



**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I  
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE**



**Sofija Poguberović**

**UKLANJANJE METALA IZ VODE PRIMENOM  
STABILISANOG I „ZELENOM” SINTEZOM PRODUKOVANOG  
NANO GVOŽĐA (0)**

**-doktorska disertacija-**

**Novi Sad, 2016. godina**

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. OPŠTI DEO</b>	3
2.1. METALI U VODI	4
2.1.1. Hrom	5
2.1.2. Kadmijum	7
2.1.3. Bakar	8
2.1.4. Nikal	9
2.1.5. Olovo	10
2.1.6. Arsen	11
2.2. GRANIČNE VREDNOSTI ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA U VODAMA U REGULATIVI I LEGISLATIVI REPUBLIKE SRBIJE	13
2.3. UKLANJANJE METALA IZ VODE PRIMENOM NANO Fe(0)	16
2.3.1. Nano nula valentno gvožđe (nano Fe(0))	17
2.3.1.1. <i>Struktura nano Fe(0)</i>	17
2.3.1.2. <i>Sinteza i karakterizacija nano Fe(0)</i>	19
2.3.2. Reaktivnost nano Fe(0)	22
2.3.2.1. <i>Reakcije nano Fe(0) sa organskim kontaminantima</i>	22
2.3.2.2. <i>Reakcije nano Fe(0) sa neorganskim kontaminantima</i>	24
2.3.2.3. <i>Faktori koji utiču na reaktivnost nano Fe(0)</i>	29
2.3.3. Stabilnost i mobilnost nano Fe(0)	31
2.3.3.1. <i>Transportni mehanizam</i>	33
2.3.3.2. <i>Modelovanje transporta</i>	35
2.3.4. Stabilizacija nano Fe(0)	36
2.3.4.1. <i>Stabilizacija nano Fe(0) kaolinitom</i>	37
2.3.4.2. <i>Stabilizacija nano Fe(0) bentonitom</i>	38
2.3.4.3. <i>Stabilizacija nano Fe(0) karboksimetil celulozom</i>	40
2.3.5. <i>In-situ</i> primena nanomaterijala za dekontaminaciju podzemnih voda	41
2.3.6. Primena nanomaterijala za tretman otpadnih voda	47
2.3.7. Potencijalni rizici nano Fe(0) na životnu sredinu	48
2.3.8. Nano Fe(0) produkovano „zelenom“ sintezom	53

2.3.8.1. „Zelena“ sinteza nano Fe(0)	53
2.3.8.2. „Zelena“ sinteza nano Fe(0) ekstraktima lišća drveća	54
2.3.9. Adsorpcija metala na nano Fe(0)	56
2.3.9.1. Sorpcioni procesi	56
2.3.9.2. Vrste adsorpcije	57
2.3.9.3. Adsorpciona ravnoteža	58
2.3.9.3.1. Langmuir-ova izoterma	58
2.3.9.3.2. Freundlich-ova izoterma	60
2.3.9.3.3. Redlich-Peterson-ova izoterma	60
2.3.9.3.4. Sip-ova izoterma	60
2.3.9.3.5. Toth-ova izoterma	61
2.3.9.3.6. Temkin-ova izoterma	61
2.3.9.3.7. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterma	62
2.3.9.4. Termodinamički parametri	62
2.3.9.5. Kinetički modeli adsorpcije	63
2.3.9.5.1. Model pseudo-prvog reda	63
2.3.9.5.2. Model pseudo-drugog reda	64
2.3.9.5.3. Elovich-ev model	65
2.3.9.5.4. Arrhenius-ov model	65
2.3.9.5.5. Model međučestične difuzije	65
2.3.9.6. Prednost fitovanja adsorpcionih kinetičkih modela	66
2.3.10. Faktori koji utiču na uklanjanje nanomaterijala-dosadašnja istraživanja	66
2.3.10.1. Faktori koji utiču na uklanjanje Cr(VI)	66
2.3.10.2. Faktori koji utiču na uklanjanje Cd(II)	67
2.3.10.3. Faktori koji utiču na uklanjanje Cu(II)	68
2.3.10.4. Faktori koji utiču na uklanjanje Ni(II)	69
2.3.10.5. Faktori koji utiču na uklanjanje Pb(II)	69
2.3.10.6. Faktori koji utiču na uklanjanje As(III)	70
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	72
3.1. PLAN ISPITIVANJA	72
3.2. SINTEZA NANO Fe(0)	74
3.2.1. Sinteza i stabilizacija nano Fe(0)	74

3.2.2. „Zelena“ sinteza nano Fe(0)	75
3.2.3. Karakterizacija nano Fe(0)	76
3.3. PROCEDURA ISPITIVANJA	77
3.4. METODE ANALIZE UZORAKA	78
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	80
4.1. KARAKTERIZACIJA NANOMATERIJALA	80
4.1.1. Karakterizacija stabilisanog nano Fe(0)	80
4.1.2. Karakterizacija „zelenog“ nano Fe(0)	81
4.1.3. Tačka nultog naelektrisanja	82
4.2. UTICAJ DOZE NANO Fe(0), pH VREDNOSTI, POČETNE KONCENTRACIJE METALA I KONTAKTNOG VREMENA NA UKLANJANJE METALA IZ VODE	85
4.2.1. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja metala iz vode	85
4.2.1.1. <i>Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Cr(VI) iz vode</i>	86
4.2.1.2. <i>Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Cd(II) iz vode</i>	87
4.2.1.3. <i>Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Cu(II) iz vode</i>	88
4.2.1.4. <i>Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Ni(II) iz vode</i>	89
4.2.1.5. <i>Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Pb(II) iz vode</i>	90
4.2.1.6. <i>Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja As(III) iz vode</i>	91
4.2.2. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja metala iz vode primenom nano Fe(0)	92
4.2.2.1. <i>Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cr(VI) iz vode primenom nano Fe(0)</i>	93
4.2.2.2. <i>Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cd(II) iz vode primenom nano Fe(0)</i>	97
4.2.2.3. <i>Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cu(II) iz vode primenom nano Fe(0)</i>	99
4.2.2.4. <i>Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Ni(II) iz vode primenom nano Fe(0)</i>	102
4.2.2.5. <i>Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Pb(II) iz vode primenom nano Fe(0)</i>	105
4.2.2.6. <i>Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja As(III) iz vode primenom nano Fe(0)</i>	109
4.2.3. Uticaj početne koncentracije metala na adsorpciju i adsorpcione	



izoterme	112
4.2.3.1. <i>Uticaoj početne koncentracije Cr(VI) na adsorpciju i adsorpcione izoterme</i>	112
4.2.3.2. <i>Uticaoj početne koncentracije Cd(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme</i>	115
4.2.3.3. <i>Uticaoj početne koncentracije Cu(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme</i>	118
4.2.3.4. <i>Uticaoj početne koncentracije Ni(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme</i>	120
4.2.3.5. <i>Uticaoj početne koncentracije Pb(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme</i>	123
4.2.3.6. <i>Uticaoj početne koncentracije As(III) na adsorpciju i adsorpcione izoterme</i>	125
4.2.4. Kinetika adsorpcije metala na stabilisanim i „zelenom“ sintezom produkovanim nano Fe(0)	127
4.2.4.1. <i>Kinetika adsorpcije Cr(VI) na ispitivanim nanomaterijalima</i>	128
4.2.4.2. <i>Kinetika adsorpcije Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima</i>	130
4.2.4.3. <i>Kinetika adsorpcije Cu(II) na ispitivanim nanomaterijalima</i>	132
4.2.4.4. <i>Kinetika adsorpcije Ni(II) na ispitivanim nanomaterijalima</i>	135
4.2.4.5. <i>Kinetika adsorpcije Pb(II) na ispitivanim nanomaterijalima</i>	137
4.2.4.5. <i>Kinetika adsorpcije As(III) na ispitivanim nanomaterijalima</i>	139
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	142
<b>6. LITERATURA</b>	147
<b>7. PRILOG</b>	171

*Ova disertacija je rezultat istraživanja sprovedenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.*

*Pre svega želim da se zahvalim doc. dr Mileni Dalmaciji, dragoj prijateljici i koleginici, koja i dalje leprša, bodri i daje snagu.*

*Veliku zahvalnost želim da iskažem prof. dr Boži Dalmaciji, koji me svojim znanjem, iskustvom i savetima inspiriše na uspeh.*

*Zahvalnost želim da uputim i mentoru, kao i ostalim članovima komisije, na ukazanoj podršci i pomoći u pisanju ovog rada.*

*Svim kolegama i svima onima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada, srdačno se zahvaljujem.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj porodici i prijateljima na razumevanju i podršci koju su mi pružili svih ovih godina i pomogli da ostvarim svoj cilj.*

*Sofija Poguberović*

## 1. UVOD

Voda predstavlja prirodno bogatstvo. Količine ovog resursa su, kao što je poznato, ograničene, a činjenica je da ljudska vrsta, biljni i životinjski svet bez nje ne mogu opstati. Iz tog razloga neophodno je njeno pravilno korišćenje i zaštita, radi sprečavanja iscrpljivanja raspoloživih resursa upotrebljive vode. Potrebe stanovništva za čistom vodom su u stalnom porastu, a istovremeno sa potrošnjom vode smanjuje se potencijalna količina vode za piće usled intenzivnog razvoja tehnologije i industrijalizacije, što je uslovalo onečišćavanje vode najrazličitijim kontaminantima.

Vode u atmosferi, hidrosferi, biosferi i litosferi su međusobno zavisne i nalaze se u stalnom prirodnom kružnom (tzv. hidrološkom ciklusu), zahvaljujući čemu se vrši neprestano samoobnavljanje vode u kvalitativnom i kvantitativnom smislu, što omogućuje da vode ostaju relativno nezagađene. Međutim, poslednjih godina u razvijenim zemljama, usred ubrzane urbanizacije i industrijalizacije, većina reka u razvijenim zemljama su se pretvorile u tokove otpadnih voda. Industrijske i komunalne otpadne vode u sve većoj meri prevazilaze kapacitete vodenih tokova, pa voda nije u stanju da te otpadne materije sama razgradi. Otpadne vode različitih industrija opterećene su različitim hemijskim agensima, poput teških metala i zagađivača organskog porekla. U godinama iza nas, tečni otpad je odlagan upumpavanjem u podzemlje bez ikakve pomisli da bi on tu mogao i ostati u decenijama koje slede i time ugrožavajući potencijalne izvore vode za piće.

Metali spadaju u elemente koji su u odnosu na njihovu zastupljenost u Zemljinoj kori u najvećoj meri već mobilisani zbog njihove široke primene. Kao posledica mobilizacije metala, oni predstavljaju česte kontaminante vode (industrijske otpadne vode, neadekvatno tretiran i/ili odložen otpad, akcidenti) čime se svakako smanjuje ekološki potencijal vodnih tela. Prisustvo metala u prirodi ima negativan uticaj na zdravlje ljudi i stanje životne sredine.

Njihovo stanje, forma, pokretljivost, sorpcija, mobilnost i biodostupnost zavise od fizičko-hemijskih uslova sredine u kojoj se nalaze, kao i od prirode prisutnih hemijskih vrsta u sredini, sa kojima mogu da interaguju. U borbi protiv prevelike koncentracije zagađujućih materija u vidu teških metala potrebno je konstantno unapređivanje postojećih i stvaranje novih tehnologija.

Iako su brojne nove remedijacione tehnike razvijene kao što su solidifikacija/stabilizacija, in situ redoks manipulacija, postojeće tehnologije retko dostižu zadate ciljeve remedijacije u kontaminiranim vodama. Stoga je veoma važno raditi na razvoju novih metoda remedijacije koje će omogućiti efikasno i brzo saniranje postojećih problema vode degradiranog kvaliteta.

Trenutni napredak u nanotehnologiji nudi nanomaterijale kao jedno od potencijalnih rešenja u uklanjanju metala iz vode. Nanomaterijali, izgrađeni od čestica veličine od 10 do 100 nanometara u prečniku, a koji ujedno poseduju značajno poboljšane električne, magnetne, optičke i hemijske osobine, obezbeđuju znatno veće reaktivne površine, u čemu leži velika efikasnost ovog remedijacionog materijala. Jedan od nanomaterijala koji se koristi u nanotehnologiji, nano gvožđe (0) (nano nula valentno gvožđe, eng. nano zero valent iron, nZVI) i njegovi derivati, postižu visoke rezultate na komercijalnom tržištu. Međutim nestabilizovane čestice nZVI podložne su aglomeraciji što se uspešno može suzbiti pomoću oblaganja (stabilizacije), vodeći pri tom računa o tome da struktura materijala kojim se oblaže takođe utiče na reaktivnu sposobnost. U cilju uklanjanja prepreka mobilnosti i reaktivnosti, ispitivana je upotreba različitih materijala za oblaganje nano nula valentnog gvožđa kako bi se povećala efikasnost nanomaterijala.

Poslednjih nekoliko godina posebna pažnja je usmerena na razvoj ekoloških i održivih metoda za sintezu nanomaterijala, uvodeći upotrebu ekstrakta biljaka i drugih prirodnih proizvoda za sintezu nanomaterijala kao jednostavniju, jeftiniju i manje toksičnu metodu sinteze. Odatle potiče zainteresovanost da se ispita mogućnost sinteze nano gvožđa iz ekstrakata lišća različitog drveća i upotrebe u uklanjanju metala iz vode.

Predmet istraživanja u ovom radu je ispitivanje mogućnosti primene nano gvožđa (0) stabilisanog kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom za uklanjanje metala iz vode, kao i ispitivanje mogućnosti „zelene” sinteze nano gvožđa (0) i njegove primene u uklanjanju metala iz vode. Istraživanje je bilo usmereno u nekoliko pravaca:

- stabilizacija nano Fe(0) produkovanog konvencionalnom metodom sinteze i produkcija nano Fe(0) „zelenom” metodom kao i analiza karakteristika dobijenih nanomaterijala,
- ispitivanje primene nano gvožđa (0) na uklanjanje metala iz vode u različitim reakcionim uslovima, uticaj doze nanomaterijala, početne koncentracije metala, pH rastvora i kontaktnog vremena na uklanjanje metala iz vode,
- ispitivanje adsorpcione kinetike uklanjanja metala iz vode primenom nanomaterijala, u cilju razumevanja interakcije metala sa reaktivnim površinama nanomaterijala (hemisorpcija ili fiziosorpcija) i mehanizama (površinska ili intrapartikularna difuzija) sorpcionih reakcija. Dobijeni kinetički podaci mogu se primeniti za predviđanje brzine kojom se metali uklanjanju iz vode.
- primena adsorpcionih modela izoterma u cilju kvantifikacije adsorpcionog kapaciteta korišćenih adsorbensa – nanomaterijala.

Rezultati dobijeni u ovom istraživanju omogućiće procenu mogućnosti primene nano nula valentnog gvožđa za uklanjanje metala iz vode, posebno adsorpciju metala iz vode, kao i odabir najefikasnijeg adsorbensa za uklanjanje različitih metala iz vode.

## 2. OPŠTI DEO

Voda je esencijalna supstanca za ceo živi svet na zemlji i predstavlja dragoceni resurs za ljudsku civilizaciju. Pouzdan princip čistoj i dostupnoj vodi smatra se jednim od najosnovnijih ciljeva i ostaje glavni globalni izazov u 21. veku.

Sadašnji izvori vode se suočavaju sa ogromnim izazovima. Širom sveta, preko 780 miliona ljudi nema mogućnost da poboljša kvalitet vode za piće (*WHO, 2012*). Zato je neophodna implementacija osnovnih tretmana vode u ugroženim područjima (naročito u zemljama u razvoju) gde infrastruktura otpadne i vode za piće obično ne postoje. I u industrijalizovanim i u zemljama u razvoju, ljudska aktivnost ima sve veću ulogu u pogoršanju kvaliteta vode, kontaminacijom prirodnih izvora vode (*Qu et al., 2013*).

Zagađivači voda su mnogobrojni i možemo ih svrstati na koncentrisane (tačkaste) i rasute (difuzne) zagađivače. Koncentrisani zagađivači su obično razni objekti u kojima se obavlja neka delatnost i ljudska naselja, najčešće su to:

- urbana naselja,
- industrijski objekti (hemijske, petrohemijske, prehrambene, metalne i druge industrije),
- energetske objekti (termoelektrane, toplane, nuklearne elektrane, prerada nafte, prerada ulja i hidroenergetski objekti),
- poljoprivredni objekti za tov stoke i deponije (uređene).

Rasute izvore zagađenja nije lako utvrditi niti izračunati njihov ukupan doprinos opštem zagađivanju voda, ali su veoma značajni jer im je kvantitativni i kvalitativni rast evidentan.

U rasute zagađivače spadaju:

- hemizacija zemljišta pesticidima i mineralnim đubrivima,
- smetlišta (divlje neuređene deponije industrijskog i komunalnog otpada),
- atmosferske padavine (npr. kisele kiše) i
- saobraćaj.

Uporedo sa urbanizacijom i razvojem industrije i "industrijalizacijom" poljoprivrede i stočarstva rasla je količina i stepen zagađenosti otpadnih voda, a time i štete koje u recipijentu (vodotokovi i akumulacija vode, zemljište) odnosno u ekosistemu u celini nastaju usled ispuštanja otpadnih voda. Poremećaji ekosistema izazvani ispuštanjem neprečešćineh otpadnih voda vremenom su narasli do takvih razmera da se prečišćavanje nametnulo kao nužnost. Kako prečišćavanje otpadnih voda ima svoju cenu, u svetu imamo paradoksalnu situaciju. Razvijene i bogate zemlje trpe manje štete od nerazvijenih, siromašnih zemalja (i ako u odnosu na nerazvijene imaju daleko veće količine, po pravilu i zagađenijih, otpadnih voda), zato što u određenoj meri prečišćavaju otpadne vode dok

nerazvijene zemlje to ne čine. Da bi se ublažila ili u potpunosti eliminisala šteta po životnu sredinu mora se efikasno upravljati zaštitom voda (*Dalmacija, 2010*)

Podzemne vode karakteriše sporo obnavljanje, za razliku od površinskih voda (*Dalmacija i Agbaba, 2008*), i svrstavaju se u iscrpljive obnovljive prirodne resurse prema klasifikaciji Evropske Unije. Podzemne vode mogu biti zagađene prirodno, drenažom kontaminirane vode ili direktnim ubrizgavanjem koje je u prošlosti primenjivano bez razmišljanja o mogućim posledicama. Jednom zagađene podzemne vode se veoma teško vraćaju u prvobitno stanje usled veoma sporog procesa samoprečišćavanja (*Dalmacija, 2012*).

Rastući pritisak na izvore vode dovodi do upotrebe nekonvencionalnih izvora vode, kao što su na primer: atmosferske vode, kontaminirane vode, otpadne vode i morske vode. Trenutni tretmani vode za piće i tretmani otpadne vode dostižu limite u postizanju adekvatnog kvaliteta vode da zadovolji ljudske i potrebe životne sredine.

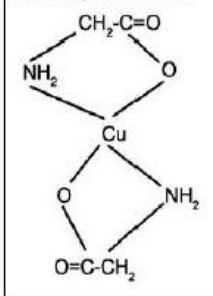
Trenutni napredak u nanotehnologiji nudi mogućnost za razvoj sledeće generacije tretmana vode. Visoko efikasni, modularni i multifunkcionalni procesi omogućeni primenom nanotehnologije obezbeđuju visoke performanse i predstavljaju dostupno rešenje za tretman vode za piće i otpadne vode (*Qu et al., 2013*), čime je omogućeno ne samo prevazilaženje glavnih izazova sa kojima su suočene postojeće tehnologije tretmana, nego obezbeđuje nove mogućnosti tretmana koji mogu omogućiti upotrebu nekonvencionalnih izvora vode.

## 2.1. METALI U VODI

Kontaminacija vodenih izvora metalima pogoršava problem zagađenja voda i uzrokuje različite zdravstvene efekte prilikom izlaganja.

Metali predstavljaju veliku grupu elemenata koji ispoljavaju izuzetnu toksičnost na životnu sredinu i organizme. Neki metali (Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Zn) su pri niskim koncentracijama esencijalni za žive organizme, međutim pri visokim koncentracijama ispoljavaju toksično dejstvo. U Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama za njihovo ispitivanje ovi elementi su označeni kao štetne materije (Cu, Zn, Be) i opasne materije (Cd, Pb, Hg, As, Cr, Ni, F) („Sl. glasnik RS” br.23/94). Metali, kao i ostale neorganske komponente, mogu biti dispergovani u zemljištu, vodi, sedimentu i vazduhu (*Markert i Friese, 2000*). Zagađivanje voda metalima nastaje kao rezultat nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda u recipijente. Ove otpadne vode su različitog porekla i uglavnom nedovoljno prečišćenje pre njihovog ispuštanja. Iz tog razloga imaju specifične toksične osobine i njihovim dospećem u prirodne vode dolazi do niza fizičko-hemijskih promena u vodi. Prirodne vode su izuzetno kompleksni sistemi, samim tim prisustvo metala kao i njihova raspodela i migracija zavisi od niza faktora kao što su: priroda metala, uslovi sredine, oblik u kom se metal nalazi, prisustvo

kompleksirajućih agenasa, itd. Raspodela i migracija metala u vodenoj sredini u značajnoj meri je uslovljena i nizom hemijskih procesa poput koagulacije, adsorpcije i koprecipitacija koji utiču na sniženje koncentracije metala u vodi, ali i procesa poput desorpcije, jonske izmene, rastvaranja hidroksida i rastvaranja karbonata koji dovode do povećanja koncentracije metala u vodi. Kao što je prikazano na slici 1, metali se u vodenoj sredini mogu naći u više oblika, a to su slobodni joni, neorganski jonski parovi, neorganski kompleksi, organski kompleksi itd. (Veslinović *et al.*, 2005).

