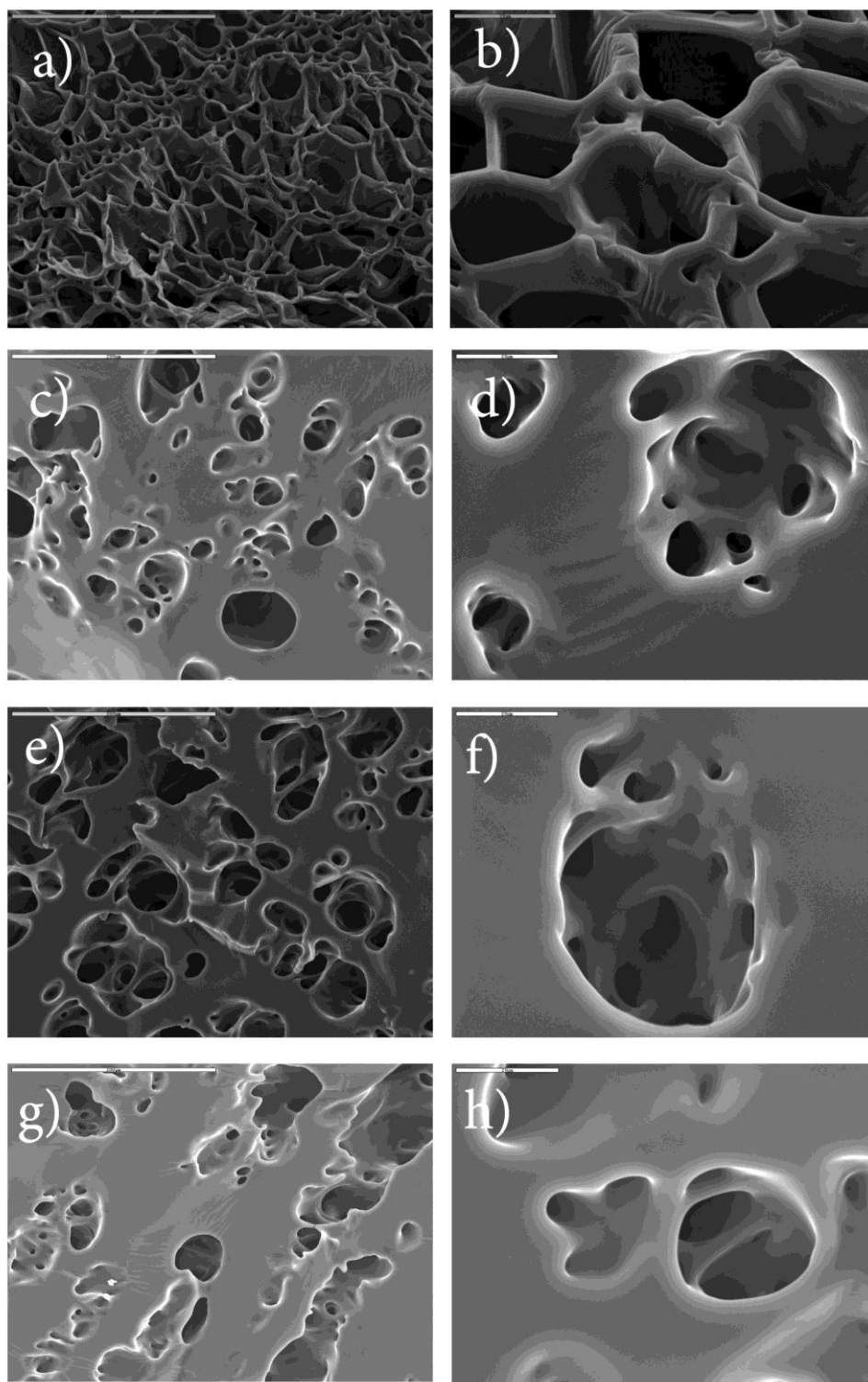
Smanjenje intenziteta i položaja pika karakterističnog za -OH grupu (3424 cm^{-1}) ukazuje na mogućnost učestvovanja ove grupe u sorpciji jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Oštar

pik koji potiče od C=O vibracija istezanja karboksilne grupe (1720 cm^{-1}) je pomeren ka višim talasnim dužinama nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Ovakvi rezultati ukazuju da su najverovatnije $-\text{OH}$ and $-\text{COOH}$ grupe uključene u vezivanje jona metala za P(HEA/IK) hidrogel.

4.2.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM mikrografi P(HEA/10IK) hidrogelova pre i nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} su prikazani na Slici 4.11. Na osnovu urađenih SEM analiza, na kojima je vizuelno sagledana struktura poprečnih preseka ispitivanih uzoraka, uočene su vidljive razlike u strukturi hidrogelova pre i nakon sorpcije jona metala.

Na Slici 4.11. (a) i (b) prikazana je mikrografija poprečnog preseka P(HEA/10IK) hidrogela pre sorpcije, gde se može primetiti da je struktura ovog uzorka veoma porozna sa karakterističnom "saće" strukturom. Prisustvo ovakvih pora olakšava kretanje vodene faze kroz strukturu hidrogela i pospešuje unutrašnju difuziju. Nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} došlo je do vidljive promene u strukturi hidrogelova. Može se pretpostaviti da joni metala kroz ove pore lako prodiru u unutrašnjost hidrogela gde se adsorbuju na brojnim aktivnim mestima. Ovo dovodi do smanjenja elektrostatičkih odbojnih sila između COO^- grupa što na kraju rezultuje smanjenjem pora u hidrogelu [129]. Na Slikama 4.11. (c-h) može se videti da su se pore bitno smanjile na sva tri ispitivana uzorka.

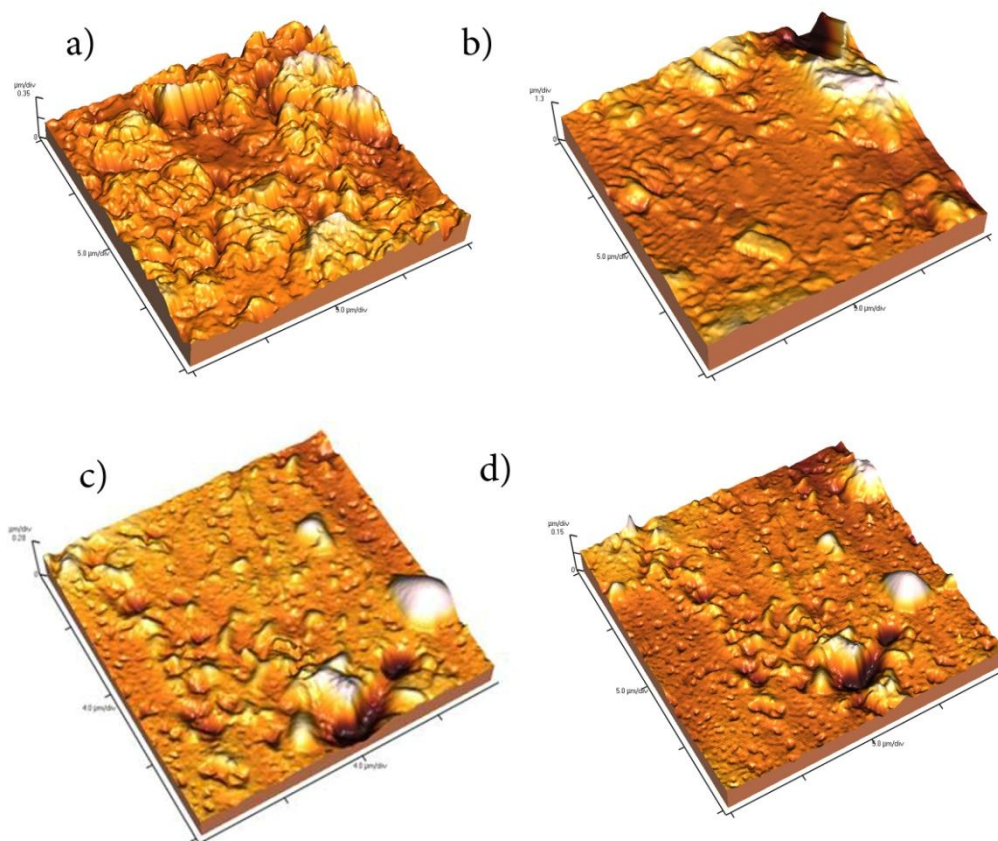


Slika 4.11. SEM mikrografi uzoraka: (a) P(HEA/10IK) pre sorpcije (bar 200 μm), (b) P(HEA/10IK) pre sorpcije (bar 20 μm), (c) P(HEA/10IK) nakon sorpcije Pb^{2+} (bar 200 μm), (d) P(HEA/10IK) nakon sorpcije Pb^{2+} (bar 20 μm), (e) P(HEA/10IK) nakon sorpcije Cd^{2+} (bar 200 μm), (f) P(HEA/10IK) nakon sorpcije Cd^{2+} (bar 20 μm), (g)

P(HEA/10IK) nakon sorpcije Ni^{2+} (bar 200 μm), (h) P(HEA/10IK) nakon sorpcije Ni^{2+} (bar 20 μm).

4.2.1.3. Analiza mikroskopijom atomskih sila (AFM)

U cilju analize morfoloških svojstava P(HEA/IK) hidrogelova, kao što su poroznost, tekstura i hrapavost, snimljene su karakteristične 3D slike površine uzorka pre i nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Karakteristične trodimenzionalne slike topografije površina referentnog uzorka i uzoraka nakon sorpcije jona metala prikazane su na Slici 4.12.



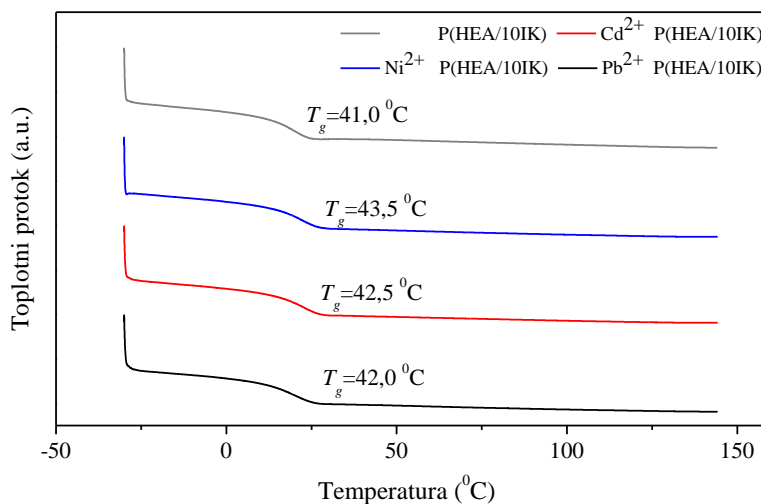
Slika 4.12. AFM slike površine P(HEA/10IK) hidrogela: (a) pre sorpcije, nakon (b) sorpcije Pb^{2+} jona, (c) sorpcije Cd^{2+} jona, (d) sorpcije Ni^{2+} jona.

Uzorak hidrogela pre sorpcije (Slika 4.12. (a)) karakteriše reljefna struktura sa izraženim ispupčenjima. Nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} dolazi do značajne

promene u površinskoj topografiji referentnog uzorka. Veće reljefne strukture su smanjene, a sama površina uzorka hidrogelova nakon sorpcije je homogenija što se može videti na Slikama 4.12. (b-d). Ova promena u površinskoj topografiji uzorka pre i nakon sorpcije jona metala ukazuje na postojanje interakcija između hidrogela i jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} .

4.2.1.4. Termička analiza (DSC)

DSC termogrami P(HEA/10IK) hidrogelova pre i posle sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} su snimljeni u interval temperature -50 to 150 °C. Na Slici 4.13 se može zapaziti da se vrednost T_g nakon sorpcije jona metala povećala. Ovo povećanje T_g vrednosti bi se moglo objasniti smanjenjem pokretljivosti polimernih lanaca koji je posledica njihovog kompleksiranja sa metalima.