Oblik metala	Primer
Slobodni metalni joni	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}), \text{Fe}^{3+} (\text{aq}), \text{Pb}^{2+} (\text{aq})$
Neorganski jonski parovi	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}, \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
Neorganski kompleksi	$\text{CdCl}^+$
Organski kompleksi	Me-SR, Me-OOCR 
Metali kompleksirani sa organskim materijama velike molekulske mase	Me-lipidi, Me-huminske kiseline, Me-polisaharidi
Metali o obliku visoko dispergovanih koloida	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Mn}(\text{IV}) \text{ oksidi}, \text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Metali sorbovani na koloidima	$\text{M}_x(\text{OH})_y, \text{MCO}_3, \text{MS}$ , itd. na glini
Precipitati, organske čestice, ostaci živih organizama	

Slika 1. Oblici nalaženja metala u prirodnim vodama (Dalmacija i Agbaba, 2008)

Na rastvorljivost metala u prirodnim vodama utiče nekoliko faktora:

1. pH vrednost sredine
2. tip i koncentracija liganada i helatnog agenasa
3. oksidaciono stanje komponenti minerala
4. oksido-redukciona svojstva sredine

Dodatno, dinamička interakcija između površina faza rastvor-čvrsta materija, određuje transfer metala između tečne i čvrste faze (Dalmacija i Agbaba, 2008).

### 2.1.1. Hrom

Hrom je čest industrijski kontaminant i vode i zemljišta i dobro poznat ljudski kancerogen (Shi *et al.*, 2011). Efluenti iz industrije štavljenja kože, površinske obrade metala, proizvodnje hemikalija, boja, gvožđa i čelika, tekstilne industrije, proizvodnje

sredstava za konzervaciju drveta sadrže hrom u količinama većim od dozvoljenih. U industrijskim otpadnim vodama se mogu naći i trovalentni i šestovalentni hrom (*Rahmani et al., 2011; Fu et al., 2013; Madhavi et al., 2012*).

Koncentracije hroma u vodi su niske, koncentracija rastvorenog hroma u nezagađenim jezerima i rekama se kreće od 1 do 2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , osim na mestima izliva otpadnih voda koje sadrže hrom. Glavna oksidaciona stanja hroma u prirodnim vodama su Cr(III) i Cr(VI) (*Liu et al., 2010*) pri čemu u dobro aerisanim vodama dominira znatno toksičniji termodinamički stabilan Cr(VI), dok se Cr(III) zahvaljujući svojoj kinetičkoj stabilnosti može naći vezan za čvrste čestice. Cr(VI) je veoma rastvorljiv u vodi i iskazuje svoje toksično delovanje na razne vodene organizme čak i pri veoma niskim koncentracijama (*Shi et al., 2011*). Uslovi uzajamnog prelaza Cr(III) i Cr(VI) bliski su uslovima koji vladaju u prirodnim vodama. Cr(VI) se lako redukuje u prisustvu Fe(II), rastvorenih sulfida i pojedinih organskih jedinjenja sa tiolnim grupama. Međutim Cr(III) se brzo oksiduje samo pri velikom višku  $\text{MnO}_2$ , a sporo kiseonikom u uslovima prirodnih voda. Ovaj oblik hroma se nalazi u nerastvornim oblicima pri neutralnim pH vrednostima, ukoliko ne postoji mogućnost kompleksiranja. Hrom se u rekama prenosi prvenstveno u čestičnom obliku. Na sadržaj Cr(VI) u vodi značajno utiče sadržaj kiselih isparljivih sulfida. Sa porastom koncentracije kiselih isparljivih sulfida značajno opada koncentracija Cr(VI) u vodi.

Hrom je kancerogen, mutagen i teratogen. Cr(VI) je 1000 puta toksičniji od Cr(III), pa se toksičnost hroma prevashodno povezuje sa koncentracijom Cr(VI) u medijumu, upravo zbog ekstremne toksičnosti ovog oblika hroma. Trovalentni hrom je esencijalni element za organizme, značajan je za metabolizam glukoze kod ljudi, biljaka i životinja (*Madhavi et al., 2012*), ali se i u slučaju prekoračenja određene koncentracije ovog oblika hroma mogu ispoljiti negativni efekti, dugoročno izlaganje dovodi do alergijskih reakcija kože pa i kancera (*Fu et al., 2013*). Šestovalentni hrom je toksičniji jer lakše prolazi kroz ćelijske membrane čime dospeva u ćelije gde se redukuje do trovalentnog hroma koji zatim stupa u interakcije sa makromolekulima te tako ispoljava i svoje toksično i mutageno dejstvo. Sigurno je da izlaganje određenim koncentracijama ovog elementa predstavlja značajan rizik i po zdravlje ljudi i po životnu sredinu. Hrom ne podleže biomagnifikaciji, ali može da se bioakumulira u biljkama i beskičmenjacima. Glavni potencijalni ekološki uticaj rezultat je direktne ekspozicije algi, beskičmenjaka bentosa i embriona i mlađi riba toksičnom dejstvu hroma. Kod beskičmenjaka bentosa uočeno je smanjenje plodnosti i stepena preživljavanja, inhibicija rasta i neprirodan način kretanja, a kod riba je uočen smanjen rast, hromozomske aberacije, smanjena otpornost na bolesti, kao i morfološke promene. Kod životinja ekspozicija visokim koncentracijama hroma može da prouzrokuje respiratorne probleme, manju otpornost organizma na različita oboljenja, teratogene efekte, neplodnost i nastajanje tumora. Glavni put humane ekspozicije hromu je preko hrane. U mnogim namirnicama trovalentni hrom se prirodno nalazi i pritom je njegova toksičnost mala, čak u određenim slučajevima može poboljšati zdravstveno stanje. Generalno ljudi mogu biti izloženi hromu na tri načina: preko kože, respiratornih organa i gastrointestinalnog trakta.



Međunarodna agencija za ispitivanje raka svrstala je šestovalentni hrom u grupu 1 kao humani kancerogen. Efekti na zdravlje ljudi usled izlaganja Cr(VI) obuhvataju dijareju, krvarenje creva, slabljenje imunog sistema, grčeve i oštećenje jetre i bubrega, kao i rak bubrega (*Dalmacija i Agbaba, 2008*). Pored toga šestovalentni hrom je i mutagen. Rastvorljivost hroma u vodi prisutnoj u zemljištu manja je od ostalih potencijalno toksičnih metala, čime se objašnjava nizak stepen njegovog usvajanja od strane biljaka. Fitotoksičnost Cr(III) nije u potpunosti utvrđena, dok je Cr(VI) toksičan i pri niskim koncentracijama.

### 2.1.2. Kadmijum

Kadmijum je poznat kao jedan od najvećih zagađivača životne sredine. U prirodi se javlja u vidu 8 izotopa, a najčešće oksidaciono stanje mu je +2. Kadmijum je mek metal, plavo-srebrnkaste boje, koji se može seći nožem. Posедуje heksagonalnu kristalnu strukturu. Označen je kao jedan od 126 najvećih zagađivača životne sredine od strane Američke Agencije za zaštitu životne sredine.

Kadmijum je široko rasprostranjen metal u životnoj sredini izuzetne mobilnosti. Spada u grupu toksičnih industrijskim polutanata. Svake godine se proizvede oko 13000 tona ovog teškog metala (*Valko et al., 2005*). U prirodi se nalazi zajedno sa bakrom, olovom i cinkom. Pod uslovom da se u vodenoj sredini ne nalaze fosfati i sulfati koji ga mogu istaložiti, kadmijum je do pH 8 uvek prisutan kao dvovalentno pozitivan jon. U takvim uslovima lako se može sorbovati na suspendovanim česticama ili graditi kompleksna jedinjenja sa organskim ligandima. Na taj način sa akvatičnim huminskim supstancama u zemljištu gradi humaste komplekse. Stalni izvori kontaminacije kadmijumom usko su povezani sa njegovom primenom u industriji. U industrijskoj proizvodnji se koristi kao antikorozivni agens, stabilizator u PVC proizvodima i proizvodnji pneumatika, pigment u bojama, kao i u proizvodnji Ni-Cd baterija. Koncentracija kadmijuma u životnoj sredini se može povremeno povećati kao rezultat vulkanskih erupcija, što pre svega dovodi do zagađivanja vazduha, koje pomoću padavina i spiranja dolazi i do vodnih tela. Fosforna đubriva takođe imaju visok sadžaj kadmijuma i njihovo korišćenje doprinosi povećanom unosu ovog toksičnog metala u zemljište, odakle će se preko ocednih voda kontaminant veoma brzo naći u podzemnim vodama. Iako se određeni produkti koji sadrže kadmijum mogu reciklirati, veliki deo zagađenja ovim metalom rezultat je neadekvatnog odlaganja, kao i nekontrolisanog spaljivanja otpada koji u sebi sadrži kadmijum (*Jarup, 2003*).

U vodi za piće kadmijum je do pH 7 prisutan u obliku rastvorenog Cd(II) jona. Kada se u vodi nalaze anjoni fosfata ili sulfata dolazi do taloženja kadmijuma, dok se u odsustvu ovih anjona grade umereno postojana kompleksna jedinjenja u kojima se kadmijumov jon javlja kao slaba kiselina. Pri pH 8 započinje hidroliza kadmijuma pri čemu nastaje Cd(OH)<sup>+</sup>. Na višim pH vrednostima gradi se nerastvorni hidroksid. Zbog prisustva Ca koji smanjuje dejstvo huminskih materija, toksičnost kadmijuma veća je u tvrdim nego u mekim vodama.

Ca i Mg stupaju u kompeticiju sa jonima Cd za vezivanje na vezivna mesta huminskih materija, pa sa povećanjem tvrdoće vode usled date kompeticije raste dostupnost kadmijuma, što dovodi do povećane toksičnosti vodenog rastvora.

U slatkim površinskim vodama nalazi se 10-50 ng/dm<sup>3</sup> rastvorenog kadmijuma, dok slatke podzemne vode sadrže velike količine slobodnih jona Cd<sup>2+</sup> što čini 90 % od ukupnog sadržaja. Udeo slobodnih Cd<sup>2+</sup> jona u otpadnim vodama se kreće od 67 do 71 %.

Kadmijum i njegova jedinjenja su otrovni čak i pri niskim koncentracijama i akumuliraju se u organizmu. Kadmijum je kancerogen, inhalacija isparenja kadmijuma je mnogo opasnija nego ingestija i može da dovede do groznice, edema i nekroze epitela pluća i smrti. Gutanje i najmanje količine kadmijuma uzrokuje trenutno trovanje i trajno oštećenje jetre i bubrega (*Zalups i Koropatnick, 2000*).

### 2.1.3. Bakar

Joni bakra se često mogu naći u prirodnim vodama i otpadnim tokovima jer se on naširoko koristi u mašinskoj, poluprovodničkoj, elektroindustriji i mnogim drugim industrijama (*Xiao et al., 2011; Karabelli et al., 2011*). Opsežne studije su pokazale da joni bakra u vodi izazivaju ozbiljne poremećaje kod biljaka i akvatičnih organizama. Prevelik unos bakra, prema epidemiološkim istraživanjima, ima štetne posledice po ljudsko zdravlje, dovodeći do ciroze jetre, oštećenja bubrega, hemolize, povraćanja i grčeva (*Xiao et al., 2011*).

Bakar se u vodenom medijumu može naći u tri osnovna oblika: suspendovanom, koloidnom i rastvorenom-slobodni joni bakra i kompleksi s organskim i neorganskim ligandima. Bakar obrazuje komplekse sa jakim bazama, kao što su karbonati, nitrati, sulfati, hloridi, amonijak i hidroksid, i neutralnim ligandima, kao što su etilendiamin i piridin. Bakar ima afinitet da se veže za huminske supstance u slatkim vodama. Intenzivna sorpcija bakra je razlog njegovog visokog sadržaja u sedimentima. Stepem sorpcije bakra, kao i drugih metala, zavisi od prisustva glinovitih čestica, liganada, huminskih i fulvinskih kiselina, oksida gvožđa i mangana, pH i prisustva drugih katjona. Pri višim koncentracijama hlorida u vodenom sistemu povećava se rastvorljivost bakra i smanjuje stepen njegove sorpcije usled formiranja hloridnih kompleksa bakra. Povećan sadržaj bakra (viši od 1000 mg/kg suve mase) u sedimentima često je u vezi sa emitovanjem otpadnih voda rudnika. Koncentracije bakra i biodostupnost za akvatične organizme zavise od niza faktora kao što su tvrdoća vode, alkalitet, jonske snage, pH i redoks potencijala, kompleksirajućih liganada, suspendovane materije i interakcije vode i sedimenta.

Bakar ne predstavlja veliki ekotoksikološki problem, ali usled njegove široke upotrebe i izlaganja preko izduvnih gasova bakar učestvuje u oblikovanju ekosistema. U malim količinama bakar je esencijalan za većinu organizama jer je neophodan za aktivnost različitih enzima i za iskorišćenje gvožđa; ipak, sa porastom koncentracije bakar može biti

toksičan i za biljke i za životinje. Vodeni organizmi mogu akumulirati bakar u rastvorenom obliku direktnom apsorpcijom preko površine tela, a u čestičnom obliku ingestijom kontaminirane hrane.

Zbog toga je važno razmotriti i mogućnost prenosa bakra kroz lanac ishrane i na taj način njegove biomagnifikacije. Uočen je i poremećaj sadržaja jona natrijuma u organizmima slatkovodnih ljuskara koji se objašnjava inhibicijom transportnog sistema za  $K^+$  i  $Na^+$  bakrom pri redukovanoj ishrani ovih organizama. Primećene su abnormalnosti i kod riba i ptica kao posledica toksičnog dejstva bakra. Sisari su znatno manje osetljivi na toksično dejstvo bakra u odnosu na vodene organizme, jer je kod njih apsorpcija iz digestivnog trakta dobro kontrolisana, ali se ipak toksičnost bakra nad sisarima ispoljava na velikom broju životinja u vidu ciroze jetre, nekroze u bubrezima i moždanoj masi, lezijama, niskim krvnim pritiskom i smrtnosti fetusa. Biljke bakar apsorbuju u obliku jona i helata. Bakar ima srednje izražen potencijal ka bioakumulaciji u biljkama, ali bez uočene biomagnifikacije. Normalne koncentracije u biljnim tkivima su male (2-20  $\mu\text{g/g}$  suve mase), pa u slučaju premašivanja ove koncentracije postaje za biljku toksičan. Fitotoksičnost se ispoljava morfološkim deformacijama korena, jer se u korenu zadržava u većoj meri (*Dalmacija i Agbaba, 2008*).

#### 2.1.4. Nikal

Nikal dospeva u vodu i sediment kao rezultat ispuštanja industrijskih (galvanizacija, proizvodnja akumulatora, fotografska) i komunalnih otpadnih voda uključujući i otpadne vode s gradskih površina. On nije široko rasprostranjen kao kontaminant. U životnoj sredini se nalazi najčešće kao dvovalentni nikal. Nikal gradi stabilne komplekse i anjonskog i katjonskog tipa sa neorganskim ligandima gradeći halide, sulfate, fosfate, karbonate, a za organske materije se vezuje preko kiseonika, azota i sumpora. Huminske kiseline imaju veoma veliki afinitet za nikal i sa njim grade veoma stabilne komplekse. Može biti vezan za okside Fe, Al i Mn, organsku materiju i glinu kada se nalazi u sistemu voda/sediment. Mobilnost nikla u sedimentu je u najvećoj meri zavisna od sadržaja sulfida i organske materije. Nikal gradi bisulfidne komplekse rastvorne u vodi, a prirodno prisutno u vodama  $\text{Fe}^{2+}$  kompetituje sa  $\text{Ni}^{2+}$  za vezivanje sa organskim materijama, što znači da je zaštitna uloga organskih materija prema bioti precenjena. Nikal je kancerogen i mutagen i ne podleže biomagnifikaciji.

Toksičnost nikla raste sa porastom njegove specifične površine; čestice sa visoko razvijenom površinom, većom od 170  $\text{m}^2/\text{g}$  su veoma toksične. Neki od uočenih efekata nikla na živi svet vodenih ekosistema su oštećenja tkiva, genotoksičnost i smanjenje rasta; naročito su školjke i rakovi osetljivi na povećan sadržaj nikla, pri čemu značajan uticaj na toksičnost imaju pH vrednost, alkalitet i tvrdoća vode. Ekspozicija niklu ima uticaja i na biljke u akvatičnim sistemima, dok se mikroorganizmi dosta brzo adaptiraju na njegovo

prisustvo. Nikal je u malim koncentracijama esencijalan za životinje, ali u većim koncentracijama ispoljava svoje kancerogeno dejstvo. Ljudi su izloženi visokim koncentracijama nikla dermalnim putem, inhalacijom, putem hrane i vode za piće, pri čemu dolazi do ispoljavanja efekata kao što su: dermatitis, astma i bronhitis, srčani problemi i pojava raka. Oblici nikla koji spadaju u prvu grupu karcinogena su  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiO}$ , nikal hidroksid i kristalni nikal (od kojih je najopasniji  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ), a u drugu grupu karcinogena spada metalni nikal. Biljke poseduju mehanizme detoksikacije nikla akumulirajući ga, što je naročito izraženo kod hiperakumulaturnih biljaka. Sa porastom pH i sadržaja organskih materija zemljišta opada njegova biodostupnost što rezultuje smanjenjem fitotoksičnosti (Dalmacija i Agbaba, 2008).

### 2.1.5. Olovo

Povećane koncentracije olova u površinskim i podzemnim vodama mogu biti uzrokovane ispuštanjem netretiranih efluenata iz proizvodnje baterija, elektro industrije (Zhang et al., 2010), usled spiranja saobraćajnica, a poznato je da se jedinjenja olova koriste kao aditivi gorivima radi povećanja oktanskog broja. Raspodela i migracija olova u prirodnim vodama uslovljena je taloženjem i kompleksiranjem sa organskim i neorganskim ligandima i pH vrednošću medijuma. Stepem sorpcije olova na slatkovodnim sedimentima zavisi od karakteristika njihovog granulometrijskog sastava i sadržaja organske materije. Tako se u odsustvu rastvornih kompleksirajućih agenasa, olovo skoro u potpunosti sorbuje i taloži kada je pH iznad 6,0. U redukcionim uslovima olovo se uspešno imobilizuje precipitacijom sa sulfidnim mineralima, kompleksiranjem sa nerastvornim organskim materijama. Pri oksidacionim uslovima uspešno se uklanja iz vode precipitacijom sa oksidnim mineralima gvožđa. U kiseloj sredini huminske kiseline efikasnije sorbuju olovo nego glinovite čestice, dok u baznoj sredini, pri  $\text{pH} \geq 6,5$ , huminske kiseline formiraju rastvorne komplekse sa olovom.

Olovo je toksično za sav živi svet. Uopšteno neorganska jedinjenja olova su manje toksična od organoolovnih jedinjenja. Za olovo je karakteristična biokoncentracija, ali ne i biomagnifikacija. Nakon unošenja u organizam, olovo se efikasno transportuje, pa se zatim skladišti u koštanim tkivima vezano za metalotionein, mada može zameniti jone kalcijuma što dovodi do oštećenja koštanog tkiva. Olovo inhibira enzime sa tiolnim funkcionalnim grupama vezujući se za iste. Čak i male doze ovog metala izazivaju neurotoksičnost, verovatno kao posledica kompeticije sa  $\text{Ca}^{2+}$  u nervnim funkcijama. Štetnom dejstvu olova najizloženiji su: beskičmenjaci, mlađ i embrioni riba, alge i vodozemci. Već pri niskim koncentracijama olova od 1 do 1,5  $\mu\text{g/l}$  ispoljavaju se letalni efekti olova, nemogućnost reprodukcije i smanjenje rasta vodenih organizama.

Kod ptica i sisara usled intoksikacije dolazi do oštećenja bubrega, nervnog sistema, sterilnosti, ometanja u razvoju kako fizičkom tako i mentalnom, a ispoljava i hemotoksična

svojstva. Najveći afinitet za akumulaciju olovo ima tkivo bubrega i koštano tkivo. Kao sistemski otrov, ono nakon unošenja u organizam ozbiljno narušava zdravlje čoveka izazivajući grčeve, mučninu, anoreksiju, gubitak telesne mase, anemiju, bolove u telu, poremećaje u radu bubrega, a u težim slučajevima dolazi i do kome i smrti. Takođe, olovo deluje i na centralni nervni sistem, a može dovesti i do pobačaja ili prevremenog porođaja kod trudnica. Kod biljaka, u zavisnosti od uslova i vrste, može dovesti do poremećaja procesa fotosinteze, deobe ćelija, usvajanja vode, inhibicije transporta elektrona u respiratornom nizu (*Dalmacija i Agbaba, 2008*).

### 2.1.6. Arsen

Kontaminacija vode arsenom je prisutna širom sveta. Arsen u vode najčešće dospeva iz prirodnih izvora (rastvaranjem i degradacijom minerala arsena vremenskim uslovima) i iz antropogenih izvora (industrijski otpad, rudnici, poljoprivreda i dr.) (*Wang et al., 2014*). Arsen se dobija iz  $As_2O_3$  i njegova jedinjenja su korišćena u brojne svrhe (npr. za proizvodnju konzervatora za drvo, farmaceutika, herbicida, proizvodnju stakla i u metalurgiji), ali je od osamdesetih potražnja za arsenom opala drastično zbog njegove ekotoksičnosti.

U prirodnim vodama mogu se naći rastvorna jedinjenja As(III) i As(VI) i njihovi metilovani oblici. Valentno stanje i oblici neorganskog arsena u vodi zavise od redoks potencijala i pH vrednosti. U površinskim vodama bogatim kiseonikom najčešće je prisutan petovalentni arsen (As(V), arsenat), dok je u redukovanim uslovima sa smanjenim redukcionim potencijalom koji su karakteristični za duboke podzemne vode i sedimente dubokih jezera uglavnom prisutan trovalentni arsen (As(III), arsenit), koji je znatno mobilniji i toksičniji (*Dalmacija et al., 2008; Yokel et al., 2006*). Arsen gradi kompleksna jedinjenja sa rastvorenim organskim supstancama malih molekulskih masa, čime se narušava njegovo inertno ponašanje u površinskim vodama, što uzrokuje slabljenje interakcija arsena sa čvrstim česticama prisutim u vodi. U prisustvu značajnih količina organskih liganada arsen se može nalaziti u rastvorenoj formi, što je čest slučaj kod slatkih voda, pa se onda sadržaj arsena rastvorenog u vodi kontroliše taloženjem u obliku arsenata barijuma, hroma i gvožđa. Relativno visok sadržaj arsena ustanovljen je za slatkovodne sedimente. Sorpcija-desorpcija arsena na glini i pesku (sastojcima sedimenta) određuje nivo sadržaja arsena u slatkim vodama, kao i njegovo kretanje u lancu ishrane. Mogućnost vezivanja arsena za sediment zavisi u velikoj meri od njegovih karakteristika, oblika u kojima se nalazi, uslova koji vladaju u akvatičnom sistemu (redoks potencijal, pH vrednost, temperatura) i prirode samog sedimenta (granulometrijski sastav, sadržaj mineralnih i organskih materija, kapacitet katjonske izmene itd.). U sedimentu se vezuje za (oksi)hidrokside gvožđa ( $Fe(OOH)$ ) i aluminijuma što je osnovni način kontrolisanja sadržaja arsena u vodi. Maksimalna adsorpcija za  $As^{3+}$  na ove frakcije sedimenta se javlja pri

pH 9,2, a za  $\text{As}^{5+}$  pri pH 5,5 (Dalmacija i Agbaba, 2008). U odsustvu kiseonika arsen se nalazi u  $\text{As}^{3+}$  obliku koji je toksičniji i mobilniji (Kanel et al., 2005), a njegova koncentracija u ovim uslovima je i do deset puta veća u odnosu na istu u aerobnim uslovima.

Međutim, kada je reč o podzemnim vodama može doći do odstupanja od ovog pravila i nekada se u istom izvoru vode može naći arsen u oba oblika. Pod neoksidujućim uslovima As(III) je stabilan u obliku nejonizovane arsenitne kiseline ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) i arsenitnog anjona ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ). As(V) oblik je dominantan u oksidovanim vodama, u kojima se nalazi u anjonskim oblicima  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ili  $\text{AsO}_4^{3-}$  i to u opsegu pH vrednosti tipičnom za pijaće vode (pH 6-10) (Dalmacija et al., 2008). Prisustvo specifičnih oblika arsena u vodi zavisi od više faktora kao što su adsorpcija-desorpcija, oksidacija-redukcija, jonska izmena, veličine čestica, sadržaja organskih materija, biološke aktivnosti i karakteristika samog akvifera.

Da li će arsen dospeti u podzemne vode zavisi od:

1. starosti akvifera, jer sa povećanjem starosti raste i mogućnost mobilizacije,
2. brzine protoka vode u akviferu,
3. pH vrednosti-visoka pH vrednost (viša od 8,5) pogoduje mobilizaciji arsena,
4. redoks potencijala sistema - ukoliko je sredina anoksična i pH~7 dolazi do redukcije (oksi)hidroksida gvožđa na kojem je koprecipitiran arsen i time i do mobilizacije arsena. Ovo se dešava pri visokim sadržajima organskih materija koje se oksiduju mikrobiološkim putem u prisustvu (oksi)hidroksida gvožđa (III) kao oksidacionog sredstva.

Arsen se može naći u organometalnim formama usled delovanja mikroorganizama, gljiva, nekih životinja i biljaka koje vrše biometilovanje. Ovi oblici arsena su znatno biodostupniji od drugih oblika, ali se znatno brže i izlučuju iz organizma. Arsen je široko rasprostranjen u životnoj sredini, a u vodu najčešće dospeva u obliku pesticida. To je hronična, kumulativna toksična supstanca koja izaziva teška oštećenja, a utvrđeno je i da ima kancerogena svojstva, ali ne postoje dokazi da u prirodnim vodama podleže biomagnifikaciji kroz lanac ishrane. Utvrđeno je da rastvorene oblike arsena biljke brzo usvajaju i akumuliraju u lancu ishrane, o čemu svedoče i visoke koncentracije arsena u vodenim biljkama. Ekstremno visoke koncentracije arsena detektovane su u mnogim ribama od kojih mnoge u telu sadrže i specifične arsen-vezujuće proteine koji mogu povećati stepen bioakumulacije arsena. Stepem i brzina usvajanja arsena zavisi od sadržaja fosfora u organizmu, koji interaguje sa arsenom i kompetituje za sorpciona mesta sa arsenom čime se smanjuje njegov toksičan efekat. U vodenim organizmima arsen izaziva efekte koji prouzrokuju kancer i genetske mutacije, uključujući i promene u ponašanju, smanjenje rasta, gubitak apetita i promene u metabolizmu. Vodeni organizmi bentosa osetljiviji su na toksično dejstvo arsena za razliku od velikog broja ptica kod kojih se javlja određeni stepen tolerancije na povećani sadržaj arsena (koji varira sa vrstom). Toksičnost neorganskih oblika arsena je znatno veća u odnosu na organske. Obzirom da se elementarni arsen slabo apsorbuje, on se prevashodno eliminiše iz organizma u neizmenjenom obliku. Neorganski arsen se apsorbuje putem gastrointestinalnog trakta i eliminiše putem bubrega.



Međutim, male količine se biotransformišu putem metilovanja i redukcije u jetri. Za sisare arsen je sistemski otrov, kancerogen, teratogen i mogući mutagen. Hronična ekspozicija arsenu, može rezultovati anemijom, gastrointestinalnim problemima, neuropatijom, opadanjem kose i lezijom kože koja može prerasti u rak kože kod sisara. On spada u A klasu poznatih ljudskih kancerogena i pored raka kože izaziva rak pluća, bubrega, limfnih čvorova, prostate i jetre. Akumulira se u jetri, bubrezima, plućima, slezini, a posebno u kosi i noktima, a izlučuje se mlekom (*Dalmacija i Agbaba, 2008*). Veća pažnja se poklanja uklanjanju As(III) u odnosu na As(V) iz podzemne vode usled njegove veće toksičnosti i mobilnosti koja je uglavnom rezultat njegovog neutralnog oblika u podzemnoj vodi u poređenju sa anjonskim vrstama ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) As(V) koje dominiraju pri pH=6-9 (*Kanel et al., 2005*).

## 2.2. GRANIČNE VREDNOSTI ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA U VODAMA U REGULATIVI I LEGISLATIVI REPUBLIKE SRBIJE

Postoje mnogi izvori kriterijuma kvaliteta voda, kao i standardi koji mogu biti izdati od različitih međunarodnih tela ili od država članica Evropske Unije ili pojedinačnih zemalja (*Dalmacija, 2012*). Različito definisani ili standardizovani nivoi kvaliteta vode su uslovljeni njenom različitom upotrebom, kao što su zahtevi za njenu različitu upotrebu za različite industrijske grane, za energetske svrhe, za piće itd. Krajnji cilj nametanja standarda, koji može zahtevati obiman tretman pre upotrebe vode, je zaštita korisnika tih voda, kao na primer poljoprivrede, industrije, ako je voda za piće zaštita zdravlja ljudi itd.

Direktive i propisi su preventivno usmereni na očuvanju ljudskog zdravlja štiteći vodu i ribe (kao lanca ishrane), kao i vodu sredinu u celini.

Zakonska regulativa iz oblasti zaštite voda obuhvata preko 20 direktiva i odluka, koje definišu standard kvaliteta na korisničkim principima: za piće, kvalitet površinskih voda za piće, vode namenjene uzgoju riba, za uzgoj školjki, voda za kupanje i dr.

Najvažniji pravni akt koji se kod nas bavi kvalitetom voda je Zakon o vodama ("*Sl. glasnik RS*", br. 30/2010), kojim se uređuje pravni status voda, integralno upravljanje vodama, upravljanje vodnim objektima i vodnim zemljištem, izvori i način finansiranja vodne delatnosti, nadzor nad sprovođenjem ovog zakona, kao i druga pitanja značajna za upravljanje vodama.

Radi sprečavanja pogoršanja kvaliteta vode i životne sredine, određuju se granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih supstanci, i to za:

- 1) tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju,
- 2) tehnološke i druge otpadne vode koje se neposredno ispuštaju u recipijent,
- 3) vode koje se posle prečišćavanja ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent,
- 4) otpadne vode koje se ispuštaju u recipijent iz septičke i sabirne jame.

Granične vrednosti emisije zavise od proizvodnog procesa, karakteristika otpadne vode i tretmana, kao i od ekološkog i hemijskog potencijala recipijenta. Ispuštanje tehnoloških otpadnih voda u sistem javne kanalizacije vrši se u skladu sa aktom o ispuštanju otpadnih voda u javnu kanalizaciju koji donosi nadležni organ jedinice lokalne samouprave. Kada ovaj akt nije donet primenjuju se granične vrednosti emisije iz tabele 1 (*"Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016*).

**Tabela 1.** Granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih materija za tehnološke otpadne vode, pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju (*"Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016*)

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost emisije
Ukupni arsen	mg/l	0,2
Ukupni hrom	mg/l	1
Ukupno olovo	mg/l	0,2
Ukupni bakar	mg/l	2
Ukupni nikal	mg/l	1
Ukupni kadmijum	mg/l	0,1

Granične vrednosti zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu date su u Pravilniku o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda (*"Sl. glasnik RS", br. 74/2011*) koji propisuje parameter ekološkog i hemijskog statusa za reke i jezera, parameter ekološkog potencijala za veštačka vodna tela i značajno izmenjena vodna tela i parameter hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda, na osnovu kojih se za vodna tela površinskih i podzemnih voda vrši ocena statusa.

Ekološki status i ekološki potencijal površinskih voda određuju se na osnovu parametara razvrstanih u sledeće elemente kvaliteta:

- 1) biološke;
- 2) hemijske i fizičko-hemijske koji su od značaja za biološke elemente za datu kategoriju površinske vode i dati tip vodnog tela površinskih voda;
- 3) hidromorfološke koji su od značaja za biološke elemente za datu kategoriju površinske vode i dati tip vodnog tela površinskih voda.

*Hemijski status površinskih voda* se određuje u odnosu na granične vrednosti prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci i granične vrednosti drugih zagađujućih supstanci koje su od značaja za hemijski status vodnog tela površinskih voda.

*Hemijski i kvantitativni status podzemnih voda* određuju se za vodna tela podzemnih voda, ili za grupe vodnih tela, pri čemu sva vodna tela unutar grupe moraju imati isti status. Za potrebe određivanja hemijskog i kvantitativnog statusa vodno telo podzemnih voda koje zauzima veliku površinu ili je heterogeno po pitanju tipa akvifera, može se podeliti na



manje, homogene celine. Parametri za određivanje hemijskog statusa su sve zagađujuće supstance koje mogu da dovedu u rizik postizanje ciljeva životne sredine u pogledu podzemnih voda (*Dalmacija, 2012*).

Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sediment i rokovima za njihovo dostizanje (*“Sl. glasnik RS”, br. 50/12*) uređuju se granične vrednosti zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama i sediment kao i rokovi za njihovo dostizanje (tabele 2, 3 i 4).

**Tabela 2.** Granične vrednosti zagađujućih materija u površinskim vodama (*“Sl. Glasnik RS”, br. 50/2012*)

Parametar	Jedinica mere	Granične vrednosti				
		Klasa I	Klasa II	Klasa III	Klasa IV	Klasa V
Arsen	[µg/l]	<5 (ili PN*)	10	50	100	>100
Bakar	[µg/l]	5 (T*=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	500	1000	>1000
Hrom (ukupni)	[µg/l]	25 (ili PN)	50	100	250	>250

\* Pri čemu je PN je prirodni nivo, a T tvrdoća vode (mg/l CaCO<sub>3</sub>)

**Tabela 3.** Primena graničnih vrednosti prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci za utvrđivanje klase površinske vode (*“Sl. Glasnik RS”, br. 50/2012*)

<b>Klasa</b>	Sadržaj prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci u površinskim vodama
<b>Klasa I</b>	U toku godišnjeg ispitivanja ne sme da prekorači prosečnu godišnju koncentraciju (PGK)
<b>Klasa II</b>	Izmerena vrednost je ≤PGK
<b>Klasa III i IV</b>	Izmerena vrednost je >PGK i ≤MDK
<b>Klasa V</b>	Izmerena vrednost je >MDK

**Tabela 4.** Granične vrednosti za prioritetne i prioritetne hazardne supstance u površinskim vodama-standardi kvaliteta životne sredine za prioritetne i prioritetne hazardne supstance u površinskim vodama (SKŽS) ("Sl. Glasnik RS", br. 35/2011)

Ime prioritetne supstance	Prosečna godišnja koncentracija (PGK) [ $\mu\text{g/l}$ ]	Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) [ $\mu\text{g/l}$ ]
Olovo i njegova jedinjenja	7,2	/
Nikal i njegova jedinjenja	20	/

U regulativi Republike Srbije nisu propisane granične vrednosti metala i arsena u podzemnim vodama koje se koriste pri oceni hemijskog statusa podzemne vode, ali je zabranjeno indirektno i direktno ispuštanje zagađujućih materija sa Liste I i Liste II u podzemnu vodu pri čemu se na Listi II nalaze Ni, Cu, As, Pb i Cr.

### 2.3. UKLANJANJE METALA IZ VODE PRIMENOM NANO Fe(0)

Zbog velikog uticaja metala kao kontaminanata na kvalitet vode kako podzemne vode tako i otpadne vode, veliki se naponi ulažu u razvoj tehnika remedijacije. Najčešće se primenjuju kombinovane tehnike usled kompleksnosti matriksa i visokih zahteva koji se postavljaju u pogledu kvaliteta vode. Svaka tehnologija ima svoje prednosti i nedostatke, pri čemu izbor optimalne tehnologije zavisi od konkretnog slučaja (Akpor i Muchie, 2010).

Sve tehnike remedijacije se mogu klasifikovati u tri kategorije: hemijske, biološke/biohemijske/biosorpcija i fizičko-hemijske. U pojedinim slučajevima one se preklapaju usled interdisciplinarnog pristupa koji je sve zastupljeniji u nauci i tehnologiji modernog doba. Kontaminanti podzemnih voda se neretko prostiru na velikim područjima, duboko ispod površine što čini konvencionalne tehnike remedijacije teško primenjivim. Pa u tim slučajevima hemijske tehnologije remedijacije predstavljaju najbolju opciju.

Hemikalije se koriste za smanjenje toksičnosti ili mobilnosti metalnih kontaminanata njihovom konverzijom u neaktivne, inertne oblike. U ove svrhe koriste se reakcije oksidacije, redukcije i neutralizacije. Pri čemu se najčešće koristi metoda redukcije. Biološke metode remedijacije se zasnivaju na korišćenju prirodnih bioloških procesa koji omogućavaju da se remedijacija metala u tlu i podzemnoj vodi vrši dejstvom biljaka i mikroorganizama. Ideja remedijacije na bazi biljaka postoji još od sredine sedamdesetih godina dvadesetog veka. Fizičko-hemijske tehnike zavise od fizičkih procesa ili aktivnosti kao što je konstrukcija fizičkih barijera, fizička adsorpcija ili apsorpcija, transfer mase kao i od primenjenih hemijskih ili biohemijskih procesa (Hashim et al., 2011).

Neke od korišćenih tehnika remedijacije koje se koriste za uklanjanje metala iz industrijskih otpadnih voda su hemijska precipitacija, fitoekstrakcija, reversna osmoza, elektrodijaliza, jonska izmena, membranska filtracija i adsorpcija (Shi et al., 2011; Fu et al.,

2013). Hemijska precipitacija i redukcija zahtevaju upotrebu dodatnih tehnika razdvajanja i odlaganja velikih količina rezidualnog mulja bogatog otpadnim metalima. Pri upotrebi membranskih sistema javljaju se problemi kao što je začepeljavanje, hvatanje kamenca, obrastanje, taloženje čvrstog depozita. Nedostatak jonske izmene je visoka cena jonoizmenjivačkih smola i nastanak ozbiljnog sekundarnog zagađenja, dok se primenom elektrodepozicije troši znatno veća količina energije nego kod ostalih metoda (*Rahmani et al., 2011*). Bioremedijacija je s ekonomskog aspekta povoljna, ali se neretko dešava da bakterijski toksikanti limitiraju rast i razvoj, a time i efikasnost primenjenih bakterija (*Madhavi et al., 2012*).

Jedan od aspekata globalne nano revolucije je i upotreba sintetisanih nanomaterijala u procesu remedijacije kontaminiranih voda. U poređenju sa materijalima makro dimenzija nanomaterijale karakteriše znatno povećanje specifične površine u funkciji mase, što za posledicu ima upotrebu manje mase za postizanje istih ciljeva. Tako se teoretski može uštedeti i na količini upotrebljenog materijala i na energiji, a time se ostvaruje i smanjenje troškova remedijacije (*Crane i Scott, 2012*).

Svakako je cilj da se odabere tehnologija remedijacije koja će osigurati željeni kvalitet vode uz prihvatljive troškove procesa. Stoga se stalno radi na razvoju novih, efikasnijih i pristupačnijih tehnika kao što je razvoj nanomaterijala za potrebe remedijacije.

### **2.3.1. Nano nula valentno gvožđe (nano Fe(0))**

Nanomaterijali su našli široku primenu u tehnologijama životne sredine, uključujući tretman voda, otpadnih voda, vazduha, remedijaciju zemljišta, tretman opasnog otpada, zbog svoje superiorne reaktivnosti prema različitim kontaminantima i velikog kapaciteta za smanjenje kontaminacije (*Karn et al., 2009; Li et al., 2006; Tratnyek i Johnson 2006; Yan et al., 2010*). Među ovom perspektivnom klasom remedijacionih agenasa, nano nula valentno gvožđe (eng. nano zero valent iron - nZVI) je možda dobilo najviše pažnje i pokazalo se efikasnim u degradaciji širokog spektra kontaminanata vode poput halogenovanih ugljovodonika, nitroaromatičnih jedinjenja, azo-boja, perhlorata, nitrata i različitih jona teških metala (*Kanel et al., 2005; Li i Zhang, 2006, 2007; Lowry i Johnson, 2004; Ponder et al., 2000, 2001; Tee et al., 2005*).

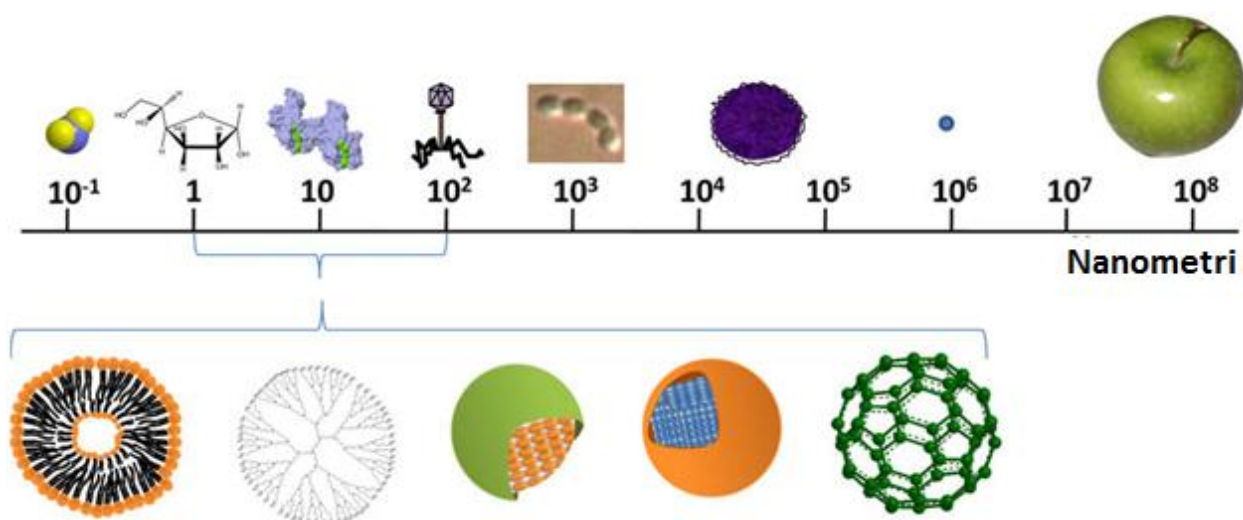
#### **2.3.1.1. Struktura nano Fe(0)**

Čestice nZVI mogu da se kreću u prečniku od 10 do 100 nanometara (slika 2) (*O'Carroll et al., 2013; Liu et al., 2010*) i sastoje se isključivo od nula valentnog gvožđa (Fe(0)). Male veličine čestica i velike površine medijuma čine nanočesticu gvožđa visoko

reaktivnom i veoma nepostojanom. Veća specifična površina nZVI od  $\mu$ ZVI rezultuje bržim reakcijama nZVI u odnosu na  $\mu$ ZVI nakon normalizovanja mase, a male dimenzije omogućavaju da nZVI dopre do teško dostupnih kontaminiranih mesta i lakše ubrizgavanje u akvifere (Shi et al., 2011).