Slika 4.13. DSC termogrami P(HEA/10IK) hidrogelova pre i posle sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} .

4.2.1.5. Mehanička svojstva

Veoma važna svojstva hidrogelova za primenu u zaštiti životne sredine i prečišćavanju otpadnih voda su mehanička čvrstoća i stabilnost. Zbog toga, od velike je važnosti ispitati njihova mehanička svojstva u uslovima u kojima se i primenjuju, u ovom slučaju u vodenom rastvoru jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Modul sačuvane energije (G')

je određen kako bi se utvrdilo da li su P(HEA/IK) hidrogelovi stabilni za za ovu specifičnu primenu. Moduli sačuvane energije hidrogelova nabubrelih do ravnoteže u destilovanoj vodi i rastvorima metala su prikazane u Tabeli 4.5. Može se uočiti da moduli imaju više vrednosti kada bubre u rastvoru metala nego u destilovanoj vodi, što znači da sorpcija i ugradnja jona metala ojačava polimernu mrežu.

Tabela 4.5. Modul sačuvane energije P(HEA/IK) hidrogelova nabubrelih u destilovanoj vodi i rastvorima jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} .

Modul sačuvane energije (kPa)				
	P(HEA/2IK)	P(HEA/5IK)	P(HEA/7IK)	P(HEA/10IK)
destilovana voda	1,13	2,18	3,26	4,13
Pb^{2+} rastvor	2,04	3,07	4,45	4,92
Cd^{2+} rastvor	2,25	3,34	4,81	5,38
Ni^{2+} rastvor	2,37	3,51	5,02	5,53

4.2.2. Uticaj eksperimentalnih uslova

Serije sorpcionih eksperimenata su sprovedeni kako bi se ispitao uticaj različitih parametara na sorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelovima. Svi eksperimenti su rađeni u čašicama od 80 ml koje su sadržale 50 ml rastvora ispitivanih metala i 0,03 g hidrogela. Rastvori su mešani konstantnom brzinom od 100 rpm tokom 48 sati.

Ispitani su uticaj pH (2,0 do 7,0), vreme kontakta (0,5 do 48 h) kao i početna koncentracija rastvora metala ($10-500 \text{ mg L}^{-1}$). Da bi se ispitao uticaj temperature i mase sorbenta na proces sorpcije, eksperimenti su rađeni u 10 mg L^{-1} rastvora metala i pH 5,5 na 10, 25 i 50 °C i variranjem mase sorbenta od 0,008 do 0,09 g. Kako bi se ispitao uticaj jonske jačine na proces sorpcije, jonske jačine rastvora metala su podešavane rastvorom NaCl koncentracija od 0 do $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.2.1. Uticaj pH

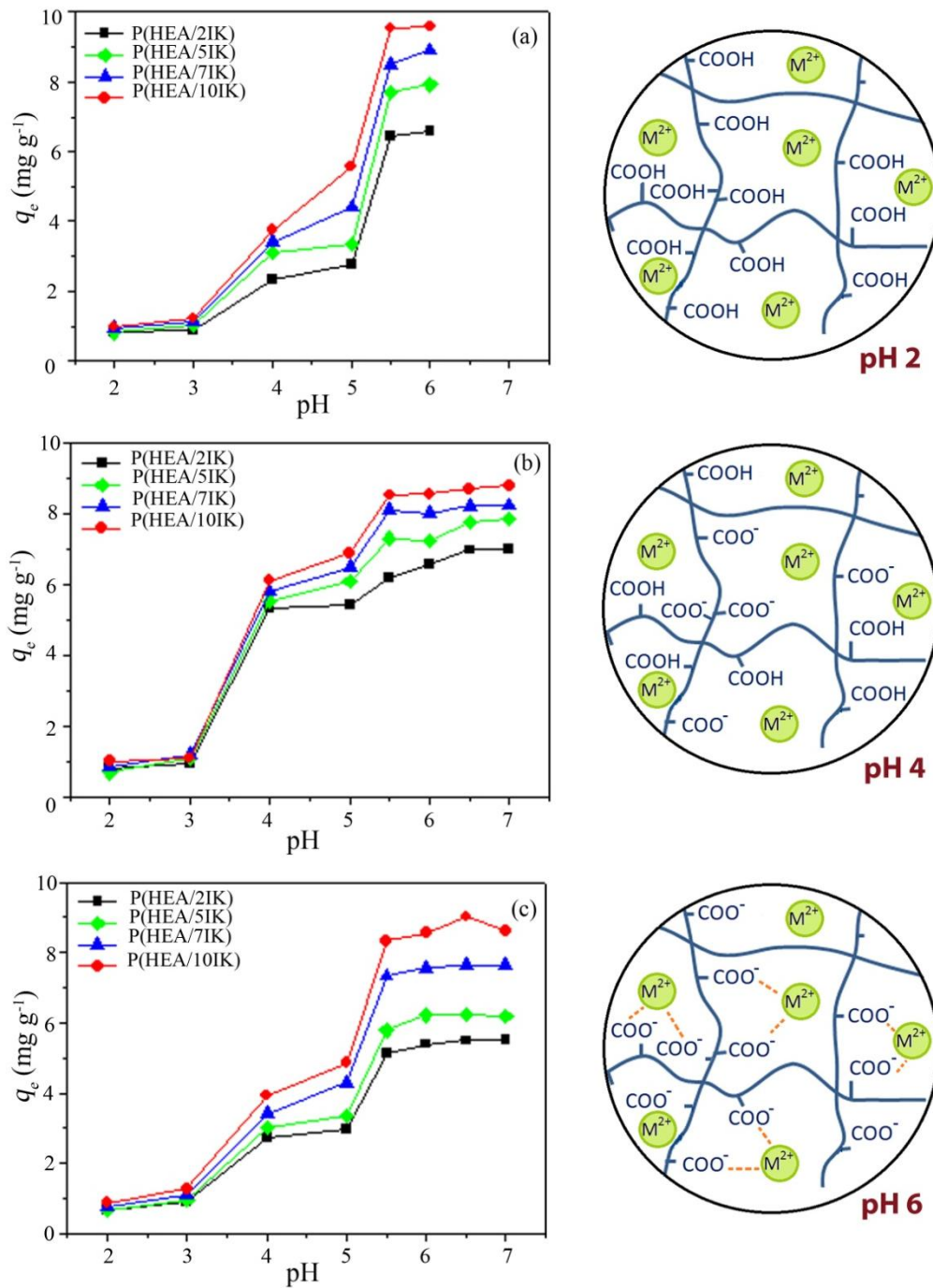
Mnoga istraživanja su pokazala da pH vrednost sredine predstavlja jedan od najznačajnijih parametara u procesu sorpcije jona metala iz vodenih rastvora [130-133]. Početna pH vrednost rastvora utiče kako na hemiju jona metala u vodenom rastvoru, tako i na stanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini sorbenta i koncentraciju H^+ jona koji se takmiče sa jonima metala za mesta vezivanja na površini sorbenta [81-83].

Rastvorljivost jona metala, odnosno njihov oblik u vodenom rastvoru, utiče na sposobnost jona da se vežu za aktivne centre na površini sorbenta. Olovo, kadmijum i nikel u vodenim sistemima mogu da se nađu u vidu različitih jonskih vrsta Me^{2+} , $MeOH^+$, $Me(OH)_2$, $Me(OH)_3^-$ i $Me(OH)_4^{2-}$, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora i vrednosti konstante hidrolize metalnih jona [134, 135]. Međutim, metalni joni prisutni u rastvoru mogu se efikasno vezivati za sorbente jedino u obliku jonske vrste Me^{2+} i eventualno $MeOH^+$, pri čemu je već kod ove jonske vrste proces značajno usporen zbog potrebe oslobađanja OH^- jona [136-138].

Uticaj početnog pH rastvora na sorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelovima je ispitana u rastvorima različite pH vrednosti, od 2,0 do 7,0 (Slika 4.14.). Rastvori Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona, početnih koncentracija 10 mg L^{-1} , bili su u kontaktu sa hidrogelom 48 h.

Pri početnim pH vrednostima između 6 i 7, efikasnost sorpcije se delimično smanjuje jer dolazi do precipitacije metala. Kako bi se izbeglo značajnije taloženje jona metala, eksperimenti nisu rađeni na pH vrednostima iznad 7,0, što je u skladu sa studijama mnogih drugih autora, koji su takođe zapazili smanjenje efikasnosti sorpcije zbog građenja hidroksida [132, 139, 140].

Uticaj pH na vezivanje jona metala je u velikoj meri povezan sa različitim funkcionalnim grupama na površini sorbenta. Zbog prirode svog hemijskog i strukturnog sastava P(HEA/IK) hidrogel ima dve površinske funkcionalne grupe, karboksilnu i hidroksilnu. Ove funkcionalne grupe imaju veliki afinitet prema jonima metala.



Slika 4.14. Uticaj pH na ravnotežni kapacitet sorpcije, q_e , (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , (c) Ni^{2+} .

Uticaj pH na kapacitet sorpcije jona metala prikazan je na Slici 4.14. Primetno niži sorpcioni kapacitet u kiseljoj sredini (pH 2-3) se može objasniti slabom disocijacijom karboksilnih grupa itakonske kiseline zbog čega dolazi do konkurentnosti između H^+ i M^{2+} jona za isto mesto. Sa povećanjem pH vrednosti od 3 do 6 kapacitet sorpcije se

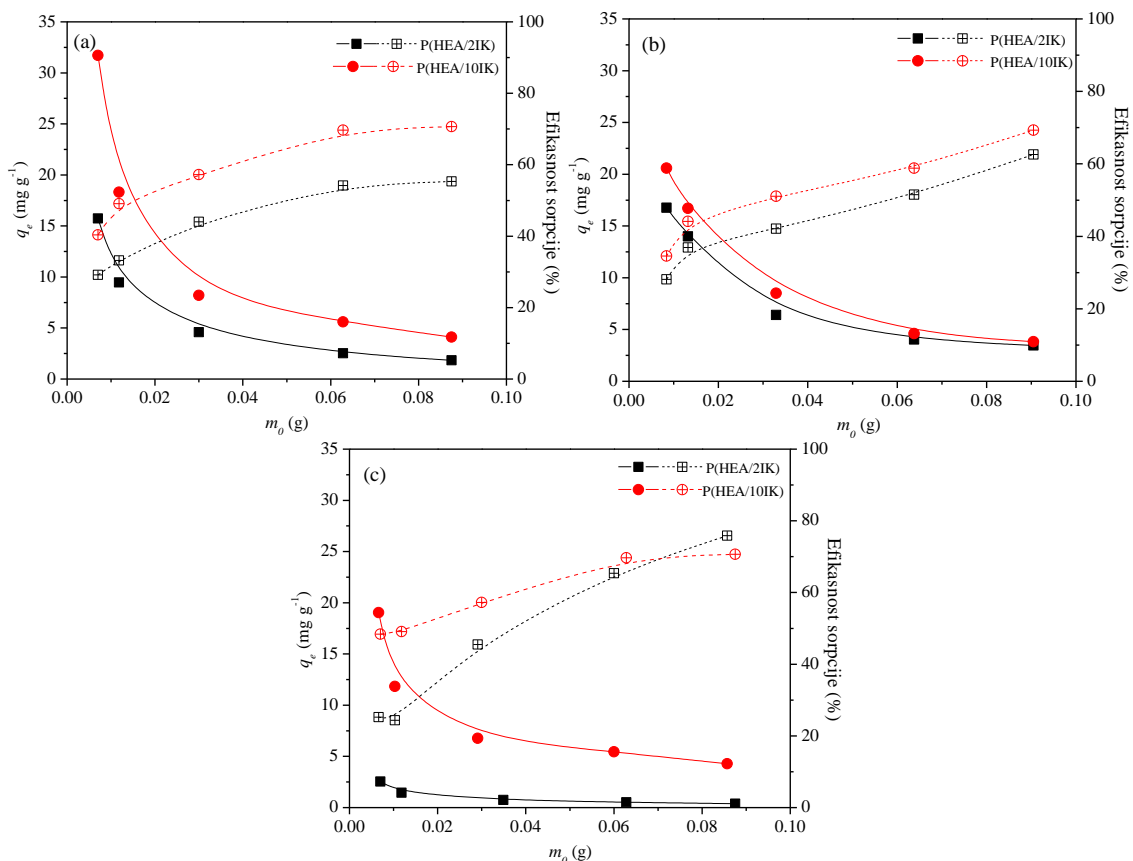
značajno povećava. U ovom opsegu pH dolazi do jonizacije karboksilnih grupa itakonske kiseline ($pK_{a1}=3,85$, $pK_{a2}=5,44$), čime se povećava negativno naelektrisanje na površini hidrogela, a povećanje kapaciteta sorpcije se može objasniti jakim elektrostatičkim privlačenjem između negativno naelektrisanog sorbenta i katjona metala.