Primena nano nula valentnog gvožđa (nZVI) ima nekoliko prednosti u odnosu primenu ZVI mikro veličine, uključujući:

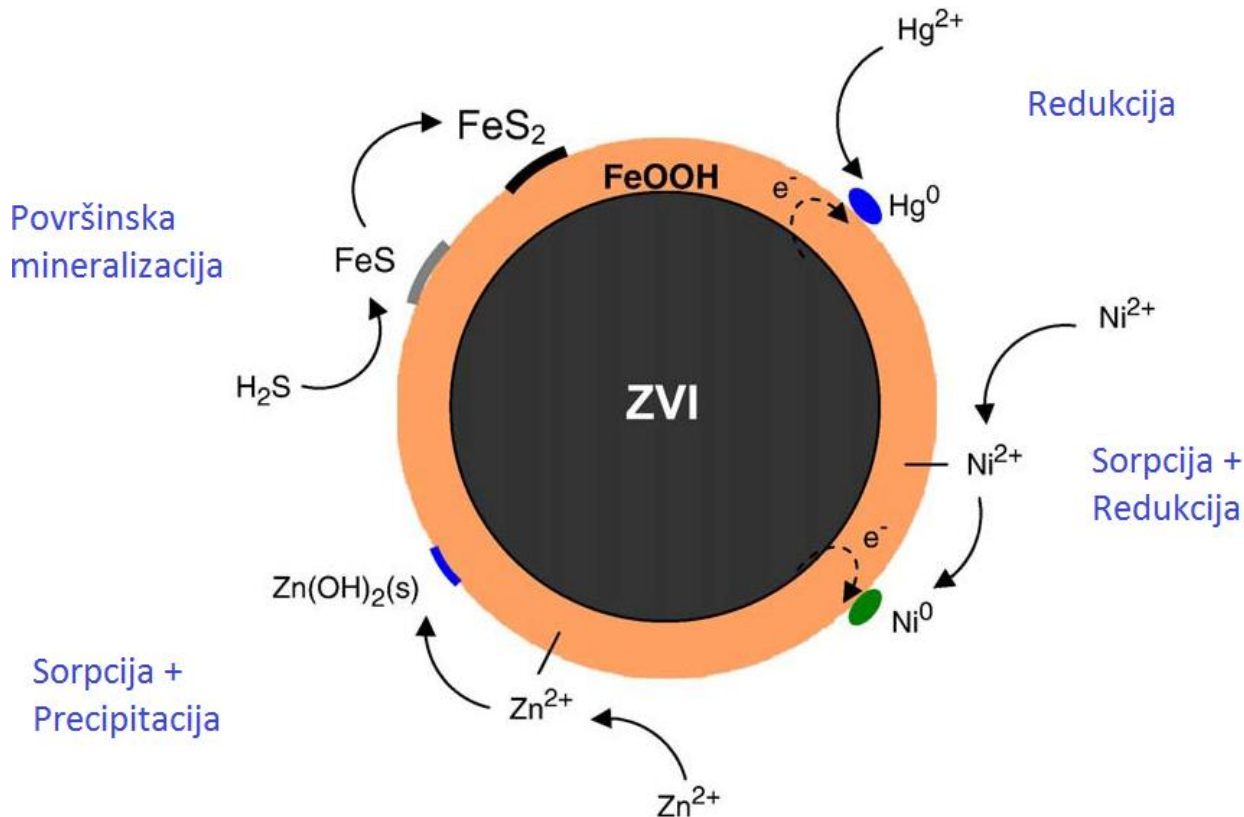
- povećanje reduktivne degradacije, odnosno brzine reakcije,
- smanjenje doze reduktanta,
- kontrolu rizika od oslobađanja toksičnih intermedijera,
- generaciju netoksičnih krajnjih proizvoda (Tomašević, 2013).



Slika 2. Poređenje nanočestica sa česticama makro veličine (Brar et al., 2010)

Mikroskopske i spektroskopske studije su pokazale da se nZVI čestice u vodenim rastvorima sastoje od jezgra u kom se nalazi Fe(0) i površinskog sloja od Fe-oksida-ljuske Fe(OOH) (Stumm i Morgan, 1996; Martin et al., 2008; Nurmi et al., 2005; Sun et al., 2006). Smatra se da se oksidni sloj sastoji od Fe(II)/Fe(III) oksida blizu „interfejsa” sa Fe(0) i uglavnom Fe(III) oksida blizu oksid/voda „interfejsa” (Signorini et al., 2003; Wang et al., 2009). Takva jezgro-ljuska struktura nZVI čestica ima veoma važnu implikaciju za hemijske osobine nZVI čestica. Defektivna i „neuredna” priroda oksidne ljuske čini čestice nZVI potencijalno reaktivnijim u odnosu na jednostavni pasivni oksidni sloj formiran na zrnastim ZVI materijalima (Wang et al., 2006). Relativni sastav oksida i metala u nZVI česticama se takođe značajno razlikuje od sastava ZVI čestica. Ova razmatranja čine jezgro-omotač strukturu veoma važnim aspektom za proučavanje reaktivnosti nZVI čestica za različite remedijacione procese. Prisustvo dva nano-konstituenta u jezgro-ljuska strukturi može imati kombinovana svojstva za uklanjanje kontaminanata: metalni joni se ponašaju kao izvor elektrona i ispoljavaju redukcionu karakter, dok oksidna ljuska olakšava sorpciju

kontaminanata preko elektrostatičkih interakcija i u isto vreme dozvoljava prolaz elektrona iz metalnog jezgra. Slika 3. prikazuje konceptualni strukturni model nZVI čestice i reakcije sa nekoliko kontaminanata.



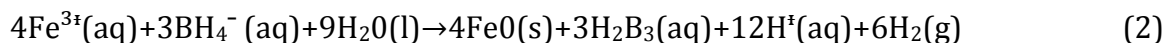
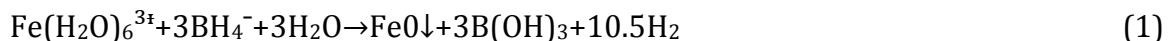
Slika 3. Prikaz jezgro-ljuska modela nZVI čestice i reakcionih mehanizama uklanjanja različitih kontaminanata (Yon et al., 2010)

### 2.3.1.2. Sinteza i karakterizacija nano Fe(0)

Nula valentno gvožđe se već duže vreme koristilo u procesima remedijacije kada su Wang i Zhang (1997) napravili proboj izvestivši o metodi sinteze nano ZVI (nZVI).

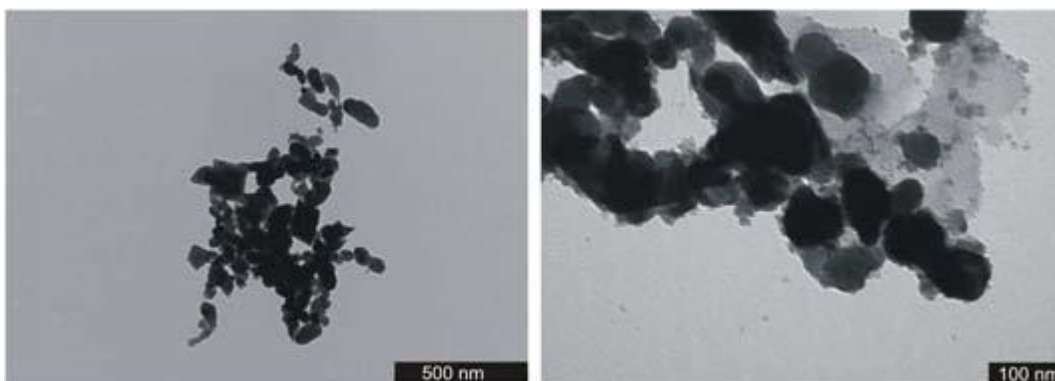
Poslednjih godina nekoliko tehnika za produkciju nano Fe(0) je uspešno primenjeno, koje se mogu podeliti u dve grupe: (1) proizvodnja nano Fe(0) čestica nukleacijom, taloženjem, precipitacijom, aglomeracijom itd. i (2) smanjenje većih čestica npr. mlevenjem, ablacijom itd. (Crane i Scott, 2012). U literaturi se obično sreću tehnike koje prate prvu vrstu produkcije nano Fe(0) i uključuju dekompoziciju gvožđe-pentakarbonila ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) standardnom hemijskom kondenzacijom pare u organskim rastvaračima (Karlsson et al., 2005), u argonu (Choi et al., 2001) ili u amonijaku (Kim et al., 2003), tečnu precipitaciju Fe(III) jona redukcijom u prisustvu natrijum-borhidrida ( $\text{NaBH}_4$ ) (reakcije 1-3) (Wang i

Zhang, 1997) i hidrogenskom redukcijom geotita (FeOOH) i hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Nurmi et al., 2005). Poslednji proces se koristi za sintezu komercijalno dostupnog nZVI proizvedenog od strane *Toda Kogyo Corp.* Ultrazvučni efekat nastao tokom sinteze u prisustvu natrijum-borhidrida daje pozitivne rezultate, smanjuje veličinu nZVI čestica i modifikuje njihov oblik (Jamei et al., 2014).



U nekim slučajevima, dalji korak u procesu sinteze uključuje depoziciju tankog sloja drugog metala, koji može biti kontinuiran ili diskontinuiran i ima za cilj da poboljša reaktivnost gvožđa, kao katalizator (Chun et al., 2010), kao i da modifikuje površinske osobine čestice u cilju poboljšanja koloidne stabilnosti (Hosseini et al., 2011). Sekundarni metali mogu biti dodati u drugom koraku precipitacijom posle sinteze nano Fe(0) čestica ili koprecipitacijom sa hidrogenskom redukcijom feri-hidrida ili Fe-oksida u rastvoru drugog metala (Chun et al., 2010). U literaturi se sreće upotreba paladijum, nikla i bakra (Yan et al., 2013).

Veličina nano Fe(0) čestica nastalih različitim metodama sinteze je obično u opsegu od 10 do 100 nm, sa specifičnom površinom 10-50 m<sup>2</sup>/g (Sun et al., 2006). Ipak, u vodenim rastvorima se obično primećuju dentrični agregati, desetine ili stotine puta veći od primarnih čestica nZVI (Tiraferri et al., 2008), koji nastaju usled jakih privlačnih interakcija među česticama (slika 4).



Slika 4. TEM slika agregata nano Fe(0) čestica

Analiza difrakcijom X-zracima (eng. X-ray diffraction – XRD) sprovedena na velikom broju uzoraka nZVI čestica, sintetizovanim u laboratorijskim i industrijskim uslovima, otkrila je da su čestice sastavljene od jezgra Fe(0) i hidroksida gvožđa, uključujući magnetit

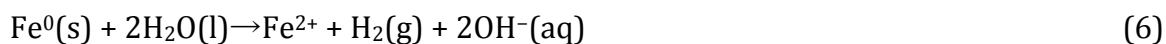
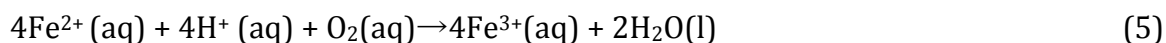
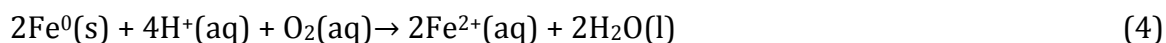


Fe(II)Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, goetit  $\alpha$ -FeO(OH) i vustit FeO. Prisustvo oksidnog sloja ne ometa u potpunosti reaktivnost gvožđa, omogućavajući prenos elektrona iz Fe(0) jezgra do površine čestice gde se odigravaju reakcije sa adsorbovanim kontaminantima na omotaču ili u neposrednoj blizini čestice (O'Carroll et al., 2013). Na veličinu, oblik i sastav omotača-ljuske značajno utiče proces sinteze. nZVI čestice dobijene redukcijom natrijum-borhidridom manje su (nekoliko desetina nanometara), mnogo pravilnijeg sferičnog oblika i struktura Fe(0) u jezgru je amorfija (Liu i Lowry, 2006), dok su čestice dobijene redukcijom geotita i hematita veće (do 100 nm), nepravilnog oblika sa jezgrom kristalne strukture (Yan et al., 2013). Veće čestice (50 nm do 1  $\mu$ m) se mogu naći u komercijalnim proizvodima (npr. NanoFer 25 i NanoFer 25S, Nanoiron, CZ), sa nominalnom specifičnom površinom od 20-25 m<sup>2</sup>/g (Laumann et al., 2013). Razlike u veličini i obliku imaju uticaj na reaktivnost i starenje nZVI čestica (Christian et al., 2008).

Sveže nZVI čestice su uglavnom sastavljene od Fe(0), sa tankim slojem oksida koji se povećava vremenom. Procesi starenja traju od nekoliko dana do nekoliko godina (Freyria et al., 2011). Oksidacija je veoma brza u prvih nekoliko dana nakon sinteze. Nakon formiranja oksida na omotaču, Fe(0) jezgro je delimično zaštićeno od neželjenih reakcija i korozija je sporija (Yan et al., 2013). Po pravilu, sadržaj Fe(0) se kreće od 98% u svežim česticama iz procesa sinteze sa borhidridom, do 40% kod starijih čestica dobijenih redukcijom na bazi vodonika. Procenat Fe(0) je značajno ugrožen veličinom čestica, dok je debljina oksidnog sloja prilično konstantna u odnosu na veličinu čestice (Crane i Scott, 2012): veoma male čestice rezultuju većom degradacionom brzinom prema kontaminantima, zahvaljujući većoj specifičnoj površini, ali su izraženije neželjene reakcije, a time je brža i korozija materijala. Za aplikaciju na terenu, kompromis između male veličine i dugovečnosti mora da se postigne u svakom specifičnom slučaju. Veoma male, vrlo reaktivne čestice, visoke koncentracije treba pre koristiti u slučaju velike koncentracije kontaminanta i/ili posebnih vrsta jedinjenja, za brze agresivne tretmane. U tom slučaju, opcija mogu biti bimetalne čestice jer obično pokazuju veću reaktivnost, iako je njihova cena veća u odnosu na monometalne nZVI čestice. Nasuprot tome, za niže koncentracije kontaminanata i lako razgradiva jedinjenja, veće, manje reaktivne čestice mogu biti prikladnije čime se smanjuje potrošnja gvožđa usled neželjenih reakcija i povećanja dugovečnosti. Omotač magnetita posmatran u komercijalnim nZVI česticama, kao i Fe(0) jezgro, rezultuju magnetnim svojstvima koji dovode do značajne agregacije dispergovanih čestica u vodi (Dalla Vecchia et al., 2009). Zbog svoje veličine, nZVI čestice pokazuju superparamagnetne osobine na sobnoj temperaturi, slične nano Fe(0) česticama korišćenim u ferrofluidima (Gazeau et al., 1999) i magnetit-nanokompozitima (Philipse et al., 1994). Međutim, studije magnetne karakterizacije su istakle da prisustvo velikih agregata, dispergovanih u tečnom medijumu koji dozvoljava njihovo kretanje, je odgovorno za mnogo kompleksnije magnetne procese (Coisson et al., 2009). Multi-domenska priroda nZVI čestica je evidentna. Aglomerati imaju kolektivno magnetno ponašanje, a ne ponašanje koje potiče od jednostavne superpozicije individualnih nanočestica magnetnih osobina.

### 2.3.2. Reaktivnost nano Fe(0)

Nula valentno gvožđe Fe(0) je u velikoj meri osetljivo na koroziju u vodenim rastvorima, jer oksiduje do Fe<sup>2+</sup> (brz proces) i Fe<sup>3+</sup> (sporiji proces). U prirodnim vodama omiljeni oksidant je rastvoreni kiseonik, čije prisustvo dovodi do brze korozije prema reakciji 4. Fe<sup>2+</sup> može dalje oksidovati do Fe<sup>3+</sup> u prisustvu rastvorenog kiseonika (jednačina 5) uz precipitaciju manje rastvornih feri-hidroksida. Štaviše, korozija se takođe može desiti i u anaerobnim uslovima koristeći vodu kao oksidant (jednačina 6) i produkujući molekul vodonika (*Tosco et al., 2014*):



#### 2.3.2.1. Reakcije nano Fe(0) sa organskim kontaminantima

Ranih 1990tih, korozija gvožđa je korišćena za tretman voda kontaminiranih opasnim i otrovnim jedinjenjima (uglavnom hlorovanih alifatičnim hidrokarbonatima), zahvaljujući otkriću Gillham-a i saradnika (*O'Hannesin i Gillham, 1998*). Oksidacija Fe(0) do Fe<sup>2+</sup> ima standardni redoks potencijal  $E_0 = -0,440 \text{ V}$  (*Matheson i Tratnyek, 1994*) i ukazuje da je Fe(0) umereno jak redukcionni agens, sposoban da redukuje širok spektar kontaminanata. Brojne eksperimentalne studije pokazale su primenjivost korozije nula valentnog gvožđa u remedijaciji podzemne vode, uglavnom upotrebom mikromolekulskog gvožđa u permeabilnim rekativnim barijerama (*Zanetti i Fiore, 2005*). Poznato je da je gvožđe nano veličine efikasno u uklanjanju halogenovanih organskih jedinjenja, kao što su hlороeteni (*Liu et al., 2005*), hlороetani (*Matheson i Tratnyek, 1994*) i polihlorobifenili (*Lowry i Johnson, 2004*), kao i da reaguju sa velikim brojem metalnih jona (*DeVor et al., 2006*), uključujući As(III) (*Kanel et al., 2005*), As(V) (*Jegadeesan et al., 2005*), Cr(VI) i Pb(II) (*Ponder et al., 2000*). Relevantno povećanje specifične površine koje karakteriše nanočestice gvožđa rezultuje većom reaktivnošću u odnosu na mikro čestice gvožđa. Poznato je da prisustvo drugog plemenitog metala na površini nZVI čestice ima značajni pozitivni uticaj na ukupnu reaktivnost čestica (*Sakulchaicharoen et al., 2010*).

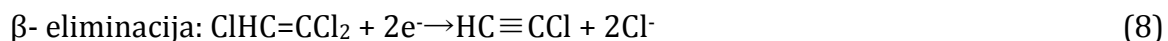
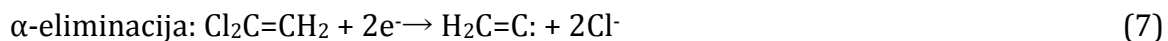
Među različitim kontaminantima koji mogu efikasno biti uklonjeni nano Fe(0), hlorovana jedinjenja (tj. hlorovani etani i eteni) su u velikoj meri istražena uglavnom zbog



rasprostranjene pojave na kontaminiranim lokacijama i visoke reaktivne površine gvožđa u vodenim rastvorima.

Hlorovana jedinjenja se degradiraju na manje štetne vrste redukcijom dehlorinacijom, koja se odvija u više koraka uklanjanja atoma hlora iz molekula kontaminanta, preko različitih puteva, koji mogu biti paralelni ili uzastopni (*Arnold i Roberts, 2000*).

Najčešći procesi, identifikovani kao reduktivna dehlorinacija na površini gvožđa, su dihloro-eliminacija i hidrogenoliza. Dihloro-eliminacija je reduktivna eliminacija parova atoma hlora, bez adicije vodonika na susjednim ugljenicima ( $\beta$  eliminacija) sa formiranjem dodatne C-C veze ili na istom ugljeniku ( $\alpha$  eliminacija) sa formiranjem brzo reagujućih radikala (*Matheson i Tratnyek, 1994*):



Kao opšte pravilo, uočeno je (*Orth i Gillham, 1995*) da je  $\beta$ -eliminacija kinetički favorizovaniji način. Međutim, takođe je poznato da je relativni značaj ova dva načina uticaj hidrohemijske vodene životne sredine (*O'Carroll et al., 2013*).

Atomi hlora se takođe mogu ukloniti iz molekula hidrogenolizom, gde se atom hlora zamenjuje atomom vodonika, u pratnji adicije (dodavanja) sva elektrona (nastala oksidacijom Fe) (*Matheson i Tratnyek, 1994*):



Obično su u studijama, putevi eliminacije više kinetički favorizovani u odnosu na hidrogenolizu u prisustvu gvožđa (mikro ili nano veličine), pri čemu se izbegava formiranje toksičnih jedinjenja, kao što je vinil-hlorid u slučaju redukcije trihloroetena (TCE) i perhloroetena (PCE). U ovom slučaju, redukcija TCE nano Fe(0) može se postići hidrogenolizom uz postepeno formiranje cis-dihloretena (cDCE), vinil hlorida (VC) i etena ili paralelnim mehanizmom  $\beta$ -eliminacije sa postepenim formiranjem hloraacetilena i acetilena (veoma labilnih jedinjenja koja se brzo degradiraju) praćenim hidrogenacijom do etana (*Matheson i Tratnyek, 1994*). U literaturi nije navedeno da nastaje vinil hlorid usled  $\beta$ -eliminacije. To je veoma važna prednost upotrebe gvožđa u odnosu, na primer, na reduktivne biološke procese gde je zastupljena hidrogenoliza (*Carucci et al., 2007*).

### 2.3.2.2. Reakcije nano Fe(0) sa neorganskim kontaminantima

Redoks potencijal, reakcije rastvaranja i precipitacije, proces adsorpcije i desorpcije kontrolišu transformaciju, mobilnost, rastvorljivost, a time i toksičnost metala. Strategije koje se primenjuju za uklanjanje metala obično podrazumevaju kontrolisanje gore navedenih procesa kako bi se smanjila njihova biodostupnost, a time i toksičnost. Biodostupnost i toksičnost metala u velikoj meri zavise od oksidacionog stanja (primer je drastična razlika u toksičnosti hroma (VI) i hroma (III)) usled čega su redoks procesi, a time i zero valentno gvožđe kao redukciono sredstvo, u žiži intresovanja razvoja remedijacionih tehnologija (O'Carroll et al., 2013). Ono što čini nZVI tako efikasnim u uklanjanju metalnih jona jeste jedinstvena kombinacija sorpcije i redukcije jer (hidr)oksidni sloj gvožđa omogućava brzu adsorpciju metalnih jona dok ZVI s druge strane predstavlja snažno redukciono sredstvo (Li i Zhang, 2006; Üzüüm et al., 2009).

Reakcija nZVI sa neorganskim kontaminantima u vodi kontrolisana je redoks potencijalom neorganskog kontaminanta (O'Carroll et al., 2013) (tabela 5): metali čiji je redoks potencijal negativniji od redoks potencijala Fe(0) uklanjaju se isključivo adsorpcijom/površinskim kompleksiranjem na površini ljuske, dok se metali sa znatno pozitivnijim redoks potencijalom (kao što su Cr, As, Cu) dominantno uklanjaju redukcijom i precipitacijom (Li i Zhang, 2007). Metali čiji je redoks potencijal nešto pozitivniji od redoks potencijala Fe(0) (kao što su Pb i Ni) uklanjaju se putem oba mehanizma i redukcijom i adsorpcijom (O'Carroll et al., 2013; Crane i Scott, 2012).

**Tabela 5.** Standardni redoks potencijali u vodenom rastvoru na 25 °C (O'Carroll et al., 2013)

Vodeni rastvor	Polureakcija	E <sup>0</sup> (V)
<b>Gvožđe (Fe(II))</b>	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
<b>Gvožđe (Fe(III))</b>	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
<b>Hrom (Cr (VI))</b>	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
<b>Hrom (Cr (VI))</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
<b>Hrom (Cr (III))</b>	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
<b>Arsen (As (V))</b>	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,56
<b>Arsen (As (III))</b>	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,24
<b>Olovo (Pb)</b>	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
<b>Nikal (Ni)</b>	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,25
<b>Kadmijum (Cd(II))</b>	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
<b>Bakar (Cu (II))</b>	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,34
<b>Bakar (Cu (II))</b>	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0,16

Drugi mogući reakcioni mehanizmi uklanjanja metala su oksidacija i koprecipitacija sa oksidima gvožđa čije odvijanje zavisi od geohemijskih uslova (pH, matriksa, inicijalne koncentracije i vrste kontaminanata). Neki metali ukoliko su prisutni u oksidovanom obliku u rastvoru kao što su Pd, Pt, Ni i Cu, imaju katalitička svojstva-redukujući se u prisustvu nZVI formiraju bimetalne nano čestice koje povećavaju brzine reakcija uklanjanja zagađujućih materija.

*O'Carroll et al.* (2013) klasifikuju dominantne mehanizme uklanjanja neorganskih kontaminanata u pet kategorija:

Redukcija: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag

Adsorpcija: Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba

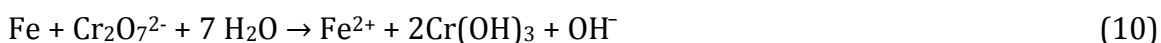
Oksidacija/reoksidacija: As, U, Se, Pb

Ko-precipitacija: Cr, As, Ni, Se

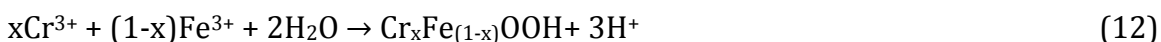
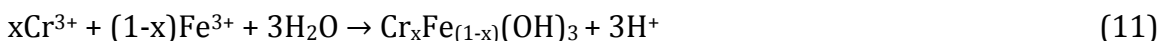
Precipitacija: Cu, Pb, Cd, Co, Zn

Čest polutant industrije, hrom, kada je prisutan u obliku toksičnijeg i mobilnijeg Cr(VI) može se redukovati česticama nZVI do Cr(III) (*Ponder et al., 2000; Shi et al., 2011b*) i imobilisati pri tom njegovom precipitacijom u obliku hidroksida ili inkorporacijom u strukturu ljuske nZVI u obliku kombinovanih hidroksida  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  (*O'Carroll et al., 2013; Shi et al., 2011; Ponder et al., 2000; Li et al., 2008*), dok se nešto Cr(VI) sorbuje direktno na površinu ljuske nZVI. Maseni odnos hroma i gvožđa u kombinovanom hidroksidu varira u zavisnosti od reakcionih uslova. Formirani kombinovani hidroksid može inhibirati dalji transfer elektrona iz jezgra nZVI do šestovalentnog hroma čime se favorizuje adsorpcija Cr(VI) kao mehanizam uklanjanja naročito pri njegovim visokim inicijalnim koncentracijama (*Fu et al., 2013; Li et al., 2008; Hu et al., 2010*). Reakcije od značaja između nZVI i Cr(VI) (*Li et al., 2008*) uključuju:

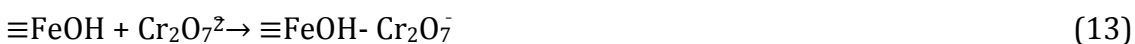
1) Redukciju Cr(VI) do Cr(III):



2) Formiranje kombinovanih  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  hidroksida:



3) Adsorpciju Cr(VI)

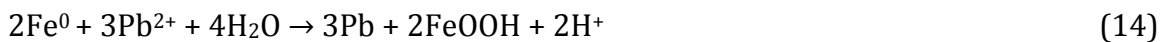


Dakle mehanizam uklanjanja Cr(VI) sa Fe(0) se prevashodno bazira na ili direktnoj redukciji Cr(VI) sa Fe(0) ili indirektnoj redukciji Cr(VI) sa Fe(II) ili vodonikom. Finalni

korak njegovog uklanjanja je ili adsorpcija ili gore navedena koprecipitacija (*Shi et al., 2011b*).

Poznato je da se arsen, inače potvrđeni karcinogen, može naći u podzemnoj vodi u obliku arsenata i arsenita. Mehanizam sorpcije arsena sa nZVI je ispitivan u više navrata, ali još uvek nije u potpunosti razjašnjen (*Horzum et al., 2013*).  $\text{As}^{5+}$  se uklanja redukcijom sa nZVI do  $\text{As}^{3+}$  ili  $\text{As}^0$  (*Ramos et al., 2009*), a neredukovani ostatak se adsorbuje na okside gvožđa na površini čestica nZVI (*Ramos et al., 2009; Kanel et al., 2006*). Nastali  $\text{As}^{3+}$  se ili adsorbuje ili koprecipitira na površini nano čestica (*O'Carroll et al., 2013; Ramos et al., 2009*). Adsorpcija  $\text{As}^{3+}$  i  $\text{As}^{5+}$  prati kinetiku pseudo-prvog reda i dobro se uklapa i u Lengmirov i u Frojndlihov model izoterme (*Kanel et al., 2005; Horzum et al., 2013; Kanel et al., 2006; Zhu et al., 2009*). Na osnovu nekih ispitivanja (*O'Carroll et al., 2013; Ramos et al., 2009; Kanel et al., 2005*) utvrđeno je da se deo  $\text{As}^{3+}$  ponovo oksiduje oksidima gvožđa ili hidroksil radikalima, nastalim u procesu oksidacije nula valentnog gvožđa, do  $\text{As}^{5+}$ .  $\text{As}^{3+}$  se brzo sorbuje na površinu nZVI, a kako vreme prolazi usled kontakta ili blizine korodirajuće površine nZVI može doći do njegove oksidacije do  $\text{As}^{5+}$  koji potom biva sorbovan formiranjem unutrašnje-sfernih kompleksa na površini. Sorbovani  $\text{As}^{5+}$  se tokom vremena redukuje do  $\text{As}^{3+}$ . Kasnije studije su pokazale da  $\text{As}^{3+}$  podleže i oksidaciji i redukciji na površini nZVI, prilikom oksidacije nastaje  $\text{As}^{5+}$  koji se sorbuje spoljnom površinom oksidne ljuske nZVI dok se redukcijom formira  $\text{As}^0$  koji ulazi u unutrašnjost nZVI čestica obogaćujući sloj u blizini  $\text{Fe}^0$  jezgra (*Horzum et al., 2013*).

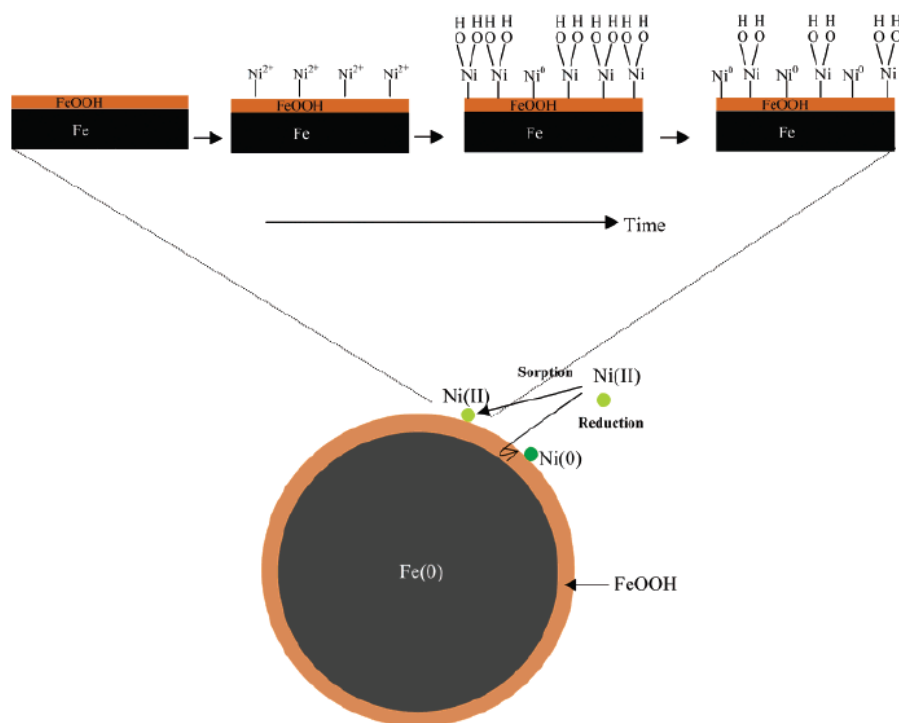
Česti polutanti industrije površinske obrade metala,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , uklanjaju se adsorpcijom jona na površinu nZVI ili redukcijom do elementarnog oblika sa nZVI (*O'Carroll et al., 2013; Li i Zhang, 2006; Li i Zhang, 2007*). Pored toga što olovo reaguje sa nZVI ono takođe precipitira u obliku hidroksida olova(II) i oksiduje se do  $\alpha\text{-PbO}_2$  (*O'Carroll et al., 2013; Lien et al., 2007*). Kako je standardni redoks potencijal  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$  pozitivniji od redoks potencijala  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  se može elektrohemijski redukovati do  $\text{Pb}^0$ , istovremeno se sadržaj oksida gvožđa i pH rastvora povećavaju tokom oksidacije  $\text{Fe}^0$  do  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  što uzrokuje da se veća količina olova na površini transformiše u okside i hidrate olova. Mehanizam uklanjanja  $\text{Pb}^{2+}$  iz vodenog rastvora je dvojak i vrši se redukcijom ili adsorpcijom na površini nanomaterijala (*Zhang et al., 2011*). Smatra se da opšti proces redukcije  $\text{Pb}^{2+}$  teče prema sledećoj reakciji (*Ponder et al., 2000; Zhang et al., 2010*):



Rezultati (*O'Carroll et al., 2013; Li i Zhang, 2006; Efecan et al., 2009*) sugerišu da nano čestice gvožđa uklanjaju nikal sorpcijom pa zatim redukcijom. Nikal prvo biva privučen fizičkom sorpcijom, zatim se snažno vezuje hemisorpcijom pa se postepeno redukuje do elementarnog nikla (slika 5). Reakcije uklanjanja nikla nano česticama gvožđa mogu se opisati sledećim jednačinama:



Jednačine reakcije (15) i (16) ilustruju formiranje kompleksa na površini nano čestice dok (17) opisuje površinsku redukciju nikla (Li i Zhang, 2006).



Slika 5. Konceptualni model depozicije nikla na česticama gvožđa (Li i Zhang, 2006)

$\text{Cu}^{2+}$  se hemijski redukuje primenom nZVI ili do elementarnog oblika- $\text{Cu}^0$  (O'Carroll et al., 2013; Li i Zhang, 2007; Liu et al., 2007) ili do  $\text{Cu}^+$  koji gradi  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Üzüm et al., 2009; Liu et al., 2007) pri čemu se formira sloj legure na površini nanomaterijala prilikom depozicije redukovanih oblika bakra. Ovaj proces nije pH zavisian. Hemisorpcija (Karabelli et al., 2008) hemijskom redukcijom je gotovo ireverzibilna što onemogućava povratak jona bakra u rastvor (Xiao et al., 2011). Redukcija se vrši dominantno do  $\text{Cu}^+$ . Ipak ne treba zanemariti ni sorpciju na oksidovanoj površini nZVI kao mehanizam uklanjanja bakra, zbog velikog afiniteta iste za sorpciju metalnih jona (O'Carroll et al., 2013), pa mala frakcija bakra može ostati u obliku  $\text{Cu}^{2+}$  (Üzüm et al., 2009; Karabelli et al., 2008). Dakle, primarni mehanizam uklanjanja jona bakra je redukcionog tipa i u kiselom medijumu može se predstaviti sledećim hemijskim jednačinama reakcija:



Treba imati u vidu da dodatak nZVI dovodi do povećanja pH sistema (i do pH=8,2) usled generisanja hidroksidnih jona u redoks reakciji vode i Fe<sup>0</sup> što za posledicu ima precipitiranje velikog broja metala u obliku hidroksida i time njihovu imobilizaciju.

Metalni katalizatori, u koje spadaju i Cu i Ni pored Pd, Pt i drugih, redukuju se gvoždem jer imaju pozitivniji redoks potencijal od njega, i tako formiraju bimetalne čestice gvožđa koje mogu znatno ubrzati reakcije transformacije kontaminanata (Hu et al., 2010; Lien et al., 2007). Kako su ovi metalni katalizatori prisutni kao kontaminanti na brojnim kontaminiranim područjima, njima se može manipulirati u cilju formiranja bimetalnih čestica koje bi ubrzale uklanjanje ostalih kontaminanata (O'Carroll et al., 2013; Hu et al., 2010; Lien et al., 2007). Bimetalne čestice imaju značajnu ulogu u sprečavanju građenja sloja oksida na površini nZVI čime se onemogućava samoinhibicija u procesu uklanjanja metala.

Reakcioni procesi koji se javljaju na površini gvožđa su pod jakim uticajem brojnih faktora, naime hemijska svojstva i struktura nZVI čestica, prisustvo više od jednog kontaminanta i hidrohemija vodene sredinom (pH, redoks, prirodne rastvorene čestice, i dr.) (Li i Farrell, 2000).

Površina Fe(0) će se brzo oksidovati do gvožđe hidroksida ili oksihidroksida u prisustvu kiseonika (Li et al., 2006), jer je Fe(0) stabilno samo u redukcionim uslovima životne sredine (Stumm i Morgan, 1996). Formiranje sloja gvožđe oksida će naknadno uticati (smanjiti) reaktivnost nZVI (Sarathy et al., 2008). U podzemnim uslovima, gde je koncentracija kiseonika ograničena, očekuje se da će Fe(0) formirati magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) i/ili maghemit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u zavisnosti od oksidacionih uslova (Reinsch et al., 2010). Nepokrivene ili "gole" nZVI čestice su sklone brzom agregaciji i aglomeraciji često formirajući agregate mikro-veličine (Phenrat et al., 2009) koji će kasnije dovesti do značajnog gubitka reaktivnosti i do smanjene pokretljivosti u životnoj sredini (Theron et al., 2008). Smatra se da su ovi procesi uveliko koncentraciono zavisni, a mogu se odigrati kroz više mehanizama, kao što su Braunova difuzija, retencija i gravitaciono taloženje (Tratnyek i Johnson, 2006). Uslovi životne sredine poput prisustva huminskih kiselina, kao i jonska jačina su poznati po povećanju intenziteta agregacije nZVI čestica (Saleh et al., 2008). Naučnici i inženjeri su stoga sve više zainteresovani za sintezu nZVI sa različitim površinskim premazima kako bi se smanjila agregacija i održavale diskretne čestice (neretko nazivane „stabilizovane“ nZVI) ili kontrolisala reaktivnost (He i Zhao, 2005).

### 2.3.2.3. Faktori koji utiču na reaktivnost nano Fe(0)

Na reaktivnost utiču:

- stepen kristalizacije jezgra nZVI,
- specifična površina,
- starenje nanomaterijala,
- pH sredine,
- primenjeni stabilizatori,
- koncentracije kontaminanata i drugih konstituenata vode.

Stepen kristalizacije jezgra nZVI, odnosno razlike u strukturi čestica, utiču na reaktivnost i na starenje nZVI, a time i efikasnost nZVI koje se koriste u remedijaciji (O'Carroll et al., 2013; Nurmi et al., 2005). Navedene studije su pokazale da efikasnost i reaktivost nanomaterijala u velikoj meri zavise od karakteristika samih čestica pa se i one moraju uzeti u obzir prilikom remedijacionih aktivnosti.

Specifična površina nZVI se za čisto nZVI kreće između 15 i 34 m<sup>2</sup>/g, a za stabilisano nZVI može premašivati 40 m<sup>2</sup>/g (Kanel et al., 2005; He i Zhao, 2005). Metalni katalizatori, kao što je nikel, mogu dodatno povećati specifičnu površinu bimetalnih čestica. Veći broj aktivnih mesta na nano česticama u odnosu na mikro čestice nZVI može povećati njegovu reaktivnost (Nurmi et al., 2005). Takođe veća površina nano u odnosu na mikro ZVI znači i veću gustinu aktivnih mesta na kojima se vrši redukcija i adsorpcija metalnih jona pa se tako povećava brzina uklanjanja metala (Kanel et al., 2006) i kapacitet ZVI.

Starenje nanomaterijala se prirodno odvija u kontaktu sa rastvorenim kiseonikom, vodom i konstituentima vode koji oksiduju nula valentno gvožđe (reakcija 20). U reakciji sa vodom i reakciji autoredukcije može doći do pucanja ljuske nano čestica čime jezgro postaje dostupno pa se brzo oksiduje u kontaktu sa oksidacionim sredstvima prisutnim u vodi i samom vodom. Pored toga čestice nula valentnog gvožđa su sklone agregaciji pri čemu se može formirati novi sloj sačinjen od oksida gvožđa mešovitih valenci. Starenje nZVI dovodi do gubitka Fe(0) (O'Carroll et al., 2013) što rezultuje smanjenjem redukcionih ekvivalenata dostupnih za reakciju sa kontaminantima od interesa. Iako proces starenja ne utiče na debljinu ljuske čestica nZVI, može uticati na promenu njenog sastava, tj. (oksi)hidroksida gvožđa od kojih je sačinjena. Promena u sastavu ljuske može dovesti do promena u reaktivnosti primenjenog nanomaterijala jer sorbovani Fe<sup>2+</sup> učestvuju u reakcijama transformacije kontaminanata. Metalni katalizatori, koji se često koriste radi povećanja reakcione brzine, takođe mogu uticati na proces starenja i reaktivnost nZVI. Smanjena reaktivnost bimetalnih nano čestica je upravo posledica njihove oksidacije, slično nekatalizovanim česticama nZVI. Oksidacija nZVI ima značajan uticaj na mehanizam i brzinu uklanjanja metalnih kontaminanata. Usled oksidacije nZVI brzina redukcije metala se značajno može smanjiti, a prethodno redukovani metali se mogu delimično reoksidovati. Takođe, adsorpcija u ovom slučaju može postati dominantan mehanizam uklanjanja metala.



Niska pH vrednost pospešuje koroziju gvožđa (*Dalmacija, 2012*), dok visoke pH vrednosti pasiviziraju površinu nZVI formiranjem (oksi)hidroksida gvožđa (*O'Carroll et al., 2013*).



Nula valentno gvožđe podleže termodinamički povoljnim redoks reakcijama (21 i 22) u vodenom medijumu sa rastvorenim kiseonikom i vodom (*Crane i Scott, 2012; Ponder et al., 2000*). Pritom oksidacija gvožđa dovodi do oslobađanja hidroksidnih jona i time i povećanja pH vrednosti sredine.



Visok odnos mase gvožđa i sume mase gvožđa i vode (od 10 do 50%), koji je prisutan kod primene permeabilnih reaktivnih barijera od granulisanog ili mikro nula valentnog gvožđa, omogućava da se pH vrednost tretiranog sistema kreće između 8 i 9 čime se favorizuje pasivizacija gvožđa, dok je maseni odnos pri primeni nZVI znatno niži što rezultuje korozijom gvožđa usled neutralne pH vrednosti sredine. pH može uticati i na karakteristike ljuske nZVI, to jest formiranje oksidnog sloja na način koji još nije u potpunosti razjašnjen. Uticaj pH na uklanjanje metala zavisi u mnogome od oksidacionog stanja metala koji se želi ukloniti. Visoke pH vrednosti, usled pasivizacije površine nZVI otežavaju transfer elektrona iz jezgra čestica čime se smanjuje uklanjanje metala reduktivnim mehanizmom. S druge strane visoke pH vrednosti otežavaju sorpciju metalnih anjona zbog elektrostatičkog odbijanja, ali pogoduju sorpciji metalnih katjona jer je pri  $\text{pH} > 7,8$  površina nZVI negativno naelektrisana (*Kanel et al., 2005, 2006*). Pri visokim pH vrednostima neki metali, kao što je Cu, Zn, Co, Cd, precipitiraju u obliku hidroksida i tako bivaju imobilisani.