Veliki broj autora je ispitivao uticaj pH na proces sorpcije jona metala na različitim sorbentima [81, 112, 141]. U svim ovim studijama je uočeno da je maksimalni kapacitet sorpcije između pH 5 i 6. Na osnovu dobijenih rezultata, a u cilju postizanja visoke efikasnosti i dobre selektivnosti, svi budući eksperimenti su rađeni na pH 5,5. Na osnovu dobijenih rezultata, za dalja ispitivanja su odabrani gelovi P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK), kao gelovi sa najmanjim i najvećim kapacitetom sorpcije.

4.2.2.2. Uticaj mase sorbenta

Ispitan je uticaj mase sorbenta na kapacitet sorpcije i efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Masa sorbenta je varirana od 0,008 do 0,09 g, pri početnim koncentracijama ispitivanih metala od 10 mg L^{-1} na $25 \pm \text{ }^\circ\text{C}$ i pH 5,5. Dobijeni rezultati su prikazani na Slici 4.15.

Sa povećanjem mase sorbenta efikasnost uklanjanja metala se povećava. Povećanje efikasnosti uklanjanja metala se može, pre svega, pripisati povećanju površine sorbenta, odnosno broja dostupnih mesta za vezivanja jona. Sa druge strane, povećanjem mase sorbenta dolazi do smanjenja kapaciteta sorpcije. Znajući da je masa korišćenih hidrogelova povećana, dok je istovremeno početna koncentracija metala bila konstanta, ovaj rezultat je očekivan i u skladu je sa podacima iz literature za mnoge druge sorpcione sisteme [109].

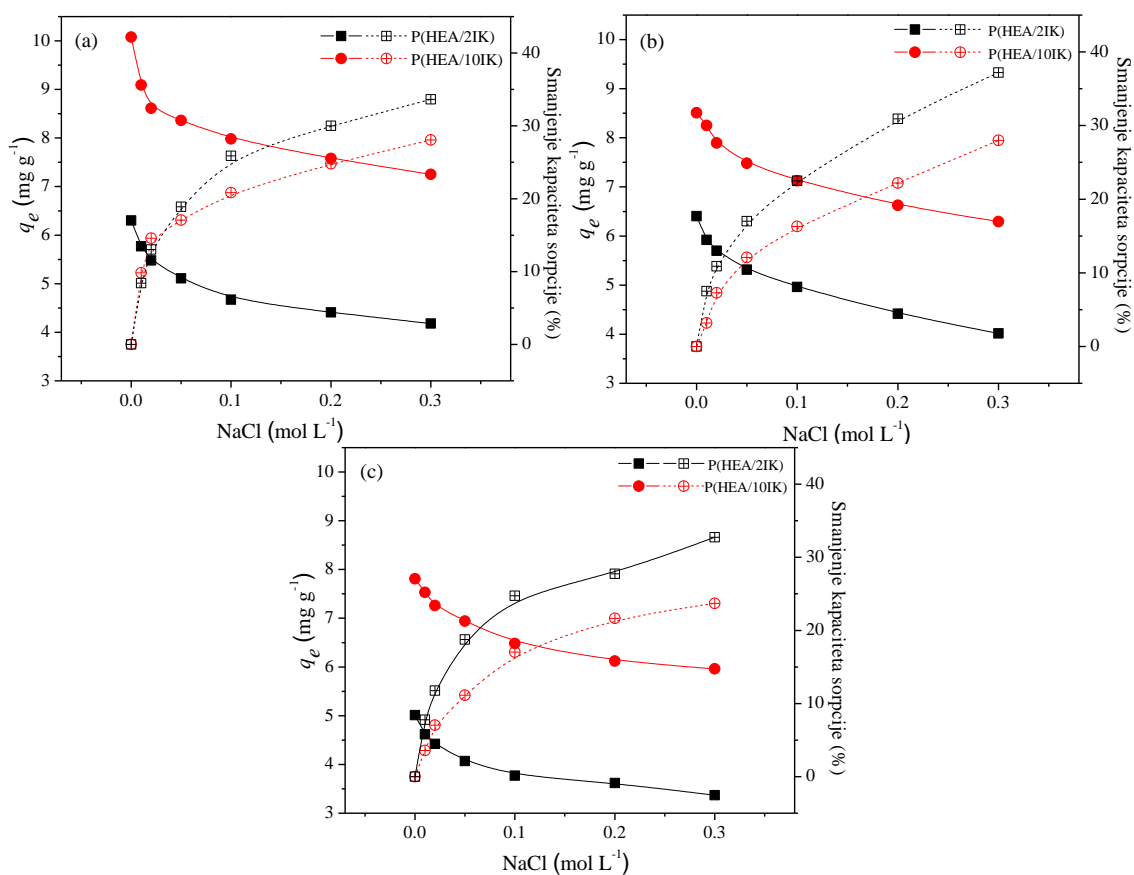


Slika 4.15. Uticaj mase sorbenta na uklanjanje jona (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} i (c) Ni^{2+} iz vodenih rastvora na P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK) hidrogelovima, u vidu sorpcionog kapaciteta q_e (pune linije) i efikasnosti sorpcije (isprekidane linije) ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, $m_0=0,008-0,09 \text{ g}$, zapremina rastvora $0,05 \text{ L}$, $\text{pH} = 5,5$, $t = 48 \text{ h}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Takođe, može se primeti da pri manjim masama sorbenta, hidrogelovi pokazuju mnogo bolje mogućnosti u vidu znatno većeg procenta uklonjenih metala. Povećanje mase sorbenta pri konstantnoj koncentraciji jona metala i zapemini rastvora dovodi do povećanja broja slobodnih mesta za sorpciju, ali se deo tih mesta ne koristi jer je koncentracija metala nepromenjena. Takođe, koncentracija jona metala na površini sorbenta i koncentracija jona metala u rastvoru dostižu ravnotežu [142-144].

4.2.2.3. Uticaj soli

Ispitivanje uticaja soli na uklanjanje jona metala je od velikog značaja obzirom da su razne vrste soli vrlo često prisutne u otpadnim vodama u velikim količinama. Prisustvo neorganskih soli u vodenim rastvorima može ubrzati ili usporiti proces sorpcije. Soli mogu da zasene elektrostatičke interakcije suprotnog naelektrisanja na površini sorbenta i jona metala, tako da povećavanjem količine soli u rastvoru dovodi do snižavanja kapaciteta sorpcije. Sa druge strane, soli mogu uticati na povećanje stepena disocijacije molekula sorbata i time pospešiti proces sorpcije [111, 116, 145].



Slika 4.16. Uticaj jonske jačine na uklanjanje jona (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} i (c) Ni^{2+} iz vodenih rastvora na P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK) hidrogelovima; q_e (pune linije), procenat smanjenja q_e (isprekidane linije) ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, $m_0=0,03 \text{ g}$, zapremina rastvora $0,05 \text{ L}$, $C(\text{NaCl})=0-0,3 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=5,5$, $t=48 \text{ h}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Uticaj soli na sorpcioni kapacitet P(HEA/IK) hidrogelova prikazan je na Slici 4.16. Kao što se može videti sa slike, povećanje koncentracije soli u rastvoru dovodi do

smanjenja kapaciteta sorpcije. Pri visokim koncentracijama NaCl, kapacitet sorpcije se značajno smanjuje. Dodatak soli u sistem dovodi do zasenjivanja elektrostatičkih interakcija usled čega dolazi do skupljanja polimernih lanaca [146, 147].

4.2.2.4. Uticaj temperature

Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja metala je ispitan na temperaturama 10, 25 i 50 °C pri pH 5,5 i početnoj koncentraciji jona metala 10 mg L⁻¹. Iz Tabele 4.6. se može primetiti da sa povećanjem temperature kapacitet sorpcije blago opada. Dobijeni rezultati omogućavaju određivanje osnovnih termodinamičkih parametara, kao što su promena entalpije (ΔH°), promena entropije (ΔS°) i promena slobodne Gibsove energije (ΔG°), upotrebom jednačina 22, 23 i 24. Vrednosti ΔS° i ΔH° su izračunate iz nagiba i odsečka dijagrama zavisnosti $\ln K_c$ vs $1/T$, a zatim su iskorišćene za izračunavanje vrednosti ΔG° . Dobijene vrednosti termodinamičkih parametara date su u Tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Termodinamički parametri sorpcije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na P(HEA/IK) hidrogelovima ($C_0=10$ mg L⁻¹, $m_0=0,03$ g, zapremina rastvora 0,05 L, pH = 5,5, $t = 48$ h, $T = 25$ °C)

	Temperatura (°C)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Pb ²⁺	10	10,04	-0,800	-3,315	-8,785
	25	9,87	-0,721		
	50	9,11	-0,454		
Cd ²⁺	10	8,81	-0,272	-10,178	-34,441
	25	8,51	-0,104		
	50	6,69	1,078		
Ni ²⁺	10	7,96	0,208	-4,084	-15,130
	25	7,81	0,449		
	50	7,44	0,814		

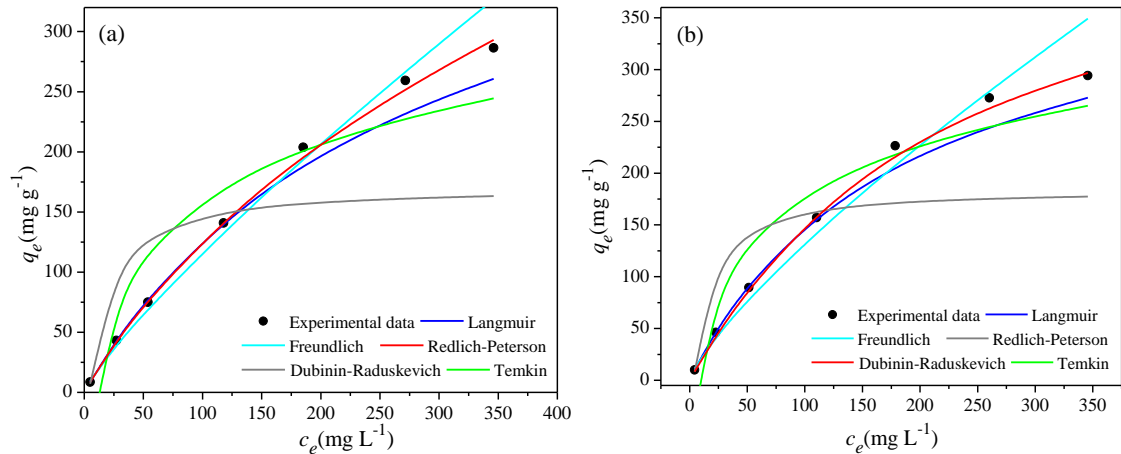
Vrednost ΔG° za Pb²⁺ je negativna na svim ispitanim temperaturama što ukazuje da je proces sorpcije spontan, dok pozitivne vrednosti ΔG° za Ni²⁺ ukazuju na to da proces

sorpcije nije spontan. Proces sorpcije Cd^{2+} je spontan na 10 i 25 °C, dok na 50 °C nije spontan. Ovo govori u prilog činjenici da je kapacitet sorpcije olova veći nego kapaciteti sorpcija kadmijuma i nikla, zato što negativnija vrednost ΔG° znači spontaniji proces i favorizovaniju sorpciju. Povećanjem temperature vrednost ΔG° postaje manje negativna što ukazuje na to da je reakcija manje spontana. Negativne vrednosti ΔH° potvrđuju da je sorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelu, egzoterman proces.

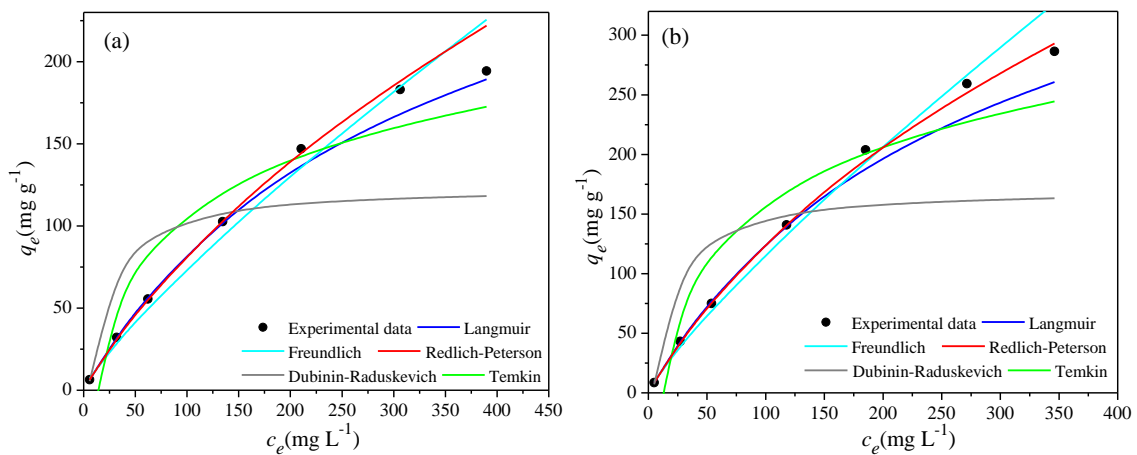
ΔH° se odnosi na različite interakcije koje se uspostavljaju između hidrogela i sorbovanih metala, tako da na osnovu njene vrednosti može da se zaključi da li je reč o fizisorpciji ($\Delta H^\circ < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$) ili hemisorpciji ($80 < \Delta H^\circ < 200 \text{ kJ mol}^{-1}$) [148]. Prema rezultatima prikazanim u Tabeli 4.6, promene entalpije sorpcije na P(HEA/IK) hidrogelu su manje od 20 kJ mol^{-1} , što ukazuje na fizisorpciju.

4.2.2.5. Uticaj početne koncentracije

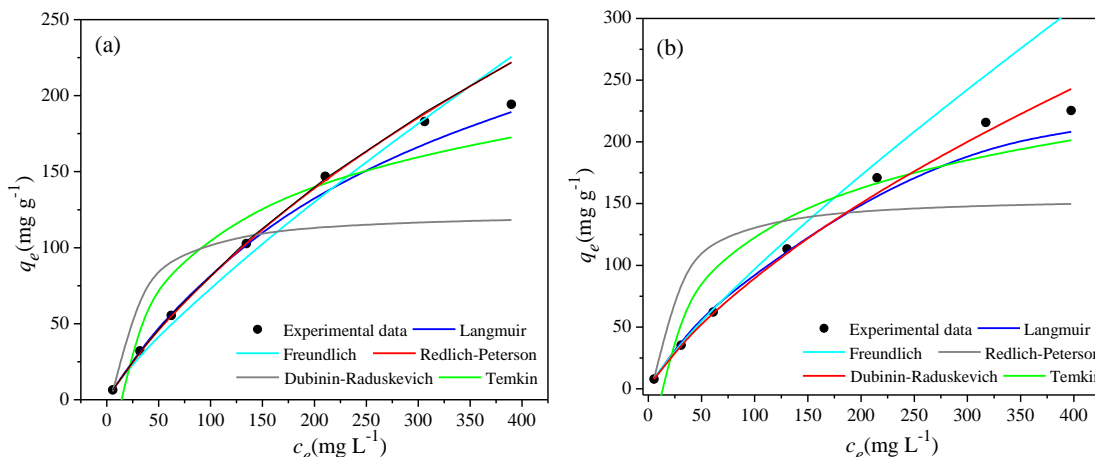
Najčešći način za ispitivanje mehanizma sorpcije i opisivanje načina interakcije sorbenta sa sorbatom je korišćenjem adsorpcionih izotermi. Adsorpciona izoterma je važan kriterijum za optimalno korišćenje sorbenata jer predstavlja vezu između ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru i količine sorbata na sorbentu, kao i prirodu interakcije između sorbata i sorbenta [149-153]. Postoji veliki broj teorijskih modela koji opisuju adsorpcione izoterme. Dobijeni eksperimentalni podaci u ovom radu su korelisani sa linearnim formama pet modela adsorpcionih izotermi Langmuir-ovim, Freundlich-ovim, Redlich-Peterson-ovim, Temkin-ovim i Dubinin-Raduškevič-evim (Slike 4.17.- 4.19.)).



Slika 4.17. Poređenje Langmuir-ove, Freundlich-ove, Redlich-Peterson-ove, Temkin-ove i Dubinin–Radushkevich-eve izoterme za adsorpciju jona Pb^{2+} na (a) P(HEA/2IK) i (b) P(HEA/10IK) hidrogelovima. Eksperimentalni uslovi: $m_0=0,003$ g, zapremina rastvora 0,05 L, pH = 5,5, $t = 48$ h, $T = 25$ °C.



Slika 4.18. Poređenje Langmuir-ove, Freundlich-ove, Redlich-Peterson-ove, Temkin-ove i Dubinin–Radushkevich-eve izoterme za adsorpciju jona Cd^{2+} na (a) P(HEA/2IK) i (b) P(HEA/10IK) hidrogelovima. Eksperimentalni uslovi: $m_0=0,003$ g, zapremina rastvora 0,05 L, pH = 5,5, $t = 48$ h, $T = 25$ °C.



Slika 4.19. Poređenje Langmuir-ove, Freundlich-ove, Redlich-Peterson-ove, Temkin-ove i Dubinin–Radushkevich-eve izoterme za adsorpciju jona Ni^{2+} na (a) P(HEA/2IK) i (b) P(HEA/10IK) hidrogelovima. Eksperimentalni uslovi: $m_0 = 0,003$ g, zapremina rastvora 0,05 L, $\text{pH} = 5,5$, $t = 48$ h, $T = 25$ °C.

Vrednosti karakterističnih parametara za svih pet modela su određeni i zajedno sa koeficijentima korelacije (R^2) i Hi-kvadrat raspodelom (χ^2) prikazani u Tabelama 4.7. – 4.9. Vrednosti koeficijenata korelacije za primenjene modele izoterme sugerišu da Langmuir-ova izoterma, sa R^2 većim od 0,99 ima najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnoteže adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelu u posmatranom opsegu koncentracija.

Adsorpcioni koeficijenti, K_L , koji se odnose na energiju sorpcije su relativno niski u poređenju sa mnogim drugim sorbentima [151, 154] što pokazuje visok afinitet P(HEA/IK) hidrogela za ispitivane metale. To je verovatno posledica relativno visoke koncentracije kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini hidrogela koje su odgovorne za vezivanje metala, uključujući pritom različite mehanizme vezivanja, poput jonske izmene, kompleksiranja, fizisorpcije itd [155-158].

Langmuir-ov model daje veoma važan parametar, q_m , koji označava maksimalan sorpcioni kapacitet koji odgovara potpunom pokrivanju sorbenta jednim slojem molekula sorbata. Vrednost Freundlich-ovog parametra, n , pokazuje afinitet prema sorpciji. Prema dobijenim rezultatima, oba hidrogela za sva tri metala imaju vrednost n veći od jedan, što ukazuje na to da je sorpcija povoljna na višim koncentracijama. Vrednosti sorpcionih kapaciteta dobijenih iz Dubinin-Raduškevič-eve jednačine su veće

nego vrednosti q_m dobijeni primenom Langmuir-ovog modela, zato što D-R model u obzir uzima poroznu strukturu sorbenta.

Tabela 4.7. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu, Redlich-Peterson-ovu, Temkin-ovu i Dubinin–Raduškevič-evu izotermu za sorpciju Pb^{2+} jona na P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK) hidrogelovima.

Adsorpciona izoterma	Parametar	P(HEA/2IK)	P(HEA/10IK)
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,0039	0,00576
	q_m (mg g ⁻¹)	392,20	409,84
	R^2	0,9999	0,9998
	χ^2	1,971	6,554
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n})	1,98	3,63
	n	1,21	1,28
	R^2	0,9915	0,9881
	χ^2	19,021	13,843
Redlich-Peterson	K_R (L g ⁻¹)	1,34	1,98
	B	0,89	0,93
	a_R (L mol ⁻¹)	0,0060	0,0016
	R^2	0,9964	0,9914
	χ^2	0,770	1,150
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	0,105	0,14
	B	54,62	68,33
	b (J mol ⁻¹)	45,36	36,26
	R^2	0,8635	0,8775
	χ^2	34,553	56,198
Dubinin-Raduškevič	q_m (mg g ⁻¹) x 10 ⁻⁶	0,462	0,068
	E (kJ mol ⁻¹)	0,616	0,72
	β x 10 ⁶	1,32	0,96
	R^2	0,8016	0,7983
	χ^2	158,054	205,809

Tabela 4.8. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu, Redlich-Peterson-ovu, Temkin-ovu i Dubinin–Raduškevič-evu izotermu za sorpciju Cd^{2+} jona na P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK) hidrogelovima.

Adsorpciona izoterma	Parametar	P(HEA/2IK)	P(HEA/10IK)
Langmuir	K_L (L g^{-1})	0,00360	0,00384
	q_m (mg g^{-1})	312,50	460,83
	R^2	0,9998	0,9999
	χ^2	12,511	8,156
Freundlich	K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	2,40	3,29
	n	1,38	1,33
	R^2	0,9544	0,9719
	χ^2	60,622	63,857
Redlich-Peterson	K_R (L g^{-1})	1,14	1,78
	B	0,91	0,92
	a_R (L mol^{-1})	0,0058	0,0057
	R^2	0,9827	0,9910
	χ^2	100,053	11,177
Temkin	K_T (L g^{-1})	0,104	0,105
	B	46,67	72,56
	b (J mol^{-1})	53,09	34,14
	R^2	0,9035	0,9025
	χ^2	32,835	52,576
Dubinin-Raduškevič	q_m (mg g^{-1}) $\times 10^{-6}$	1,04	0,44
	E (kJ mol^{-1})	0,49	0,63
	$\beta \times 10^6$	1,44	1,24
	R^2	0,8095	0,7842
	χ^2	141,931	278,407

Tabela 4.9. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu, Redlich-Peterson-ovu, Temkin-ovu i Dubinin–Raduškevič-evu izotermu za sorpciju Ni^{2+} jona na P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK) hidrogelovima.

Adsorpciona izoterma	Parametar	P(HEA/2IK)	P(HEA/10IK)
Langmuir	K_L (L g^{-1})	0,00551	0,00545
	q_m (mg g^{-1})	144,55	269,54
	R^2	0,9991	0,9988
	χ^2	7,7907	5,0713
Freundlich	K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	1,36	2,18
	n	1,32	1,25
	R^2	0,9882	0,9944
	χ^2	5,4565	29,5
Redlich-Peterson	K_R (L g^{-1})	0,87	1,69
	β	0,656	0,53
	a_R (L mol^{-1})	0,037	0,074
	R^2	0,9921	0,9951
	χ^2	1,6794	2,2826
Temkin	K_T (L g^{-1})	0,09	0,10
	B	28,60	53,92
	b (J mol^{-1})	86,64	45,95
	R^2	0,8815	0,8498
	χ^2	15,3674	39,3581
Dubinin-Raduškevič	q_m (mg g^{-1}) $\times 10^{-6}$	0,98	0,49
	E (kJ mol^{-1})	0,592	0,64
	$\beta \times 10^6$	1,426	1,23
	R^2	0,8011	0,7726
	χ^2	184,9127	259,6563

Langmuir-ova izoterma se može izraziti preko bezdimenzione konstante, faktora separacije ili ravnotežnog faktora R_L , koji je definisan jednačinom (4). Vrednost faktora separacije ukazuje da li je sorpcija ireverzibilna ($R_L = 0$), povoljna ($0 < R_L < 1$), linearna ($R_L = 1$) ili nepovoljna ($R_L > 1$).