Presvlake/stabilizatori se mogu primeniti fizičkom adsorcijom polimera na površinu nZVI čestice postsintetički ili sintezom nZVI u prisustvu polimera koji stabilizuje čestice nZVI pri njihovom nastanku (*O'Carroll et al., 2013; He i Zhao, 2005*). Radi se na razvoju novih tehnika sinteze koje će omogućiti inkorporaciju nZVI u matriks ili membrane. Treba voditi računa o tome da različiti načini stabilizacije nZVI utiču na strukturu i koloidnu stabilnost materijala. Tako je, na primer, pokazano da presintetska stabilizacija povećava reaktivnost i specifičnu površinu nanomaterijala (*He i Zhao, 2005*) dok postsintetska stabilizacija smanjuje reaktivnost (*Phenrat et al., 2009a*). Koloidna stabilnost i mobilnost nZVI zavise od primenjenog stabilizatora/presvlake. Tako da prilikom remedijacionih aktivnosti treba razmotriti dobrobiti od primene stabilizatora/presvlaka kako bi se optimizovala izloženost nZVI kontaminantima (*O'Carroll et al., 2013*). S druge strane, životni vek ovih stabilizatora/presvlaka je generalno, naročito nakon injektovanja, nepoznat (*Khara et al., 2010*).



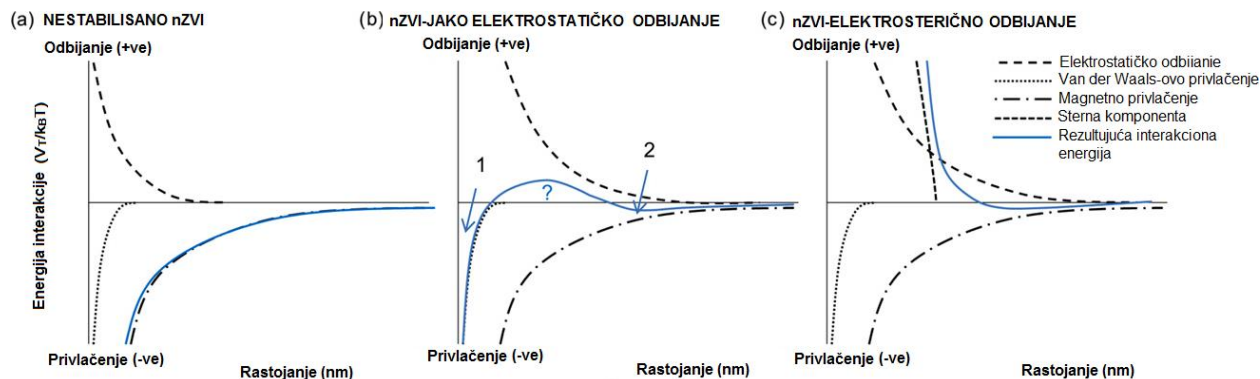
Remedijacija teških metala je uslovljena i prisustvom ometajućih jona. Anjoni tipa nitrata, sulfata i nitrita kompetituju sa metalima kao elektron akceptori, dok joni tipa fosfata i karbonata kompetituju za adsorpciona mesta na primenjenom nanomaterijalu. Tako, na primer, stepen uklanjanja arsenata i arsenita sa nZVI značajno pada u prisustvu visokih koncentracija fosfata i bikarbonata (*O'Carroll et al., 2013; Kanel et al., 2005*). Neretko se na mestima kontaminacije mogu zajedno naći teški metali i hlorisani rastvarači kao kontaminanti. Prisustvo metala kao ko-zagađivača može pospešiti ili otežati uklanjanje hlorisanih rastvarača. Neki metali, kao što su As, Cr, U, smanjuju reaktivnost nZVI ponašajući se kao oksidaciona sredstva ili precipitirajući u obliku (hidr)oksida na površini nano čestica pasivizirajući ih tako. Dok drugi metali, kao što su Cu, Ni, povećavaju reaktivnost nanomaterijala formirajući bimetalne čestice u kontaktu sa nZVI (*Lien et al., 2007; Schrick et al., 2002*).

### 2.3.3. Stabilnost i mobilnost nano Fe(0)

Značajnu prepreku u primeni nZVI predstavlja njegova sklonost aglomeraciji i taloženju u vodenoj sredini. U prvih 2 do 15 minuta dolazi do aglomeracije koju zatim u narednih 30 minuta prati sedimentacija što za posledicu ima smanjenje koncentracije nZVI u medijumu za više od reda veličine u toku samo sat vremena (*He i Zhao, 2005*). Usled toga dolazi do velikog smanjenja reaktivnosti i mobilnosti nZVI (*Khara et al., 2010*). Ovi procesi u mnogome zavise od koncentracije nZVI (zbog magnetnih privlačnih sila između Fe(0) čestica i mogu se odvijati putem brojnih mehanizama kao što je Braunovska difuzija, presretanje i sedimentacija pod dejstvom sile gravitacije. Prisustvo huminskih kiselina i jonska jačina takođe podstiču agregaciju (*Khara et al., 2010*). DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, i Overbeek) teorija omogućava predviđanje interakcione energije između dva ista koloida (slika 6) Kako rastojanje između koloidnih čestica opada raste uticaj privlačnih van der Waalsovih sila na njih. Nasuprot njima deluju odbojne elektrostatičke sile, koje formiraju energetska barijeru kada su veće od privlačnih (slika 6b).

Pri malim rastojanjima prevladava delovanje privlačnih van der Waalsovih sila na koloidne čestice pa se tako formira primarni energetski minimum u kom su čestice ireverzibilno vezane. Kako se rastojanje između koloidnih čestica smanjuje od privlačnih sila prevladava magnetno privlačenje (slika 6a). U istoj studiji pokazano je da magnetne interakcije rastu među česticama sa porastom sadržaja nula valentnog gvožđa u njima i radijusa čestica na šesti stepen. Nanočestice sa velikim magnetnim momentom pokazuju veoma lošu mobilnost usled izražene sklonosti brzog agregaciji. Povećanje koncentracije nZVI rezultuje manjim rastojanjima između čestice čime se pospešuje njihova agregacija. Ustanovljena je slaba mobilnost i stabilnost nestabilisanog nZVI (*O'Carroll et al., 2013*) u eksperimentima izvedenim u cilju procene transporta nestabilisanog nZVI, pri relativno niskim koncentracijama u opsegu od 0,1 do 0,3 g/l. Što je posledica nedostatka dovoljno

velike elektrostatičke barijere koja bi onemogućila agregaciju i taloženje. Očito je da transport nZVI kroz porozni medijum postaje izazov naročito pri većim koncentracijama. Zbog toga raste značaj primene efikasnih stabilizatora.



Slika 6. Konceptualni model DVLO interakcionih sila za nZVI čestice različitih površinskih karakteristika: (a) nestabilisano nZVI, (b) nZVI sa jakim elektrostatičkim odbijanjem i (c) nZVI s elektrostatičkim i steričnim odbijanjem. Tačke 1 i 2 označavaju redom primarni i sekundarni minimum

Površinska modifikacija nZVI čestica predstavlja glavni pristup poboljšanja stabilnosti nZVI i pokretljivosti u poroznim medijima. Prirodni i sintetički polimeri, anjonski surfaktanti kao i drugi organski premazi su proučavani i identifikovani kao obećavajući materijali za unapređenje koloidne stabilnosti i mobilnosti nZVI čestica (Saleh et al., 2005). Alternativni pristupi istraživani do danas za stabilizaciju nZVI suspenzija uključuju upotrebu ekoloških, lako razgradivih ulja, kao što su npr. sojino ulje (Berge i Ramsburg, 2009) i kukuruzno ulje (Quinn et al., 2005); imobilizacija nZVI na većim čvrstim česticama ugljenika (Choi et al., 2008), silica gelu (Zhan et al., 2008), poliakrilnim kiselinama (Schrik et al., 2004), glinama (Yuan et al., 2009) i drugim materijalima (Yan et al., 2013), kao i dodaci polimera tokom sinteze (He i Zhao, 2005). Istraživana je i upotreba nano Fe(0) čestica i bimetalnih čestica u tretmanu otpadnih voda i to Fe/Pd nano čestice stabilisane na glini (Wang et al., 2013), Fe-Ni nanočestice stabilisane montmorilonitom (Kadu i Chikatem 2013) i nZVI stabilisane montmorilonitom (Wu et al., 2015; Bhowmick et al., 2014; Xu et al., 2013; Zhang et al., 2013; Yuan et al., 2009). U ovim slučajevima, materijali za stabilizaciju igraju aktivnu ulogu u poboljšanju reaktivnosti prema kontaminantu. Nasuprot tome, prijavljeno je da stabilizacioni agensi imaju i negativan uticaj na reaktivnost nZVI čestica, jer se takmiče za adsorpciona mesta sa kontaminantima na površini čestice, čak i ako je proces nepovratan, reaktivnost se povećava nakon uklanjanja stabilizatora (Velimirović, 2012).

Upotreba polimera je od posebnog znaaja zbog njihove široke rasprostranjenosti, niske cene i ekološke podobnosti. Od polimera veoma uspešno se koriste: guar gume (Tirafferri et al., 2008), ksantan gume (Della Vecchia et al., 2009a), skrob (Dong i Lo, 2013) i

karboksimetil celuloza (eng. carboxymethyl cellulose – CMC) (Krol et al., 2013). Takođe uspešno se koriste i polielektroliti, kao što su pr. polistiren sulfonat i poliaspartat (Phenrat et al., 2008), nekoliko polielektrolita blokiranih kopolimerima (Sirk et al., 2009) i mešavine polielektrolita (Hydutsky et al., 2007). Biorazgradivi polimeri mogu takođe stimulisati biorazgradive procese kontaminanata (Kirschling et al., 2011). Oni mogu biti dodati nZVI suspenziji u niskim koncentracijama, reda nekoliko mg/l, u cilju modifikacije površine čestica i povećanja repulzivnih sila između čestica: polimerni lanci se adsorbuju na nZVI česticama i tako formiraju sloj koji sprečava agregaciju i povećava repulzivne sile (Schrick et al., 2004). Takođe, biopolimeri mogu biti upotrebljeni i u većim koncentracijama, od 1 do 10 g/l, čime se povećava viskozitet čestice gvožđa i preventuje agregacija i sedimentacija.

Mobilnost nano Fe(0) čestica je uglavnom istraživana u laboratorijskim uslovima testovima u koloni. Nestabilisane nZVI čestice pokazuju veoma slabu mobilnost kada se injektuju u porozni medijum, dok korišćenje stabilizacionih agenasa značajno utiče na mobilnost i poboljšava transport čestica. Vršene su brojne studije ispitivanja na koloni stabilisanih nZVI čestica poliakrilnom kiselinom (Kanel et al., 2008), jednim (Saleh et al., 2007) ili više (Hydutsky et al., 2007) polielektrolita, biopolimerima uključujući guar gumu (Tirafferri i Sethi, 2009) i ksantum gumu (Della Vecchia et al., 2009b), nejonskim surfaktantima (Kanel et al., 2007), organskim materijama (Johnson et al., 2009), karboksimetil celulozom (He et al., 2007) i drugim supstancama. Retencija nestabilisanih nZVI suspenzija može se pripisati mehaničkoj filtraciji velikih čestica agregata formiranih usled privlačnih čestica-čestica interakcija, detektovanih mikrofluidnom ćelijom (Saleh et al., 2007). Prisustvo adsorbovanih polimera na nZVI čestici ima dupli pozitivan uticaj na mobilnost čestica: sloj molekula polimera smanjuje privlačne sile između čestica, preventujući formiranje velikih agregata koji se mogu ukloniti filtracijom u poroznom medijumu i u isto vreme povećava repulziju između čestica i poroznog medijuma. Tirafferri i Sethi (2009) su injektovani nestabilisane nZVI čestice u peščane kolone duge 7 cm i uprkos dužini kolone ni jedna čestica nije sakupljena na izlazu. Nasuprot tome, kada su injektovani nZVI čestice sa 0,5 g/l guar gume utvrdili su da se mobilnost značajno povećala kroz zasićenu kolonu i na izlazu se pojavilo oko 60% injektovane suspenzije. Znatno poboljšanje mobilnosti je zabeleženo i primenom nZVI čestica stabilisanih karboksimetil celulozom (Kocur et al., 2013), anjonskim surfaktantima i triblok ko-polimerima (Saleh et al., 2007).

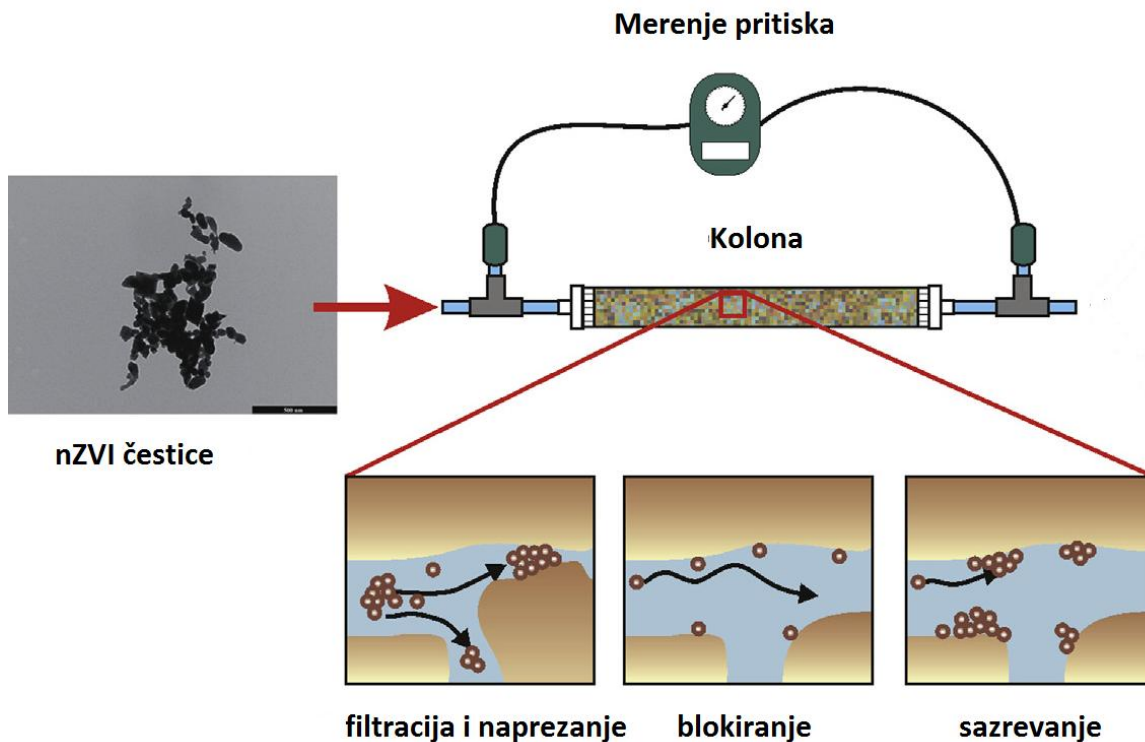
### 2.3.3.1. Transportni mehanizam

Kada se nanočestice transportuju u porozni medijum, i fizički i fizičko-hemijski mehanizmi doprinose uklanjanju koloida iz porene vode (slika 7). Depozicija usled fizičke pojave uključuje mehaničku filtraciju pojedinih čestica kao i agregata. Ovo poslednje je delimično i pod uticajem fizičko-hemijskih interakcija i može biti reverzibilan proces, dok je mehanička filtracija obično ireverzibilan proces. Dok su pojedinačne nZVI čestice značajno

manje od pora, mehaničko zadržavanje agregata je dominantan proces, a filtracija pojedinačnih čestica je vrlo verovatna, osim u ograničenim medijumima. Fizičko-hemijske interakcije između čestica i poroznog medijuma, obično rezultuje dinamičkim taloženjem i pojavom otpuštanja, uz različito ponašanje u početnoj i naprednoj fazi depozicije. Tokom početne depozicije- taloženja, (skoro) ni jedna čestica nije adsorbovana na površini čvrstih zrna, a samim tim adsorbovani koloidi nemaju uticaj na ukupnu interakciju između energije čestice i čvrstog zrna. U naprednim fazama depozicije (slika 7), značajna količina čestica se istaloži na matriksu, i na taj način utiče na kinetiku taloženja, kao „kolektor“ i uključuje i porozni medijum i istaložene čestice. Takođe, prisustvo sloja adsorbovanih molekula na stabilisnim nanočesticama može igrati ulogu u kontrolisanju transporta čestica (*Torzaban et al., 2012*). U ovoj fazi, može doći do različitih mehanizama, u zavisnosti od energije interakcija čestica-čestica i čestica-kolektor (slika 7):

- Linearni reverzibilni napad: kada su energije interakcije između čestica-čestica i čestica-kolektor slične, taloženje je neograničeno i ne utiče na količinu uklonjenih čestica.
- Fenomen blokiranja: kada je energija čestica-čestica interakcije odbojna, istaložene čestice isključuju blizinu površine kolektora iz daljeg taloženja suspendovanih koloida i tako pristupaju čvrstom zrnu (*Ko i Elimelech, 2000*).
- Fenomen sazrevanja: kada je energija čestica-čestica interakcije privlačna, istaložene čestice privlače suspendovane. Dolazi do progresivnog povećanja kinetike privlačenja što dovodi do sve većih koncentracija privučenih koloida, sve dok se porozni medijum ne začepi skroz.

U slučaju blokiranja, prisustvo sloja privučenih koloida ne utiče značajno na protok pora. U suprotnom, u slučaju sazrevanja, uticaj privučenih i suspendovanih čestica na tečnost i svojstva poroznog medija (poroznost, provodljivost, gustina tečnosti itd.) se ne može zanemariti i dolazi do začepljenja, što smanjuje poroznost i permeabilnost (*Tosco i Sethi, 2010*). Shodno tome, dolazi do problema u protoku i transportu.



Slika 7. Transportni testovi na koloni: primeri mehanizama (Tosco et al., 2014)

### 2.3.3.2. Modelovanje transporta

Transport nZVI čestica se može modelirati modifikacijom transfera materije protokom-disperzijom parcijalne diferencijalne jednačine koja uključuje „sink/source“ termin da predstavi interakcije sa čvrstim matriksom, tj. procese taloženja i oslobađanja. U jednodimenzionalnom domenu, transportne jednačine se mogu predstaviti:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_m c) + \frac{\partial(\rho_p s)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (q_m c) + \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon_m D \frac{\partial c}{\partial x}) \\ \frac{\partial(\rho_p s)}{\partial t} = f(c, s) \end{cases} \quad (23)$$

gde je  $\epsilon_m$  poroznost,  $D$  hidrodinamička disperzija,  $q_m$  „darcy“ brzina,  $c$  koncentracija suspendovanih čestica,  $s$  koncentracija istaloženih čestica (izražena kao masa istaloženih lestica po jedinici mase poroznog medijuma) i  $f$  je generička funkcija koja izražava taloženje i oslobađanje čestica kao funkciju koncentracije nZVI u tečnoj i čvrstoj fazi, kao i druge

parametre. Druga jednačina ima drugačiji oblik prema mehanizmu napada (tj. filtraciji, blokiranju, sazrevanju itd.) (Tosco i Sethi, 2009).

Teorija „čist krevet“ filtracije, eng. *clean bed* – CFT (Yao et al., 1971) se uspešno može primeniti za simulaciju rezultata dobijenih na koloni kao i na makroskali (O'Carroll et al., 2013) i pornoj skali (Boccardo et al., 2014). Međutim, visoke nZVI koncentracije koje se primenjuju ograničavaju primenu CFT teorije. CFT modeli interaguju sa pseudo-prvim ireverzibilnim kinetičkim modelom, uključujući presretanje, gravitacionu sedimentaciju i Braunovu difuziju (Tufenkji i Elimelech, 2004). Međutim, hipoteze izvedene iz CFT (rane faze taloženja koloida bez interakcija između priloženih i suspendovanih čestica, niti između suspendovanih čestica, povoljni uslovi taloženja, niske koncentracije itd.) su u mnogim okolnostima, daleko od eksperimentalnih uslova na testovima na koloni. Brojne modifikacije CFT su predložene da bi uključile sve fenomene i nekoliko je uspešno primenjeno (O'Carroll et al., 2013; Hendren et al., 2013).

Uticaj transporta koloida na poroznost, propustljivost i viskozitet tečnosti se eksplicitno uvode u model. Ponašanje „sečenje-proređivanje“ (eng. *shear-thinning*) muljeva gvožđa je opisano u modifikovanom Darsijevom zakonu (Tosco et al., 2013) i može se proširiti na račun inercijalnog protoka (Sethi, 2011). Predložena formulacija se oslanja na hipotezu 1D horizontalnog kvazi-stacionarnog protoka, konstantnog naelektrisanja i zanemarljive stišljivosti, porozni matriks, porna tečnost i taloženje čestica, i može se primeniti za simulaciju transporta nZVI u tečnostima i pornoj vodi (Hosseini i Tosco, 2013).