Tabela 4.10. Vrednosti za R_L bazirane na Langmuir-ovom modelu za sorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelu.

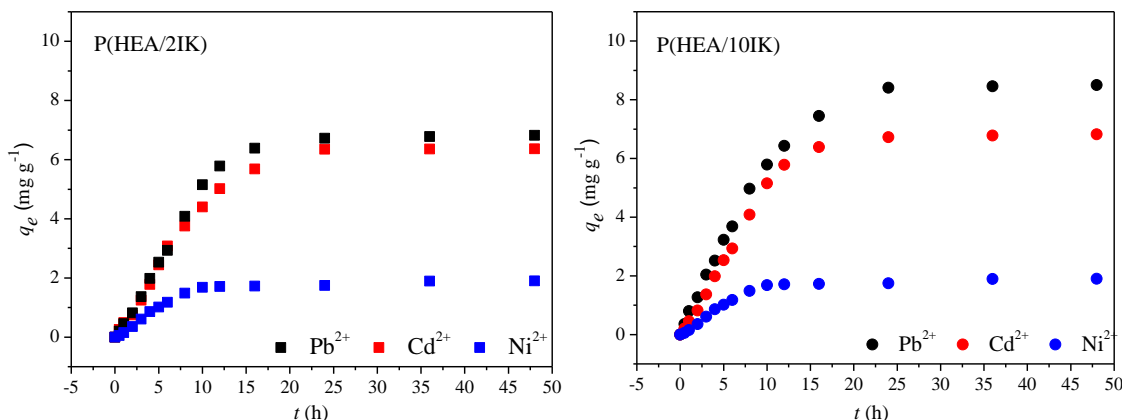
C_0 ($mg L^{-1}$)	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Ni^{2+}	
	P(HEA/2IK)	P(HEA/10IK)	P(HEA/2IK)	P(HEA/10IK)	P(HEA/2IK)	P(HEA/10IK)
10,00	0,9672	0,9455	0,9674	0,9632	0,9478	0,9483
50,00	0,8558	0,7774	0,8481	0,8313	0,7792	0,7810
100,00	0,7404	0,6267	0,7504	0,7262	0,6514	0,6539
200,00	0,5943	0,4631	0,5951	0,5642	0,4805	0,4832
300,00	0,4878	0,3592	0,4911	0,4598	0,3661	0,3687
430,00	0,4135	0,2932	0,4099	0,3800	0,2909	0,2932
520,00	0,3637	0,2516	0,3642	0,3357	0,2557	0,2578

Iz Tabele 4.10. se može primetiti da je proces sorpcije za sva tri ispitivana metala povoljan. Na osnovu vrednosti R_L na svim ispitivanim koncentracijama možemo zaključiti da je proces sorpcije povoljniji na višim početnim koncentracijama Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} .

4.2.2.6. Kinetika sorpcije

Kinetika sorpcije je ispitana u cilju boljeg razumevanje dinamike sorpcije jona metala na P(HEA/IK) hidrogelu i procene stepena sorpcije u vremenu, kao i definisanja prirode sorpcionog procesa [63, 133, 151].

Rezultati promene sorpcionog kapaciteta q_e u vremenu t za jone Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelovima su prikazani na Slici 4.20. Rezultati pokazuju da se proces sorpcije jona metala odvija vremenski u dve faze. Najveći stepen sorpcije jona metala dešava se tokom prvog perioda kontakta i čini više od 80 % ravnotežnog sorpcionog kapaciteta. Optimalno vreme potrebno za postizanje ravnotežne sorpcije za ispitivane jone metala iznosi oko 24 h. Ovakvo vreme odvijanja procesa sorpcije je karakterističan za veliki broj sorbenata [133, 159].



Slika 4.20. Promena sorpcionog kapaciteta jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/2IK) i P(HEA/10IK) hidrogelovima ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, $m_0=0,03 \text{ g}$, zapremina rastvora $0,05 \text{ L}$, $\text{pH}=5,5$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, vreme kontakta $0,5\text{-}48 \text{ h}$).

Kako bi se pronašao kinetički model koji bi najbolje opisao mehanizam sorpcije, dobijeni eksperimentalni podaci su dalje analizirani korišćenjem Lagergren-ovog kinetičkog modela pseudo-prvog reda i Ho-ovog kinetičkog modela pseudo-drugog reda [65, 66]. Karakteristični parametri ovih kinetičkih modela su izračunati iz nagiba i odsečka zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ vs. t i t/q_t vs. t . Dobijene vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta $q_{e,\text{cal}}$ i odgovarajućih konstanti brzine k_1 i k_2 , kao i koeficijenta korelacije, R^2 , prikazane su u Tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti za q_e , primenom kinetičkih modela pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda.

Metal	Uzorak	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	Model pseudo-prvog reda			Model pseudo-drugog reda		
			k_1 (h^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}$)	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	R^2
Pb^{2+}	P(HEA/2IK)	7,32	0,166	9,14	0,9243	0,855	9,71	0,9707
	P(HEA/10IK)	9,87	0,256	17,94	0,9388	2,314	11,19	0,9917
Cd^{2+}	P(HEA/2IK)	6,40	0,252	14,17	0,9146	1,274	7,31	0,9902
	P(HEA/10IK)	8,51	0,170	21,01	0,9314	1,571	9,85	0,9911
Ni^{2+}	P(HEA/2IK)	5,01	0,144	4,26	0,9067	1,195	5,59	0,9892
	P(HEA/10IK)	7,81	0,123	5,66	0,9299	1,922	8,75	0,9904

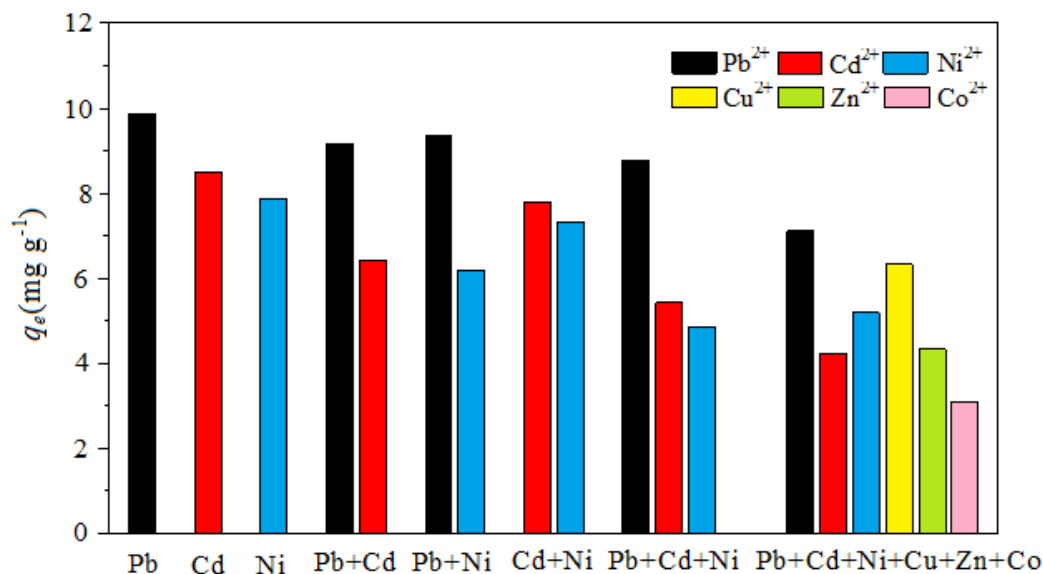
Rezultati pokazuju da se za sva tri ispitivana metala eksperimentalni podaci veoma dobro slažu sa kinetičkim modelom pseudo - drugog reda. Odgovarajući koeficijenti korelacije linearne zavisnosti t/q_t od t za jednačinu pseudo - drugog reda su vrlo visoki u slučaju sva tri metala za kontaktno vreme od 48 h. Vrednosti R^2 su mnogo veće nego kod kinetičkog modela pseudo-prvog reda. Teorijske vrednosti q_e koje se dobijaju iz modela pseudo - drugog reda su bliske eksperimentalnim podacima ($q_{e,cal}$).

Ova zapažanja ukazuju na to da se sorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelovima odvija prema mehanizmu reakcije drugog reda, odnosno da je proces vezivanja jona metala u značajnoj meri pod kinetičkom kontrolom i po karakteru pripada hemisorpciji [111, 118]. Model pseudo – drugog reda karakterističan je za opisivanje kinetike sorpcije jona teških metala na mnogim sorbentima. U velikom broju slučajeva se pokazalo da model pseudo - prvog reda u slučaju sorpcije teških metala može primeniti samo za početni period procesa, kada je sorpcija najintenzivnija [160, 161].

4.2.2.7. Kompetitivna sorpcija

Ispitivanje procesa sorpcije u sistemima koji sadrže veći broj različitih metala je od velike važnosti obzirom da je u prirodnim i otpadnim vodama retko prisutan samo jedan metal, pa neki joni mogu smanjiti efikasnost sorpcije drugih metala ili se mogu da budu ko-adsorbovani zajedno sa njima [162]. Proces sorpcije u multimetalnim sistemima zavisi od sledećih faktora: koncentracije metala, broja metala u vodi, prirode sorbenta i eksperimentalnih uslova [163, 164].

Kako bi se ispitaio uticaj prisustva jona drugih metala na sorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , napravljene su serije rastvora različitih metala istih koncentracija (10 mg L^{-1}). Ispitivane su binarne smeše: Pb^{2+} - Cd^{2+} , Pb^{2+} - Ni^{2+} , Cd^{2+} - Ni^{2+} i ternerna smeša Pb^{2+} - Cd^{2+} - Ni^{2+} . Takođe, ispitana je i smeša koja je sadržala 6 metala: Pb^{2+} - Cd^{2+} - Ni^{2+} - Cu^{2+} - Zn^{2+} - Co^{2+} . Rezultati su prikazani na Slici 4.21.



Slika 4.21. Uticaj konkurentnih jona na uklanjanje jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ P(HEA/IK) hidrogelom.

Efikasnost uklanjanja jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ u binarnim i ternernim sistemima je niža u poređenju sa stepenom uklanjanja pojedinačnih jona metala u rastvoru. Takođe, može se primetiti da sa povećanjem broja metala u sistemu, efikasnost uklanjanja se smanjuje još više. Efikasnost uklanjanja kadmijuma u binarnoj smeši Pb²⁺ - Cd²⁺ i Cd²⁺ - Ni²⁺ se smanjila za 24,5 % i 8,51 %. U ternernoj smeši Pb²⁺ - Cd²⁺ - Ni²⁺ efikasnost uklanjanja kadmijuma se smanjila za 36,2 %. Efikasnost uklanjanja olova sa smanjila za 7,1 % i 5,3 % u binarnim sistemima Pb²⁺ - Cd²⁺ i Pb²⁺ - Ni²⁺, a za 11,1 % u sistemu sa tri metala. Efikasnost uklanjanja nikla se smanjila i to smanjenje iznosi 21,7 % i 7,1 % u binarnim sistemima Pb²⁺-Ni²⁺ i Cd²⁺-Ni²⁺. U ternarnom sistemu efikasnost uklanjanja nikla se smanjila za 38,3 %. U rastvoru u kome se nalazilo šest metala efikasnost uklanjanja jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ se smanjila za 28,0, 39,2 i 53,6 %.

U slučaju kada je prisutno više jonskih vrsta u rastvoru pri konstantnoj dozi sorbenta, dolazi do konkurencije između jona za vezivanje za aktivna mesta na površini sorbenata. Kao posledica, smanjuje se broj dostupnih aktivnih mesta i sorpcija je manje efikasna u odnosu na sorpciju pojedinačnih jona [165]. Veliki broj faktora utiče na prvenstvo vezivanja određenih jonskih vrsta za sorbent. Vezivanje jona metala na sorbent pre svega zavisi od fizičko-hemijskih svojstava jona metala. Sa povećanjem jonskog radijusa povećava se i efikasnost uklanjanja metala. Jonski radijus Pb²⁺ je 119

pm, Cd^{2+} iznosi 95 pm, dok je za Ni^{2+} vrednost jonskog radijusa 69 pm. Jonski radijus Zn^{2+} , Cu^{2+} i Co^{2+} su 74, 73 i 65 pm. Što je manji jonski radijus, veća je tendencija da dođe do hidrolize, što vodi ka smanjenju sorpcije [166]. Jonski radijus raste u sledećem nizu: $\text{Ni}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Ovim redosledom raste efikasnost vezivanja jona metala za P(HEA/IK) hidrogel u binarnim, ternernim i višekomponentnim smešama.

Razlika u afinitetima prema sorpciji može se objasniti i razlikama u elektronegativnosti ispitanih metala. Elektronegativnost atoma se definiše kao stepen kojim atom privlači elektron ka sebi. Veća vrednost elektronegativnosti govori o većoj tendenciji ka preuzimanju elektrona [167, 168]. Elektronegativnost opada sledećim redom $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, što odgovara eksperimentalno dobijenim rezultatima.

4.2.2.8. Desorpcija, regeneracija i ponovna upotreba

Eksperimenti desorpcije su vršeni u cilju ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe P(HEA/IK) hidrogelova. Mogućnost regeneracije hidrogelova je od velikog značaja za njihovu komercijalnu primenu i za sprečavanje potencijalnog zagađenja životne sredine teškim metalima [169].

Analiza rezultata desorpcije metala različitim desorpcionim sredstvima takođe može da objasni prirodu procesa desorpcije. Ukoliko sorbovani metal može da se desorbuje vodom, znači da je metal vezan za sorbent preko slabih veza. Ako je za desorpciju potrebna jaka kiselina, kao što je HNO_3 , onda se može reći da se metal vezuje za sorbent preko jonske izmene [99]. U cilju odabira najboljeg desorpcionog sredstva, desorpcija metala je urađena sa 0,1M rastvorom CH_3COOH , HCl i HNO_3 . Rezultati ispitivanja desorpcije su dati u Tabeli 4.12.

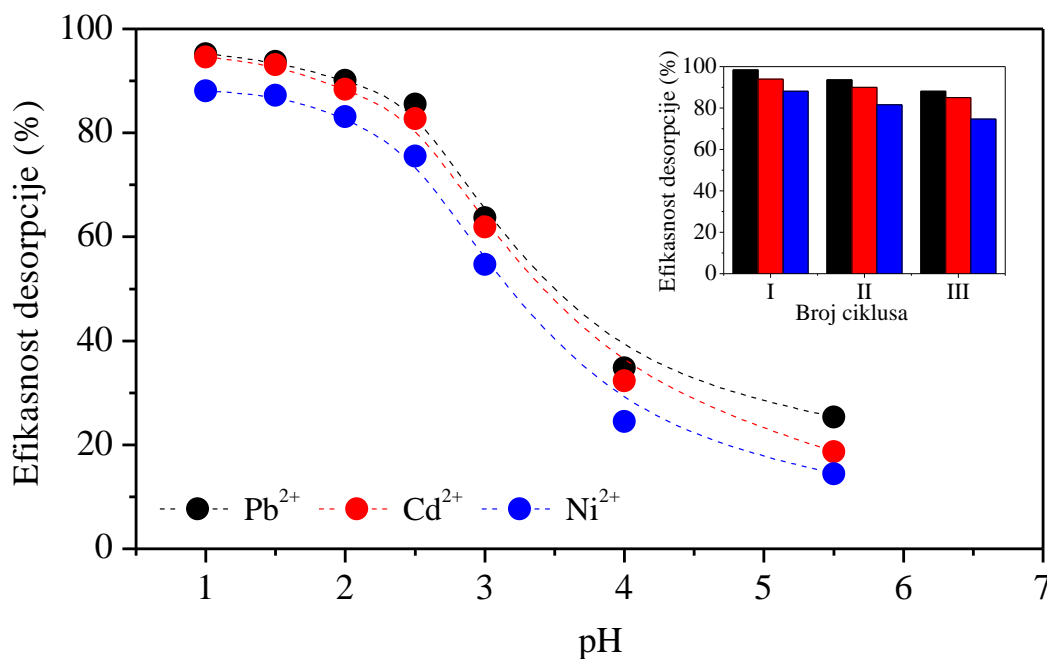
Tabela 4.12. Uticaj 0,1 M desorpcionih rastvora na efikasnost desorpcije sa P(HEA/10IK) hidrogela.

	HNO_3	HCl	CH_3COOH
Pb^{2+} (%)	95,2	84,6	80,3
Cd^{2+} (%)	94,6	87,3	74,2
Ni^{2+} (%)	88,1	62,3	57,2

Može se primetiti da se metali sa hidrogelova mogu desorbovati sa CH_3COOH do 80 %. 0,1 M HCl pokazuje malo bolji desorpcioni potencijal od CH_3COOH i maksimalni stepen desorpcije ovim medijumom je u slučaju desorpcije Cd^{2+} i iznosi 87,3 %. Sva tri metala se skoro potpuno mogu desorbovati 0,1 M rastvorom HNO_3 , što znači da za potpunu desorpciju jona olova, kadmijuma i nikla treba koristiti azotnu kiselinu. Takođe, rastvor azotne kiseline je pogodan za desorpciju jona metala zbog mogućeg taloženja Pb^{2+} u slučaju korišćenja HCl ili HNO_3 [170].

Kako bi se ispitao uticaj pH desorpcionog medijuma na efikasnost desorpcije, pH vrednosti su podešene od 1,5 do 5,5 razblaživanjem HNO_3 . Rezultati su prikazani na Slici 4.22. Kao što se i moglo očekivati, efikasnost desorpcije se povećala smanjivanjem pH vrednosti rastvora. Desorpcija metala je bila manja od 20 % na pH 5,5, dok je na pH 1,0 ona iznosila preko 90 %.

Kako bi se procenila mogućnost ponovne upotrebe hidrogelova kao sorbenta proces sorpcije/desorpcije je izveden tri puta koristeći 0,1 M rastvor HNO_3 kao desorpciono sredstvo u sva tri ciklusa. Rezultati pokazuju da nakon trećeg ciklusa, efikasnost desorpcije P(HEA/10IK) hidrogela neznatno smanjuje.



Slika 4.22. Desorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa P(HEA/10IK) hidrogela podešavanjem pH vrednosti desorpcionog rastvora pomoću HNO_3 .

ZAKLJUČAK

5. ZAKLJUČAK

U prvom delu ovog rada su reakcijom polimerizacije preko slobodnih radikala, na 50 °C sintetisani hidrogelovi na bazi 2-hidroksietil akrilata i itakonske kiseline (P(HEA/IK)). Tokom sinteze hidrogelova varirani su udeli itakonske kiseline (2,0, 5,0, 7,0 i 10,0 mol % IK). Ispitana je kinetika sintetisanih hidrogelova u destilovanoj vodi i puferima, uticaj pH vrednosti rastvora i temperature na proces bubrenja, mehanička i termička svojstva kao i morfologija uzoraka. U drugom delu ove doktorske disertacije ispitana je potencijalna primena P(HEA/IK) hidrogelova kao sorbenata za uklanjanje jona teških metala, Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora. Nakon karakterizacije i ispitivanja sorpcije jona metala, došlo se do sledećih zaključaka:

- Svi uzorci su pH i temperaturno osetljivi. Utvrđeno je da sastav hidrogela, odnosno udeo itakonske kiseline značajno utiče na stepen bubrenja hidrogelova. Ispitivanje bubrenja u destilovanoj vodi i puferima različitih pH je pokazalo da je ponašanje P(HEA/IK) hidrogelova uslovljeno prirodom pH medijuma.
- Na osnovu dobijenih FTIR spektara ustanovljena je uspešna kopolimerizacija sintetisanih hidrogelova. Upoređivanjem FTIR spektara hidrogelova nakon sorpcije metala uočava se da dolazi do pomeranja karakterističnih pikova ka višim ili nižim talasnim dužinama. Ovakvi rezultati ukazuju da su najverovatnije –OH i –COOH grupe uključene u vezivanje jona metala za P(HEA/IK) hidrogel.
- Rezultati SEM analize poprečnog preseka sintetisanih hidrogelova pokazuju da hidrogelovi imaju poroznu strukturu i da veličina pora zavisi od sastava hidrogela, odnosno udela IK kao i od pH vrednosti rastvora za bubrenje. Nakon sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} uočeno je smanjenje pora hidrogela, što je u skladu sa rezultatima bubrenja.
- Poređenjem 3D slika površina uzoraka pre i nakon sorpcije jona metala, snimljenih na AFM mikroskopu, može se zaključiti da nakon sorpcije dolazi do značajne promene u površinskoj topografiji referentnog uzorka, što ukazuje na postojanje interakcija između hidrogela i jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} .
- Na osnovu rezultata diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, može se zaključiti da sastav hidrogelova utiče na T_g vrednost. Povećanjem udela IK u hidrogelu, vrednost

T_g se povećala. Vrednost T_g nakon sorpcije jona metala se takođe povećava, što se objašnjava smanjenjem pokretljivosti polimernih lanaca koje je posledica njihovog kompleksiranja sa metalima.

- Ispitivanja mehaničkih svojstava su pokazala da sastav hidrogelova utiče na vrednost G' . Modul sačuvane energije se povećava sa povećanjem udela IK, dajući bolja mehanička svojstva hidrogelovima. Uočeno je i da moduli imaju više vrednosti u slučaju kada uzorci bubre u rastvoru metala nego u destilovanoj vodi, što znači da sorpcija i ugradnja jona metala ojačava polimernu mrežu.

Ispitivanjem eksperimentalnih uslova sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na P(HEA/IK) hidrogelovima došlo se do sledećih zaključaka:

- Kapacitet sorpcije zavisi od pH vrednosti rastvora metala, mase sorbenta i jonska jačina rastvora metala, početne koncentracije metala i temperature.
- Utvrđeno je da uzorak P(HEA/10IK) ima najveći kapacitet sorpcije za uklanjanje jona metala.
- Ravnotežni podaci sorpcije jona metala su analizirani upotrebom pet izotermских modela. Langmuirov sorpcioni model je pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima ($R^2 > 0,99$), odakle se može zaključiti da se sorpcioni proces odvija u monosloju, na energetski homogenoj površini.
- Mehanizam sorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} se odigrava preko pseudo-drugog reda.
- Ispitivanjem kompetitivne sorpcije utvrđeno je da količina i vrsta prisutnih metala u otpadnoj vodi utiču na kapacitet sorpcije. Sorpcioni afinitet P(HEA/IK) hidrogela prema jonima ispitivanih metala prati sled $Ni^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$.
- Ispitivanja desorpcije su pokazala da se sva tri metala skoro potpuno mogu desorbovati 0,1 M rastvorom HNO_3 . Rezultati pokazuju da se nakon trećeg uzastopnog ciklusa sorpcije/desorpcije, efikasnost desorpcije P(HEA/10IK) hidrogela neznatno smanjila.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se P(HEA/IK) hidrogelovi mogu upotrebljavati za uklanjanje teških metala, Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} iz vodenih rastvora. Ovi hidrogelovi imaju zadovoljavajuće kapacitete sorpcije, dobra mehanička svojstva i mogu se upotrebljavati više puta uz skoro potpunu regeneraciju.