Za projektovanje injekcije nZVI neophodan je „full-scale“ model, kao i za predviđanje očekivane daljine putovanja čestica, finalne distribucije i koncentracije čestica gvožđa u njihovoj površini, što predstavlja fundamentalni ulaz za simulaciju reaktivnosti. Šta više, modeli transporta su potrebni za predviđanje dugoročne mobilnosti i konačne sudbine nZVI čestica u sredini. Razvoj numeričkih alata za simulaciju nZVI transporta predstavlja izazov u narednom periodu istraživanja (Tosco et al., 2014).

#### 2.3.4. Stabilizacija nano Fe(0)

Minerali gline se takođe mogu koristiti kao porozni materijali za oblaganje i stabilizaciju nZVI (Uzum et al., 2009; Zhang et al., 2010).

Gline su alumosilikati koje se mogu grubo definisati kao minerali koje čine koloidnu frakciju (<2 μ) zemljišta, sedimentata, stena i vode (Pinnavaia, 1983) i mogu se sastojati od drugih minerala kao što je kvarc, karbonat i metalni oksidi. Obično se termin glina koristi za materijali koji poprimaju plastične osobine kada se pomešaju sa malom količinom vode. Gline igraju važnu ulogu u životnoj sredini jer predstavljaju prirodni „sunder“ polutanata, vezujući njihove anjone ili katjone putem jonske izmene ili adsorpcijom. Ovo se dešava zbog toga što gline sadrže katjone i anjone na svojoj površini, a ti joni mogu biti: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>,



$K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  i  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ . Ovi joni mogu biti zamenjeni relativno lako bez uticaja na mineralnu strukturu gline (Tomašević, 2013).

### 2.3.4.1. Stabilizacija nano Fe(0) kaolinitom

Na primer, kaolinit, je obično dostupan mineral gline stabilne strukture i niske cene (Jiang et al., 2010). Mogao bi da se koristi kao porozni bazni materijal za oblaganje nZVI i za uklanjanje jona metala iz zagađenih voda.

Kaolinit je čist aluminosilikat sa vodom -  $Al_2Si_2O_5(OH)$ . U prirodi nastaje raspadanjem feldspata, takođe aluminosilikata, što je prikazano u reakciji:

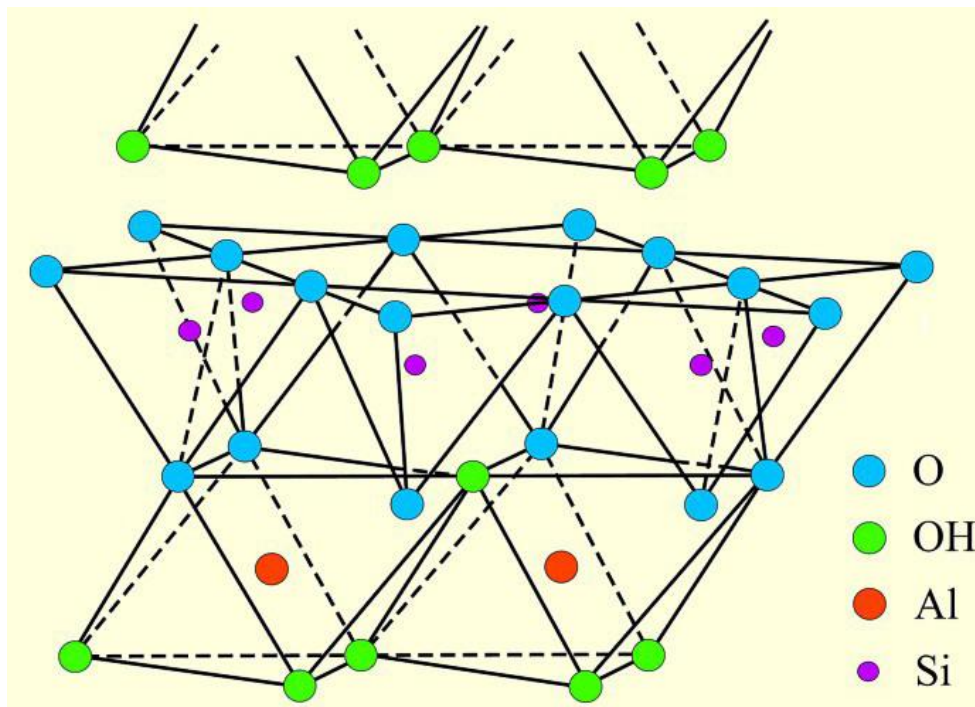


Joni silicijuma i aluminijuma se u njegovoj kristalnoj rešetki ne zamenjuju, već grade naizmenične slojeve. Rastojanje između ovih slojeva je malo, tako da tu ne mogu ući neki strani joni ili molekuli vode. Zbog toga je kaolinit dosta čist u prirodi i ne bubri u dodiru sa vlagom iz vazduha. Kristališe triklično i pojavljuje se u ljuspičastim agregatima. Beo je ili primesama različito obojen, sedefaste sjajnosti, masnog opipa.

Kaolinit ima 1:1 slojevitou strukturu, sa osnovnom jedinicom koja se sastoji od tetraedarske strukture  $SiO_4$  i oktaedarske strukture sa  $Al^{3+}$  kao oktaedarskim katjonom. Obe ove strukture se prepliću, i formiraju zajednički omotač tako da se vrhovi silicijumovog tetraedra dodiruju sa oktaedarskim omotačem. Tetraedarski omotač je okrenut preko oktaedarskog omotača tako da su im O atomi zajednički (slika 8).

Kaolinit,  $(Si_4)^{IV}(Al_4)^{VI}O_{10}(OH)_8$ , teorijski se sastoji od 46,54%  $SiO_2$ , 39,50%  $Al_2O_3$ , 13,96%  $H_2O$ . Iz ove formule se može zaključiti da nema supstitucije  $Si^{4+}$  sa  $Al^{3+}$  u tetraedarskom omotaču i da nema supstitucije  $Al^{3+}$  sa drugim jonima (npr.  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ili  $K^+$ ) u oktaedarskom omotaču. Zbog toga je teorijski naelektrisanje omotača negativno, ali u prirodi kaolinit ima malo negativno naelektrisanje koje potiče od slomljenih ivica kristala gline. To negativno naelektrisanje, iako malo, uslovljava da površina kaolinita nije potpuno inertna. Iako je kaolinit najmanje reaktivna glina (Suraj et al., 1998), njegova velika zavisnost od pH poboljšava ili smanjuje adsorpciju metala u skladu sa pH sredinom u kojoj se nalazi (Mitchell, 1993). Adsorpcija metala je obično praćena otpuštanjem jona vodonika sa ivica minerala. Adsorpcija takođe može da se odigra na ravnim i izloženim krajevima silika i alumno struktura (Bhattacharyya i Gupta, 2008).





Slika 8. Struktura kaolinita (Tomašević, 2013)

Adsorpcija teških metala bi mogla da utiče na strukturu kaolinita, zamena vodonikovih jona i adsorpcija Pb(II), Zn(II) ili Cd(II) može izazvati oticanje, unutrašnji stres, flokulaciju ili smanjenje snage smicanja i povećanje hidrauličke provodljivosti i stišljivosti. Dalje, supstitucija H<sup>+</sup> jona metalnim jonima mogla bi da utiče na van der Waalove sile između elemenata u kaolinitu (Miranda-Trevino i Coles, 2003).

Kaolinit kao jedan od dva ekstrema fizičko-hemijskog ponašanja glina, zbog svoje stabilne strukture, niske cene i dostupnosti predstavlja odličan primer poroznog materijala koji svojim prisustvom ima potencijal povećavanja aktivnosti nZVI u uklanjanju kontaminanata. Gline se koriste u tretmanima stabilizacije jer su u vodenoj sredini dobri adsorbenti za metalne jone. Tu sposobnost duguju visokom kapacitetu katjonske izmene i velikoj specifičnoj površini. Pored toga gline imaju prednost jer su veoma rasprostranjene i predstavljaju jednu od najjeftinijih tehnologija (Abollino et al., 2008).

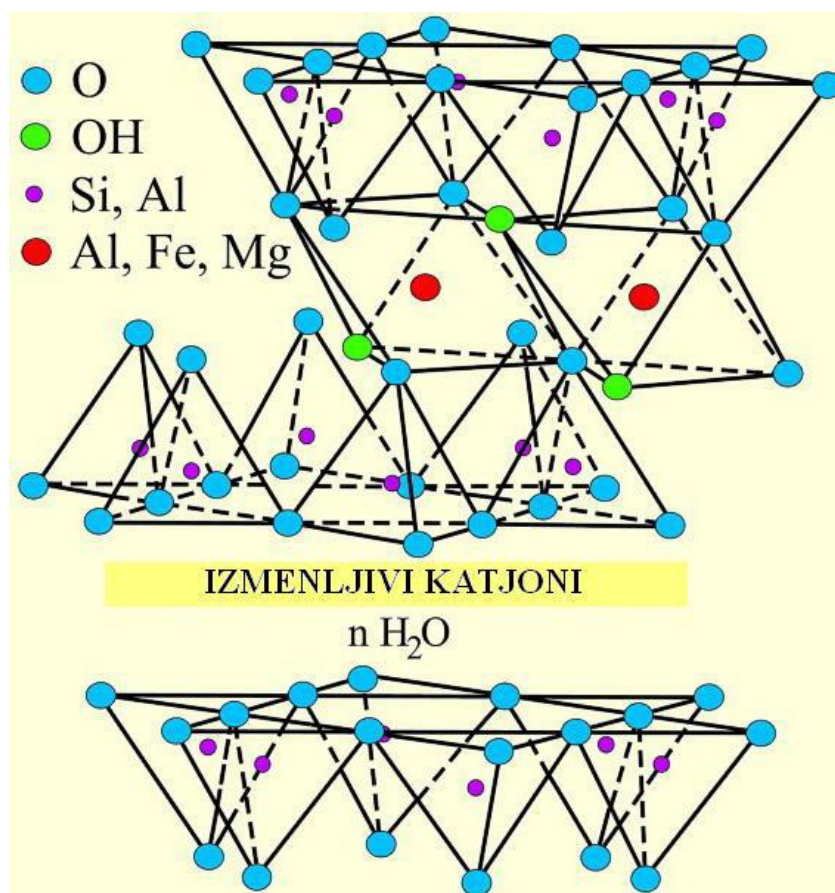
Dokazano je da kaolinit svojim prisustvom stabilizuje i disperguje čestice nZVI, kao i to da sprečava agregaciju nZVI čestica i samim tim utiče na povećanje reaktivnosti, povećavajući mehaničku čvrstoću (Noubactep, 2009).

#### 2.3.4.2. Stabilizacija nano Fe(0) bentonitom

Bentonit kao jeftin i efikasan adsorbent, ima veliku mogućnost primene kod uklanjanja teških metala zbog obilja karakteristika, hemijske i mehaničke stabilnosti, visoke

sposobnosti adsorpcije i jedinstvenih strukturnih osobina (Bhattacharyya i Gupta, 2008). Uklanjanje teških metala pomoću bentonita bazira se na jonskoj izmeni i mehanizmu adsorpcije usled velikog katjonskog izmenjivačkog kapaciteta bentonita (CEC) i specifične reaktivne površine (Bhattacharyya, 2008). Iz ovih razloga se bentonit upravo koristi kao porozni materijal za oblaganje sintetizovanog nZVI. Ovim se može dokazati i postići to da se čestice nZVI efikasno mogu distribuirati preko poroznog bentonita, rezultirajući značajno povišenom reaktivnošću, postojanošću i mehaničkom snagom do smanjenja aglomeracije čestica nZVI.

Bentonit je glina vulkanskog porekla, koja kao glavnu komponentu sadrži glineni mineral montmorilonit. Montmorilonit se sastoji od dve tetraedarske strukture sa centralnom aluminijumskom oktaedarskom rešetkom. Tetraedarska i oktaedarska rešetka su kombinovane tako da ivice tetraedra svake silicijumove rešetke i jedan od hidroksi omotač oktaedraske structure formiraju zajednički omotač. Atomi u ovom omotaču koji su zajednički za obe rešetke su joni kiseonika (Bhattacharyya i Gupta, 2008). Struktura montmorilonita data je na slici 9.



Slika 9. Struktura montmorilonita (Tomašević, 2013)

Formula montmorilonita je  $(\text{Si}_{7,8} \text{Al}_{0,2})^{\text{IV}} (\text{Al}_{3,4} \text{Mg}_{0,6})^{\text{VI}} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$  i teorijski sastav mu je sledeći: 66.7%  $\text{SiO}_2$ , 28.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{H}_2\text{O}$ . Ova formula ukazuje na to da postoji supstitucija  $\text{Si}^{4+}$  sa  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedarskoj strukturi i  $\text{Al}^{3+}$  sa  $\text{Mg}^{2+}$  u oktaedarskoj strukturi, te se zato i očekuje negativno naelektrisanje ove gline (Hua et al., 2012). Ovo negativno naelektrisanje je izbalansirano sa izmenljivim katjonima adsorbovanim između rešetki i oko njihovih ivica. Montmorilonit je mineral gline sa značajnom izomorfnom supstitucijom. Izmenjivi katjoni u 2:1 omotaču balansiraju negativno naelektrisanje nastalo izomorfnom supstitucijom (Tomašević, 2013).

Kinetika katjonske razmene je brza i katjoni kao što su  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  formiraju spoljne površinske komplekse. U prilog katjonskoj izmeni ide i pH zavisno usvajanje metala (Wang et al., 2009b). U ovom procesu adsorpcije, adsorbovani joni su vezani za površinu gline, deleći jedan ili više liganda (uobičajeno kiseonik) sa katjonima adsorbentima kao izolovanim kompleksima. Sa povećanjem pH ili koncentracije adsorbovanih katjona, može doći do precipitacije metala (Bhattacharyya i Gupta, 2008; Hua et al., 2012).

Kapacitet adsorpcije metala na montmorilonitu raste sledećim redosledom  $\text{Pb} = \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Ni}$  (Abollino et al., 2008).

#### 2.3.4.3. Stabilizacija nano Fe(0) karboksimetil celulozom

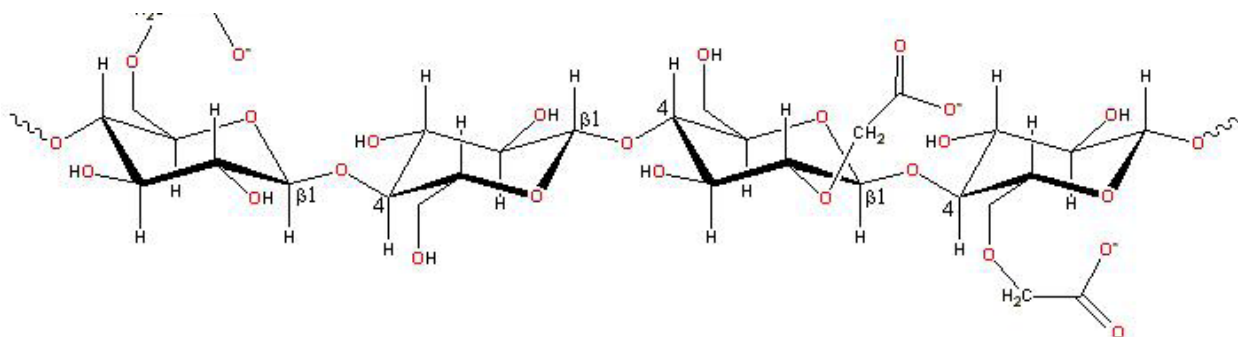
Celuloza je najrasprostanjeniji polisaharid, čak se može reći da je ima više nego svih ugljenih hidrata zajedno. Glavni je strukturni element ćelijskih zidova viših biljaka. Svake godine se fotosintezom stvaraju u biljkama bilioni tona celuloze. Zbog svoje rasprostranjenosti, celuloza je postala značajna industrijska sirovina, kao i tema velikog broja istraživanja, sa različitim aspektima interesovanja, kao što su: hemijska i fizička struktura i svojstva, tipovi reakcija, njena sinteza, izdvajanje, prečišćavanje i mogućnost primene.

Celuloza je polisaharid čiju strukturu čini, kao i kod skroba, niz glukoznih jedinica povezanih 1,4-glukozidnom vezom. Ali, za razliku od skroba, celuloza ima poli- $\beta$ -glukozidnu konfiguraciju. Stupanj polimerizacije glukoze može biti od 2000 do 6700. Rendgenskom analizom utvrđeno je da se celuloza sastoji od dugačkih paralelnih lanaca povezanih vodonikovim vezama, posledica kojih je kristalična struktura celuloze. Ne rastvara se u vodi i nema ukusa. pripada grupi neredukujućih ugljenohidrata. Potpunom hidrolizom daje D-glukozu.

Derivati celuloze mogu biti estri (npr. celuloza acetat, celuloza ksantogenat, celuloza fosfat, celuloza sulfat, celuloza acetatftalat) ili estri (npr. karboksimetil celuloza, sulfoetil celuloza, hidroksietil celuloza, hidroksipropil celuloza). Derivati celuloze u vodenom rastvoru deluju kao zgušnjivači, emulgatori, stabilizatori...

Karboksimetil celuloza (slika 10) je industrijski derivat celuloze, jeftin je i kao sirovina dostupan na tržištu. Ovaj materijal je biorazgradiv, njegova upotreba je potpuno

bezbedna, jer nema toksične efekte na živa bića. Biološka razgradnja materijala je veoma korisna za životnu sredinu jer ne postoji akumulacija i zagađenje.



Slika 10. Struktura karboksimetil celuloze (Tomašević, 2013)

Stabilizacija nano Fe(0) karboksimetil celulozom vrši se presintetskom stabilizacijom, razvijenom od strane istraživača na Auburn univerzitetu (He i Zhao, 2005), koja uključuje modifikovanu hemijsku precipitaciju u prisustvu polimera koji stabilise nZVI prilikom njegove precipitacije. CMC kontroliše nukleaciju limitirajući tako agregaciju tokom sinteze (Madhavi et al., 2012). Presintetska stabilizacija sa odabranim anjonskim polimerima koji omogućavaju snažno elektrosterično odbijanje se pokazala kao veoma dobar način stabilizacije. Pored toga, ovaj metod omogućava i jednostavnu manipulaciju dimenzija čestica (O'Carroll et al., 2013), a dodatnu dobit predstavlja i to što polimerne presvlake/stabilizatori mogu biti izvor energije koji će stimulisati mikrobiološku aktivnost, naročito u sredinama siromašnim ugljenikom. Ovakve vrste stabilizatora mogu opstati u podzemnoj vodi i tokom perioda dugih nekoliko meseci u različitim uslovima (Crane i Scott, 2012).

### 2.3.5. *In-situ* primena nanomaterijala za dekontaminaciju podzemnih voda

*In-situ* upotreba nZVI podrazumeva njegovo uvođenje u podzemlje kroz direktne injekcije (slika 11), recirkulaciju injekcionih bunara ili pneumatsko frakturisanje (Henn i Waddill, 2006; Quinn et al., 2005). Ove *in-situ* metode mogu dostići do kontaminiranih područja kojima se ne može lako pristupiti i primeniti drugi oblik tretmana, kao što su npr. infrastrukturna izgradnja (Elliot i Zhang, 2001). Treba napomenuti da, međutim, uspešna injekcija nZVI čestica predstavlja jedan od glavnih tehničkih izazova za *in-situ* primenu zbog injekcionog radijusa i distribucije nZVI čestica. Ovi aspekti se moraju razmotriti pre primene (Tosco et al., 2014).

Injektiranje nanočestica je konceptualno moguće na gotovo svim lokacijama i dubinama podzemne vode, metoda injekcije, distribucija i količina injektovane količine

zavise od geologije i geochemije kontaminanta, a ne od lokacije mesta. U cilju obavljanja delotvorne injekcije neophodno je izvršiti sva geološka i hidraulička i hemijska ispitivanja. Najbolje je izvršiti pilot testiranje na maloj oblasti i utvrditi da li postoje neki nepredviđeni parametri. Prikupljeni podaci određuju strategiju remedijacije, uključujući sastav, količinu i koncentraciju nZVI, injekcionu aparaturu, lokacije, dubinu, orijentaciju, pritisak, protok i trajanja. Ostali faktori koji se moraju razmotriti su: sigurnost radne snage, potencijalno oslobađanje nZVI u slučaju akcidenta, uticaj izvođenja na lokalnu floru i faunu, strategija monitoringa i ponovnog tretmana. Na predlog *Tratinynek i Johnson* (2006) metod injekcije nZVI se može prilagoditi tretmanu mobilne i imobilne kontaminacije (slika 11). Za tretman mobilnih kontaminanata, koriste se nZVI slabe mobilnosti za formiranje „zone reaktivnog tretmana“. Nanočestice se sekvencijalno injektuju i adsorbuju nativni materijal akvifera, formirajući fizičko-hemijski filter. Za tretman statičkog kontaminacionog tela, zvan nevodene faza tečnosti (eng. non-aqueous phase liquid – NAPL), obično se koriste mobilne nZVI čestice i injektuje se uzvodno pri direktnom tretmanu. Obe metode se oslanjaju na izuzetno precizna merenja uslova na licu mesta i brzinu korozije nZVI čestica, U poređenju sa permeabilnim reaktivnim barijerama, veoma malo se zna o efektu začepjenja pora izazvanim fizičkim prisustvom nZVI i njegovih korozivnih produkata. Na primer ferihidrit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ima do 600% veću masu jednake količine Fe(0) (*Noubacter et al., 2012*). U određenim okolnostima ovo bi moglo biti korisno. Međutim, ako se nepravilno primenjuje, kontaminacija može biti usmerena na drugu lokaciju. Ovo je izuzetno značajan faktor i veoma je razrađen u literaturi (*Noubacter et al., 2012*).