6. LITERATURA

- [1] B.A. Shah, C.B. Mistry, A.V. Shah, Sequestration of Cu(II) and Ni(II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetics and column dynamics, *Chemical Engineering Journal*, 220 (2013) 172-184.
- [2] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407-418.
- [3] D. Živojinović, Razvoj i primena hemometrijskih metoda za klasifikaciju i procenu kvaliteta voda, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 2013.
- [4] S. Arsenijević, Hemija opšta i neorganska, Partenon, Beograd, 2001.
- [5] M. Gorgievski, Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa, *Doktorska disertacija*, Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, Bor, 2015.
- [6] B. Dalmacija, Kvalitet vode za piće, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1998.
- [7] D. Mitić, Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, 2012.
- [8] M. Knežević, D. Povrenović, Osnove tehnologije prečišćavanja otpadnih voda, TMF, Beograd, 2013.
- [9] R. Ninković, Lj. Kostić-Gvozdinović, Neorganska hemijska tehnologija, TMF, Beograd, 1997.
- [10] M. Pantović, M. Jakovljević, Hemija zemljišta i voda, Naučna knjiga, Poljoprivredni fakultet, Beograd, 1991.
- [11] L. Kolomejceva-Jovanović, Hemija i zaštita životne sredine: ekološka hemija: monografija nacionalnog značaja, Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd, 2010.
- [12] K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 127 (2005) 89-101.
- [13] A.M. El-Kamash, A.A. Zaki, M.A. El Geleel, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *Journal of Hazardous Materials*, 127 (2005) 211-220.

- [14] M. Mihajlović-Kostić, Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora na prirodnom i modifikovanom zeolitu, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2016.
- [15] R. Pérez-López, J.M. Nieto, G.R. de Almodóvar, Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): Laboratory experiments, *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 1919-1935.
- [16] N.K. Srivastava, C.B. Majumder, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 1-8.
- [17] C.H. Cornelis, J. Caruso, K. Heumann, *Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health*, (2005), John Wiley & Sons, Chichester.
- [18] E. Álvarez-Ayuso, A. García-Sánchez, X. Querol, Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, *Water Research*, 37 (2003) 4855-4862.
- [19] M.J.H. Merrikhpour, Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead and zinc from aqueous solutions, *Clean Techn Environ Policy*, 14 (2012) 845-855.
- [20] J. Agbaba, B. Dalmacija, Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2008.
- [21] M. Prasad, H.-y. Xu, S. Saxena, Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 221-229.
- [22] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list, 42/98.
- [23] Direktive Evropske Unije (EU), Direktive 98/83/EC.
- [24] I. Smičiklas, Uticaj fizičko-hemijskih svojstava hidroksiapatita i uslova sorpcije na imobilizaciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} , Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2007.
- [25] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste, *Water Research*, 36 (2002) 2304-2318.
- [26] D. Mohan, C.U. Pittman Jr, P.H. Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 297 (2006) 489-504.

- [27] R.A. Goyer, Mechanisms of lead and cadmium nephrotoxicity, *Toxicology Letters*, 46 (1989) 153-162.
- [28] A. Veselinović, Uticaj dijamagnetnih dvovalentnih jona metala na autooksidaciju vicinalnih trihidroksilnih fenolnih jedinjenja u vodenim rastvorima, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Nišu, Departman hemija, 2014.
- [29] M. Kostić, Sinteza i karakterizacija ksantovanih biosorbenata i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora, *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2014.
- [30] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118 (2006) 83-98.
- [31] F. Gode, E. Pehlivan, Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 330-337.
- [32] S. Sharma, *Heavy Metals in Water*, Royal Society of Chemistry (2015), Cambridg.
- [33] A. Đukić, Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glinatitan(IV)oksid, *Doktorska disertacija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Beograd, 2015.
- [34] Ž. Grbavčić, Mehaničke operacije, Interna skripta Katedre za HI, Tehnološkometalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2006.
- [35] D. Mohan, C.U. Pittman Jr, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 1-53.
- [36] T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217 (2007) 139-166.
- [37] T.J. Bandosz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, ACADEMIC PRESS, New York USA, 2006.
- [38] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, (1918) 1361–1403.
- [39] C.-h. Yang, Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 208 (1998) 379-387.

- [40] D.P. O. Redlich, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1024-1026.
- [41] O. Çelebi, Ç. Üzümlü, T. Shahwan, H.N. Erten, A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 761-767.
- [42] R.T.Y. N.D. Hutson, Theoretical basis for the Dubinin–Radushkevitch (D–R) adsorption isotherm equation, *Adsorption*, 3 (1997) 189–195.
- [43] B.F. Urbano, B.L. Rivas, F. Martinez, S.D. Alexandratos, Equilibrium and kinetic study of arsenic sorption by water-insoluble nanocomposite resin of poly[N-(4-vinylbenzyl)-N-methyl-d-glucamine]-montmorillonite, *Chemical Engineering Journal*, 193–194 (2012) 21-30.
- [44] V. Dražić, S. Đorđević, *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1987.
- [45] S. Đorđević, *Fizička hemija 2*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1981.
- [46] E. Sabah, Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-a adsorption by acid-activated sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (2007) 1-7.
- [47] V. Dražić, S. Đorđević, *Fizička hemija*, Tehnološko Metalurški fakultet, Beograd, Beograd, 2000.
- [48] N.A. Öztaş, A. Karabakan, Ö. Topal, Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 200-205.
- [49] Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang, Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 486-493.
- [50] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra, Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264 (2005) 17-28.
- [51] M.H. Karaoğlu, Ş. Zor, M. Uğurlu, Biosorption of Cr(III) from solutions using vineyard pruning waste, *Chemical Engineering Journal*, 159 (2010) 98-106.

- [52] M. Mohapatra, S. Khatun, S. Anand, Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin, *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 184-190.
- [53] K. Fytianos, E. Voudrias, E. Kokkalis, Sorption–desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, *Chemosphere*, 40 (2000) 3-6.
- [54] N. Caliskan, A.R. Kul, S. Alkan, E.G. Sogut, İ. Alacabey, Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, 193 (2011) 27-36.
- [55] A. Gil, F.C.C. Assis, S. Albeniz, S.A. Korili, Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 1032-1040.
- [56] R.J. Coulson JM, *Chemical Engineering*, Great Britain, 2002.
- [57] A. Olgun, N. Atar, Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 148-156.
- [58] A. Despić, *Osnovi elektrohemije 2000*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003.
- [59] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 870-875.
- [60] A. Günay, E. Arslankaya, İ. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 362-371.
- [61] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, 261 (2010) 52-60.
- [62] V.J. Inglezakis, Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems, *Microporous and Mesoporous Materials*, 103 (2007) 72-81.
- [63] V.B.H. Dang, H.D. Doan, T. Dang-Vu, A. Lohi, Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 211-219.

- [64] T.-H. Shek, A. Ma, V.K.C. Lee, G. McKay, Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin, *Chemical Engineering Journal*, 146 (2009) 63-70.
- [65] Y.S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, (2004) 171–177.
- [66] Y.-S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 681-689.
- [67] Y. Önal, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 1719-1728.
- [68] C.-Y. Kuo, C.-H. Wu, J.-Y. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327 (2008) 308-315.
- [69] A.E. Ofomaja, Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 5868-5876.
- [70] G.F. Malash, M.I. El-Khaiary, Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models, *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 256-263.
- [71] S. Hosseini, M.A. Khan, M.R. Malekbala, W. Cheah, T.S.Y. Choong, Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 1124-1131.
- [72] N. Rajic, D. Stojakovic, S. Jevtic, N. Zabukovec Logar, J. Kovac, V. Kaucic, Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1450-1457.
- [73] A. Özcan, E.M. Öncü, A.S. Özcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 129 (2006) 244-252.
- [74] A. Özcan, E.M. Öncü, A.S. Özcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277 (2006) 90-97.
- [75] S. Tunali, A.S. Özcan, A. Özcan, T. Gedikbey, Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite, *Journal of Hazardous Materials*, 135 (2006) 141-148.

- [76] V. Panić, Sinteza i svojstva hidrogelova na bazi metakrilne kiseline modifikovanih zeolitima, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2012.
- [77] S. Edebali, E. Pehlivan, Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 161-166.
- [78] V.K. Gupta, P. Singh, N. Rahman, Adsorption behavior of Hg(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275 (2004) 398-402.
- [79] M. Abdel Salam, R.C. Burk, Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 1975-1981.
- [80] A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 283-291.
- [81] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 836-844.
- [82] A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil, G. Cote, Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272®, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1043-1049.
- [83] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*, 153 (2009) 70-79.
- [84] B.S. Inbaraj, C.P. Chiu, G.H. Ho, J. Yang, B.H. Chen, Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(γ -glutamic acid), *Bioresource Technology*, 99 (2008) 1026-1035.
- [85] K.V. Jaiswai M., Assessment of multicomponent hydrogel scaffolds of poly(acrylic acid-2-hydroxy ethyl methacrylate)/gelatin for tissue engineering applications, *Journal of Biomaterials Applications*, 28 (2013) 848–861.
- [86] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 6 (2015) 105-121.

- [87] D. Lim, O. Wichterle, Hydrophylic gels for biological use, *Nature*, 185 (1960) 117–118.
- [88] A. Kostić, Sinteza, svojstva i kinetika bubrenja hidrogela poliakrilne kiseline i njenih kopolimera, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2009.
- [89] M.A.G. Peppas N.A., *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, CRC Press, 1986.
- [90] A.S. Hoffman, B.D. Ratner, *Hydrogels for Medical and Related Applications*, American Chemical Society, Washington, DC, 1976.
- [91] D.R. Kioussis, P. Kofinas, Characterization of anion diffusion in polymer hydrogels used for wastewater remediation, *Polymer*, 46 (2005) 9342-9347.
- [92] H.A. Essawy, H.S. Ibrahim, Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater, *Reactive and Functional Polymers*, 61 (2004) 421-432.
- [93] Y.H. Bae, K.M. Huh, Y. Kim, K.-H. Park, Biodegradable amphiphilic multiblock copolymers and their implications for biomedical applications, *Journal of Controlled Release*, 64 (2000) 3-13.
- [94] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50 (2000) 27-46.
- [95] A. Kumar, A. Srivastava, I.Y. Galaev, B. Mattiasson, Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 1205-1237.
- [96] L. Brannon-Peppas, N.A. Peppas, Equilibrium swelling behavior of pH-sensitive hydrogels, *Chemical Engineering Science*, 46 (1991) 715-722.
- [97] M. Babić, Sinteza i karakterizacija polimernih matrica na bazi 2-hidroksialkil akrilata i itakonske kiseline za kontrolisano otpuštanje oksaprozina, Doktorska disertacija, Beograd, TMF, 2015.
- [98] W. Xue, I.W. Hamley, Thermoreversible swelling behaviour of hydrogels based on N-isopropylacrylamide with a hydrophobic comonomer, *Polymer*, 43 (2002) 3069-3077.

- [99] N. Milosavljević, Sinteza, karakterizacija i primena hidrogelova za izdvajanje bakra, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora, Doktorska disertacija, Beograd, TMF, 2010.
- [100] B. Taşdelen, N. Kayaman-Apohan, O. Güven, B.M. Baysal, Preparation of poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels and their drug release behavior, *International Journal of Pharmaceutics*, 278 (2004) 343-351.
- [101] B. Narasimhan, N.A. Peppas, Molecular Analysis of Drug Delivery Systems Controlled by Dissolution of the Polymer Carrier, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 86 (1997) 297-304.
- [102] L.F. Gudeman, N.A. Peppas, pH-sensitive membranes from poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) interpenetrating networks, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 239-248.
- [103] Y.-Y. Liu, W.-Q. Liu, W.-X. Chen, L. Sun, G.-B. Zhang, Investigation of swelling and controlled-release behaviors of hydrophobically modified poly(methacrylic acid) hydrogels, *Polymer*, 48 (2007) 2665-2671.
- [104] D.M. García, J.L. Escobar, N. Bada, J. Casquero, E. Hernández, I. Katime, Synthesis and characterization of poly(methacrylic acid) hydrogels for metoclopramide delivery, *European Polymer Journal*, 40 (2004) 1637-1643.
- [105] P.L. Ritger, N.A. Peppas, A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices, *Journal of Controlled Release*, 5 (1987) 37-42.
- [106] A.R. Khare, N.A. Peppas, Swelling/deswelling of anionic copolymer gels, *Biomaterials*, 16 (1995) 559-567.
- [107] W.-C. Lin, D.-G. Yu, M.-C. Yang, pH-sensitive polyelectrolyte complex gel microspheres composed of chitosan/sodium tripolyphosphate/dextran sulfate: swelling kinetics and drug delivery properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 44 (2005) 143-151.
- [108] D.L. Munday, P.J. Cox, Compressed xanthan and karaya gum matrices: hydration, erosion and drug release mechanisms, *International Journal of Pharmaceutics*, 203 (2000) 179-192.
- [109] N.B. Milosavljević, M.Đ. Ristić, A.A. Perić-Grujić, J.M. Filipović, S.B. Štrbac, Z.L. Rakočević, M.T.K. Krušić, Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan,

- itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 388 (2011) 59-69.
- [110] J. Liu, Y. Ma, T. Xu, G. Shao, Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 1021-1029.
- [111] Y. Zheng, S. Hua, A. Wang, Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels, *Desalination*, 263 (2010) 170-175.
- [112] N.B. Milosavljević, M.Đ. Ristić, A.A. Perić-Grujić, J.M. Filipović, S.B. Štrbac, Z.L. Rakočević, M.T. Kalagasidis Krušić, Hydrogel based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid as adsorbent of Cd^{2+} ions from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 554-562.
- [113] H. Mittal, S.S. Ray, M. Okamoto, Recent Progress on the Design and Applications of Polysaccharide-Based Graft Copolymer Hydrogels as Adsorbents for Wastewater Purification, *Macromolecular Materials and Engineering*, (2016).
- [114] R. Soleyman, A. Pourjavadi, A. Monfared, Z. Khorasani, Novel salep-based chelating hydrogel for heavy metal removal from aqueous solutions, *Polymers for Advanced Technologies*, (2016).
- [115] D. Feng, B. Bai, C. Ding, H. Wang, Y. Suo, Synthesis and swelling behaviors of yeast-g-poly(acrylic acid) superabsorbent co-polymer, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 12760-12769.
- [116] G. Crini, P.-M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 399-447.
- [117] Z. Li, Y. Wang, N. Wu, Q. Chen, K. Wu, Removal of heavy metal ions from wastewater by a novel HEA/AMPS copolymer hydrogel: preparation, characterization, and mechanism, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (2012) 1511-1525.
- [118] N. Wu, Z. Li, Synthesis and characterization of poly(HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water, *Chemical Engineering Journal*, 215–216 (2013) 894-902.

- [119] Q. Zhu, Z. Li, Hydrogel-supported nanosized hydrous manganese dioxide: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 281 (2015) 69-80.
- [120] J. Wang, Z. Li, Enhanced selective removal of Cu(II) from aqueous solution by novel polyethylenimine-functionalized ion imprinted hydrogel: Behaviors and mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 300 (2015) 18-28.
- [121] S.Lj. Tomić, S.I. Dimitrijević, A.D. Marinković, S. Najman, J.M. Filipović, Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) copolymeric hydrogels, *Polymer Bulletin*, 63 (2009) 837-851.
- [122] J. Mudassir, N.M. Ranjha, Dynamic and equilibrium swelling studies: crosslinked pH sensitive methyl methacrylate-co-itaconic acid (MMA-co-IA) hydrogels, *Journal of Polymer Research*, 15 (2008) 195-203.
- [123] M.T. T. Wang, S. Gunasekaran, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel, *Polymer International*, 53 (2004) 911-918.
- [124] G. Cárdenas, C. Muñoz, H. Carbacho, Thermal properties and TGA-FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters, *European Polymer Journal*, 36 (2000) 1091-1099.
- [125] V. Ozturk, O. Okay, Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behavior, *Polymer*, 43 (2002) 5017-5026.
- [126] S.Lj. Tomić, M.M. Mičić, J.M. Filipović, E.H. Suljovrujić, Synthesis, characterization and controlled release of cephalexin drug from smart poly(2-hydroxyethyl methacrylate/poly(alkylene glycol)(meth)acrylates hydrogels, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 801-809.
- [127] L.Y. Lee, X.J. Lee, P.C. Chia, K.W. Tan, S. Gan, Utilisation of *Cymbopogon citratus* (lemon grass) as biosorbent for the sequestration of nickel ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 1764-1772.
- [128] G. Yuvaraja, N. Krishnaiah, M.V. Subbaiah, A. Krishnaiah, Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114 (2014) 75-81.

- [129] N. Milosavljevic, A. Debeljkovic, M. Kalagasidis Krusic, N. Milasinovic, Ö.B. Üzümlü, E. Karadağ, Application of poly(acrylamide-co-sodium methacrylate) hydrogels in copper and cadmium removal from aqueous solution, *Environmental Progress and Sustainable Energy* 33 (2014) 824-834.
- [130] G. Cimino, A. Passerini, G. Toscano, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research*, 34 (2000) 2955-2962.
- [131] S. Saygideger, O. Gulnaz, E.S. Istifli, N. Yucel, Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment, *Journal of Hazardous Materials*, 126 (2005) 96-104.
- [132] P. Goyal, P. Sharma, S. Srivastava, M.M. Srivastava, *Saraca indica* leaf powder for decontamination of Pb: removal, recovery, adsorbent characterization and equilibrium modeling, *Environmental Science & Technology*, 5 (2008) 27-34.
- [133] A.R. Iftikhar, H.N. Bhatti, M.A. Hanif, R. Nadeem, Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 941-947.
- [134] V.L. Snoeyink, D. Jenkins, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [135] J. Lurie, *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR Publishers, Moscow, 1978.
- [136] T. Fan, Y. Liu, B. Feng, G. Zeng, C. Yang, M. Zhou, H. Zhou, Z. Tan, X. Wang, Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 655-661.
- [137] H.M.A. Ansari T.M., Mahmood A., Ijaz U., Khan M.A., Nadeem R., Ali M. , Immobilization of Rose Waste Biomass for Uptake of Pb(II) from Aqueous Solutions, *Biotechnology Research International*, (2011) 1-9.
- [138] M.M.D. Zulkali, A.L. Ahmad, N.H. Norulakmal, *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 21-25.
- [139] G.C. Panda, S.K. Das, A.K. Guha, Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62 (2008) 173-179.

- [140] M. Iqbal, A. Saeed, S.I. Zafar, FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 161-171.
- [141] T.K. Naiya, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (2009) 14-26.
- [142] A.E. Ofomaja, Y.-S. Ho, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 60-66.
- [143] A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *Journal of Hazardous Materials*, 95 (2002) 137-152.
- [144] A. El-Sikaily, A. El Nemr, A. Khaled, Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 707-714.
- [145] Y. Zheng, A. Wang, Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009) 671-677.
- [146] M.N. A. Takahashi, Excluded volume of polyelectrolyte in salt solutions, *Journal of American Chemical Society*, 86 (1964) 5543-5548.
- [147] D. Ceylan, O. Okay, Macroporous Polyisobutylene Gels: A Novel Tough Organogel with Superfast Responsivity, *Macromolecules*, 40 (2007) 8742-8749.
- [148] Q. Li, Q.-Y. Yue, Y. Su, B.-Y. Gao, H.-J. Sun, Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 489-497.
- [149] A. Khaled, A.E. Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 100-110.
- [150] Y. Liu, H. Xu, Equilibrium, thermodynamics and mechanisms of Ni²⁺ biosorption by aerobic granules, *Biochemical Engineering Journal*, 35 (2007) 174-182.

- [151] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 616-645.
- [152] J.J. Chen, A.L. Ahmad, B.S. Ooi, Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 339-348.
- [153] S. Liang, X. Guo, N. Feng, Q. Tian, Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 756-762.
- [154] M. Yakup Arıca, Ç. Arpa, A. Ergene, G. Bayramoğlu, Ö. Genç, Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*, *Carbohydrate Polymers*, 52 (2003) 167-174.
- [155] J. Liu, M.A. Cheney, F. Wu, M. Li, Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 108-113.
- [156] U. Farooq, J.A. Kozinski, M.A. Khan, M. Athar, Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 5043-5053.
- [157] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of copper, *Journal of Hazardous Materials*, 80 (2000) 33-42.
- [158] P. Miretzky, A.F. Cirelli, Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010) 1-19.
- [159] A. Witek-Krowiak, Analysis of influence of process conditions on kinetics of malachite green biosorption onto beech sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 976-985.
- [160] Y.S. Ho, G. McKay, The sorption of lead(II) ions on peat, *Water Research*, 33 (1999) 578-584.
- [161] M.M. Areco, M. dos Santos Afonso, Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81 (2010) 620-628.

- [162] L.Z. Y. Zhou, S. Fu, L. Zheng, H. Zhan, Adsorption behavior of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions on cellulose-based hydrogels, *Bioresources*, 7 (2012) 2752-2765.
- [163] L. Uzun, D. Türkmen, E. Yılmaz, S. Bektaş, A. Denizli, Cysteine functionalized poly(hydroxyethyl methacrylate) monolith for heavy metal removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330 (2008) 161-167.
- [164] İ.A. Şengil, M. Özacar, Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1488-1494.
- [165] T. Akar, S. Tunali, I. Kiran, *Botrytis cinerea* as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, 25 (2005) 227-235.
- [166] G. Wulfsberg, *Principles of Descriptive Chemistry*, Brookes/Cole Publishing, Monterey (1987).
- [167] C. Liu, R. Bai, Q. San Ly, Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms, *Water Research*, 42 (2008) 1511-1522.
- [168] T. Shi, S. Jia, Y. Chen, Y. Wen, C. Du, H. Guo, Z. Wang, Adsorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) onto a vanadium mine tailing from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 838-846.
- [169] Y.N. Mata, M.L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J.A. Muñoz, Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 243-248.
- [170] P.K. Pandey, Y. Verma, S. Choubey, M. Pandey, K. Chandrasekhar, Biosorptive removal of cadmium from contaminated groundwater and industrial effluents, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 4420-4427.

7. BIOGRAFIJA KANDIDATA

Katarina Antić rođena je 28.04.1983. godine u Beogradu, Republika Srbija, gde je završila osnovnu školu i IV beogradsku gimnaziju. Diplomirala je 2009. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na katedri za Inženjerstvo zaštite životne sredine. Školske 2009/2010 godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine.

Katarina Antić je od 2010. godine angažovana na naučno-istraživačkom projektu „Dinamika nelinearnih fizičko-hemijskih i biohemijskih sistema sa modeliranjem i predviđanjem njihovih ponašanja pod neravnotežnim uslovima“ (OI 172015), koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Katarina Antić je koautor osam radova objavljenih u međunarodnim časopisima (M21 – 5 radova, M22 – 1 rad, M23 – 2 rada), pet radova saopštenih na međunarodnim skupovima i jednog rada saopštenog na nacionalnom skupu. Iz oblasti istraživanja iz koje je predložena tema doktorske disertacije, kandidat je prvi autor dva rada objavljena u međunarodnim časopisima.

8. IZJAVA O AUTORSTVU

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a _____

Broj indeksa _____

Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod naslovom

Rezultat sopstvenog istraživačkog rada,

Da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,

da su rezultati korektno navedeni i

da nisam kršio/la autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

9. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE VERZIJE I ELEKTRONSKE VERZIJE

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora _____

Broj indeksa _____

Studijski program _____

Naslov rada _____

Mentor _____

Potpisani/a _____

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

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

10. IZJAVA O KORIŠĆENJU

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

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

koja je moje autorsko delo.

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

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

1. Autorstvo
2. Autorstvo- nekomercijalno
3. Autorstvo- nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo- nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

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