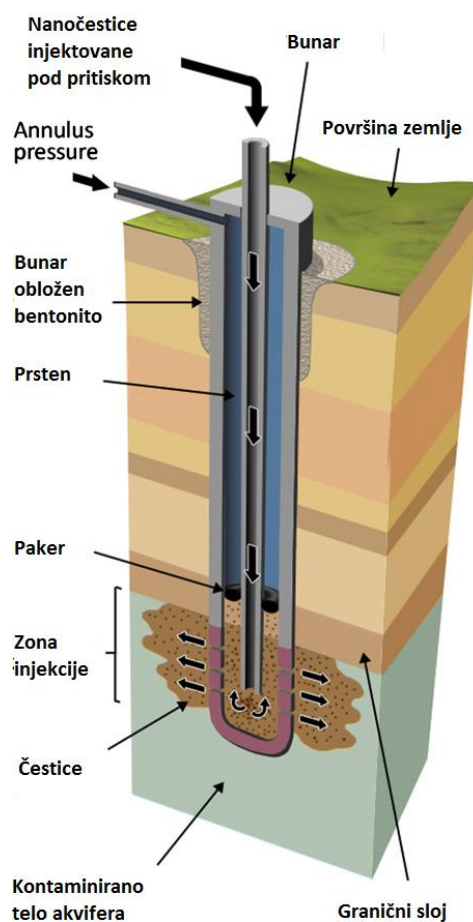
Tip i koncentracija geohemijskih konstituenata podzemne vode (uključujući i kontaminante) ima veoma jak uticaj na mehanizam raspoređivanja nZVI sa potrebnom količinom nZVI čestica, koja se koristi za hemijsko kompleksiranje vode i prevenciju remobilizacije teških metala i radionukleida. Takođe, prisustvo elektron donora, na mestima akvifera iz okolnog sedimenta, može izazvati neželjenu aglomeraciju nZVI i naknadno geliranje i zatvaranje pora. Shodno tome, pored standardnog monitoringa lokacije, poželjno je određivanje fizičke distribucije i hemijskog oblika nZVI, da bi se dobila povratna informacija u vezi progresije/evolucije u raspoređivanju sistema. Trenutno ne postoji mobilni uređaj koji bi mogao sa detektuje nanočestice *in-situ*. Međutim, merenje oksidaciono-redukcionog potencijala podzemne vode je efikasan parametar za određivanje performansi nZVI čestica (*Crane i Scott, 2012*).

Predloženo je da za primenu na terenu treba najmanje 3 g/l nZVI za uspešnu degradaciju kontaminanata (*Saleh et al., 2007*). Međutim, koncentracije injektovanih muljeva prosečno iznose oko 10 g/l (*Henn i Waddill, 2006; Phenrat et al., 2009a*), mogu se primeniti i niže koncentracije kao što su 0,75-1,5 g/l (*Elliott i Zhang, 2001*) ili veće oko 50 g/l (*Tuomi et al., 2008*). Koja će se koncentracija primeniti zavisi od više faktora, u zavisnosti od zone arhitekture, dimenzije kontaminanta, vrste kontaminanta, hidrogeoloških uslova itd. Na primer, neka polja koriste ciljane zapremine od 40-7300 m<sup>3</sup> sa ukupnom masom injekcije nZVI u rasponu od 1,7 kg pa i do 2000 kg. nZVI muljevi mogu biti

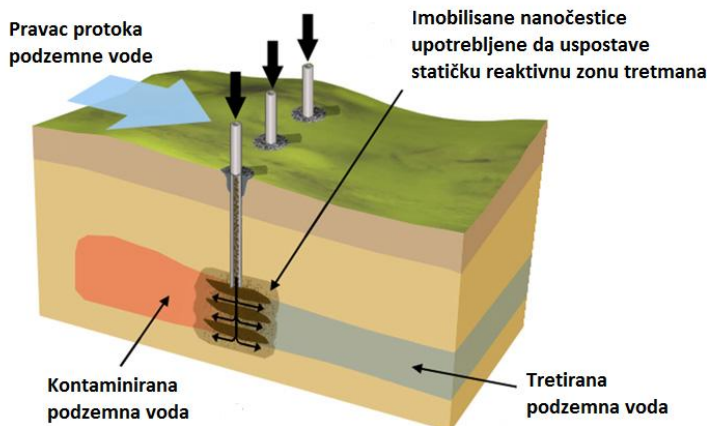


injektovani više puta na istom mestu, na primer kada se redukcioni kapacitet nZVI čestica koristi u kratkom vremenskom roku (nekoliko nedelja) (Liu i Lowry, 2006). Reaktivni životni vek nZVI čestica se procenjuje na 4-8 nedelja, mada to u velikoj meri zavisi od karakteristika čestica (npr. veličine, structure stabilizatora itd.) i okolnih uslova životne sredine, posebno pH vrednosti, jer najviše utiče na brzinu oksidacije nZVI čestica. U laboratorijskim uslovima, uočen je kraći životni vek, 1-2 nedelje, malih, amorfnih nZVI čestica (He et al., 2007; Liu i Lowry, 2006), dok je uočen i duži životni vek, duži od 2 meseca, pa čak i do godinu dana za veće ili više kristalne čestice (Elliott i Zhang, 2001; Liu i Lowry, 2006; Schrick et al., 2002).

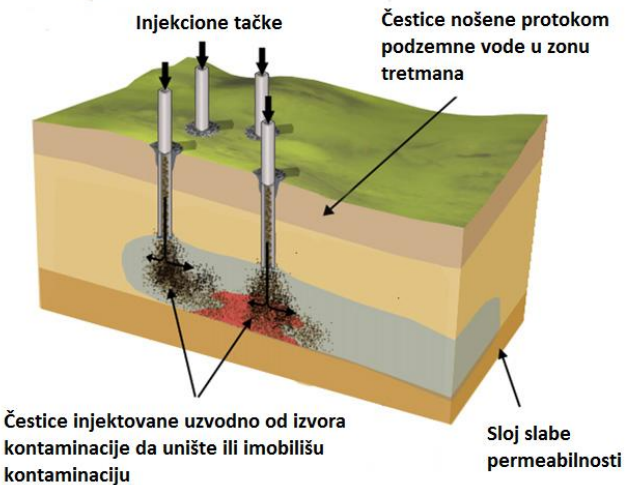
### (a) Injeksija nanočestica



### (b) Injeksija nanočestica- imobilna kontaminacija



### (c) Injeksija nanočestica - mobilna kontaminacija



Slika 11. Remedijacija akvifera injektovanjem nZVI suspenzije direktno u izvor kontaminacije (Crane i Scott, 2012)

Kao što je već spomenuto, do danas su se nZVI čestice veoma razvile i upotrebljavaju se za degradaciju širokog spectra kontaminanata, uključujući halogenovana organska jedinjenja, policiklične aromatične ugljovodonike (PAH), pesticide i teške metale (Chang i

Kang, 2009; Li et al., 2006; Liu i Lowry, 2006; Yoo et al., 2007). Posebno je razvijena degradacija hlorovanih rastvarača, zbog toga što su najčešći zagađivači zemljišta i podzemnih voda i krajnji proizvod degradacije često relativno bezopasnih ugljovodonika (Lien i Zhang, 2001; Schrick et al., 2002; Zhang, 2003). Produkcija manje toksičnih intermedijernih proizvoda, u nekim slučajevima, je takođe prednost za upotrebu nZVI čestica u poređenju sa krupnim česticama gvožđa, kao što su degradacija trihloroetilena bez produkcije vinil hlorida ili degradacija hloroforma bez produkcije dihlormetana (Choe et al., 2001). Brojne studije su dokumentovale vrhunsku degradaciju kontaminanata upotrebom nZVI u poređenju sa većim česticama gvožđa (Lien i Zhang, 1999; Lowry i Johnson, 2004; Nurmi et al., 2005). Na primer, primećeno je povećanje brzine degradacije polihlorovanih bifenila (PCB) sa 1,4 na 38 puta (Lowry i Johnson, 2004), povećanje 25 puta za uklanjanje šestovalentnog hroma (Cao i Zhang, 2006). Lien i Zhang (1999) su pokazali da je brzina reakcije degradacije tetrahlorometana 5 puta veća za nZVI od  $\mu$ ZVI i 90 puta veća pri upotrebi Pd/Fe nZVI. Primarni mehanizam degradacije je redukcionni mehanizam (Phenrat et al., 2009b) i formiranje površinskih kompleksa (sorpcija) (Theron et al., 2008).

Němeček et al. (2015) su ispitivali kombinovanu abiotičku i biotičku *in-situ* redukciju Cr(VI) u podzemnoj vodi primenom nZVI. U svom pilot istraživanju opisali su dve geofiksacione metode redukcije Cr(VI) kao efikasan pristup remedijaciji podzemne vode zagađene Cr(VI) – hemijsku redukciju i biotičku redukciju surutkom. Kombinacija ovih metoda rezultirala je brzim smanjenjem koncentracije Cr(VI) primenom nZVI, što je smanjilo dalje širenje kontaminacije i kasnije olakšalo primenu jeftinije biološke metode. Uspešna primena surutke kao organskog supstrata da promoviše biotičku redukciju Cr(VI) nakon primene nZVI dovela je do dugovorčnog smanjenja hroma u podzemnoj vodi. U prvoj fazi istraživanja primena nZVI dovela je do brzog, ali privremenog uklanjanja Cr(VI) sa generalno pozitivnim uticajem na autohtonu bakterijsku mikrofloru u tlu izdani. Ovo ekotoksikološko poboljšanje omogućuje rast bakterija u toku druge biotske faze. Međutim, potrošnja nZVI tokom prve, abiotske faze, dovela je do povećanja koncentracije Cr(VI). Primena surutke prouzrokovala je razvoj anaerobne bakterijske mikroflora, koja naknadno direktno i/ili indirektno doprinosi smanjenju Cr(VI). Efekat biotičke redukcije je zapažen i nanajudaljenijim pijazomertima (22m) od mesta injekcije i nakon 10 meseci od injektovanja. Mikrobološka populacija smanjuje upotrebljen nZVI, iz Fe(III) do rastvorljivih Fe(II), pod uslovima mesta injektovanja, što se može videti iz porasta koncentracije Fe(II) u podzemnoj vodi nakon injektovanja nZVI. Fenomen povećanja Fe(II) koncentracije rezuluje dodatnim smanjenjem Cr(VI) čak i pri niskoj mikrobiološkoj gustini usled potrošnje ogranske podloge. Primena organskog supstrata omogućuje delimičnu reciklažu i ponovnu upotrebu nZVI za dekontaminaciju podzemne vode.

Nakon injekcije u zemljište ili podzemnu vodu, dolazi do povećanja pH vrednosti i smanjenja redoks potencijala rastvora (Liu i Lowry, 2006; Uyusur i Ünlü, 2009), što rezultuje alkalnijoj sredini. Pored toga, začepjenje poroznih medija oko injekcionih tačaka smanjuje hidrauličku konduktivnost (Henn i Waddill, 2006), promene toka podzemnih voda kao i



promenu mikrobiološke distribucije (Shaw, 2009). Osim toga, nedavne studije zasnovane na laboratorijskim eksperimentima, pokazale su da uvođenje nZVI čestica dovodi do geohemijskih promena (tj. smanjenje uslova i stimulacija nastajanja vodonika) i promena mikrobiološke populacije (Kirschling et al., 2010). Međutim, primećeno je da se geohemijske promene vraćaju u prvobitno stanje nakon završetka reaktivnog veka nZVI čestica (oko 250 dana). Stimulisanje anaerobnog mikrobiološkog rasta i poboljšane degradacije su takođe dokumentovane nakon injektovanja nZVI na mesta zagađena trihloroetilenom (Henn i Waddill, 2006). Pored promena životne sredine usled injekcije nZVI čestica, same nZVI čestice prolaze kroz hemijske i/ili biološke transformacije. Na primer, povećanje pH pospešuje formiranje hidroksida gvožđa, na osnovu stabilnosti kompleksnih konstanti, koji mogu ugroziti porozne uslove (Henn i Waddill, 2006). nZVI mogu biti obložene rastvorenim organskim materijama kao što su huminske kiseline (Giasuddin et al., 2007). Očekuje se da transport nZVI čestica zavisi od faktora životne sredine, uključujući pH, oksidaciono-redukcioni potencijal, geohemije podzemne vode (tj. jonske jačine, prisustva rastvorenih organskih materija, sadržaja organskog ugljenika), protoka podzemne vode, prirode materije akvifera, kao što je zemljište, veličina zrna (Li et al., 2006; Sellers et al., 2009). Veće brzine podzemnih voda (porne vode) i stepen frakcionisanja zemljišta mogu povećati migraciju nZVI čestica, kao i direktno injektovanje u tokove podzemne vode (Saleh et al., 2008).

U principu, migracija nZVI čestica je procenjena na nekoliko centimetara u većini slučajeva (Saleh et al., 2008; Tratnyek i Johnson, 2006), zbog agregacije/aglomeracije nanočestiva i sudaranja i depozicije na druge površine u okruženju (Lowry i Casman, 2009). Na primer, jedna studija je dokumentovala da nZVI čestica praktično nepokretna, dok je površinski modifikovana nZVI čestica značajno povećane mobilnosti (Saleh et al., 2008), slični rezultati su zabeleženi i u drugim studijama (Kanel i Choi, 2007; Saleh et al., 2007; Schrick et al., 2004). Na osnovu eksperimenata sprovedenim na kolonama, zabeleženo je da elektrostatički stabilizovane čestice nZVI mogu migrirati od nekoliko desetina do nekoliko stotina metara u nekonsolidovanim peščanim akviferima (Saleh et al., 2008). To, međutim, nije ispitano i na terenskim istraživanjima, gde različite fizičke i hemijske heterogenosti mogu biti prisutne. Neke heterogenosti mogu dovesti do smanjenja transportne distance dok druge kao što je npr. fraktura, mogu dovesti do povećanja transporta. Rezultati laboratorijskih eksperimenata takođe ukazuju da stabilisane nZVI čestice mogu ostati mobilne i od 8 meseci, u zavisnosti od hidrogeohemije mesta na kom se nalaze kao i od primenjenog stabilizacionog agensa (Kim et al., 2009). Uloga prirodnih stabilizatora na nZVI mobilnost još nije u potpunosti objašnjena, mada po nekim procenama se procenjuje da povećanjem stabilnosti nanočestica u vodenoj fazi mogu povećati i potencijal mobilnosti (Johnson et al., 2009).

Na svakoj zagađenoj lokaciji, sveobuhvatna analiza, koja obuhvata mnoštvo različitih kriterijuma kao što su troškovi, vreme, efikasnost sanacije, zaštita životne sredine, javno

prihvatanje i dr., je od posebnog značaja za odabir „najbolje” i najprikladnije opcije remedijacije.

Prvo, upotreba *in-situ* tehnologije koja uključuje primenu nZVI čestica može biti privlačna opcija u bliskoj budućnosti u odnosu na *ex-situ* ili tradicionalne tehnologije tretmana. Na primer, remedijacija kontaminiranih lokacija u kojima se kontaminanti nalaze dublje od 5 metara mogu biti potencijalni kandidati za *in-situ* remedijaciju, naročito ako se uzme u obzir da su troškovi iskopavanja zemljišta i tretmana obično skupi i zahtevaju poremećaje životne sredine (Karn *et al.*, 2009). Pored toga, kontaminirana područja se mogu mnogo brže sanirati upotrebom nZVI čestica (od nekoliko dana do nekoliko meseci) u poređenju sa opcijom „pump-and-treat” (pumpaj pa tretiraj) (US EPA, 2001; Zhang, 2003). Jedna od *in-situ* opcija koja se pokazala efikasnom je *In-Situ hemijska oksidacija* (eng. In Situ Chemical Oxidation-ISCO) koja uvodi injektiranje hemijskih agenasa u podlogu za degradaciju kontaminanata oksidacijom (Siegrist *et al.*, 2001; Tsitonaki *et al.*, 2010). Međutim, postoji zabrinutost zbog upotrebe relativno surovih hemijskih agenasa sa potencijalnim uticajem na životnu sredinu, uključujući geohemijske promene kao što je mobilizacija metala (Crimi i Siegrist, 2003) i negativni efekat na mikrobiološku populaciju (Hrapovic *et al.*, 2005; Tsitonaki *et al.*, 2008). Različite termalne tehnike remedijacije se takođe koriste *in-situ*, kao što je upotreba visoke temperature (100°C, zavisno od pritiska pare kontaminanta) da mobilišu i ispare kontaminante kako bi se estrahovali iz akvifera (Heron *et al.*, 2009). Ova tehnika remedijacije se pokazala kao veoma efikasna, iako je obično veoma skupa i oštećuje infrastrukturu, a i utiče negativno na mikrobiološku populaciju (Friis *et al.*, 2006). Bioremedijacija ili stimulisana redukciona dehlorinacija je druga opcija za *in-situ* remedijaciju hlorovanih rastvarača za koju se smatra da ima značajan potencijal (Scheutz *et al.*, 2008). Međutim i ona ima nedostatke jer prilikom upotrebe dolazi do inokulacije bakterijama kao i generisanja kancerogenih intermedijera (npr. vinil hlorida) i proizvodnje metana (sa potencijalnim rizicima eksplozije). Dakle, pomenute *in-situ* tehnike remedijacije imaju svojih prednosti i nedostataka, pored socio-ekonomskih faktora. Neke od glavnih prednosti primene nZVI za *in-situ* remedijaciju zemljišta ili podzemnih voda uključuje njihov visok stepen reaktivnosti (Theron *et al.*, 2008), potencijalnu isplativost (Karn *et al.*, 2009), pristup teško pristupačnim mestima (Elliott i Zhang, 2001), kraće vreme čišćenja (Karn *et al.*, 2009) i mogućnost dodatne injekcije (Liu i Lowry, 2006). Dodatni benefiti za životnu sredinu uključuju smanjenje poremećaja (bez iskopavanja) (Karn *et al.*, 2009), produkcija manje toksičnih intermedijarnih proizvoda u poređenju sa korišćenjem većih čestica gvožđa (Choe *et al.*, 2001) i potencijalnu stimulaciju anaerobnog razvoja mikroorganizama i prirodnu biološku degradaciju (Henn i Waddill, 2006). Na kraju, u odnosu na druge *in-situ* remedijacione tehnologije, nZVI može biti mnogo jeftinije rešenje (Grieger *et al.*, 2010), ali ne dok je fundamentalno razumevanje ponašanja, interakcije i uticaja nZVI na podzemnu vodu potpuno neobjašnjeno i nepoznato. Stoga istraživanja moraju nastojati da uspostave precizna predviđanja mobilnosti, reaktivnosti, sudbine i ekološkog uticaja nZVI. Takvi podaci zajedno sa očekivanom niskom cenom proizvodnje

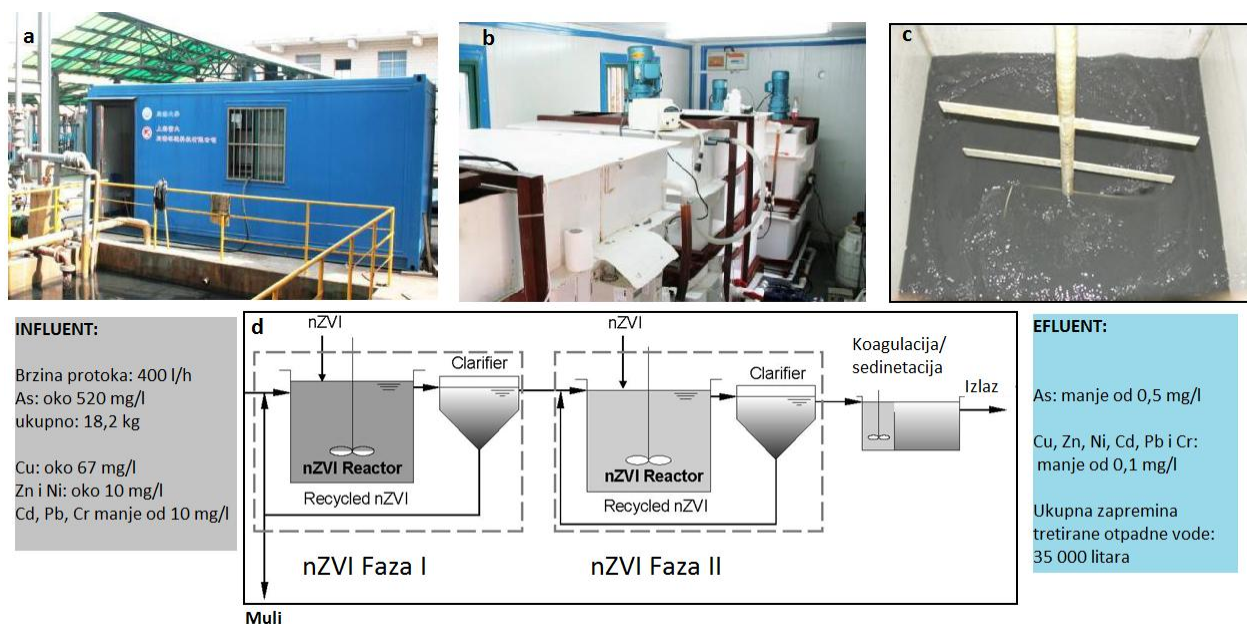
nZVI čestica će se pokazati od neprocenjive vrednosti za uspešno uspostavljanje ove tehnologije za remedijaciju kontaminiranih podzemnih voda.

### 2.3.6. Primena nanomaterijala za tretman otpadnih voda

*Li et al.* (2014) su uspešno izvršili istraživanje primene nZVI za tretman otpadne vode. Istraživanje je sprovedeno na pilot postrojenju koje je za cilj imalo da prečisti otpadnu vodu topioničarske industije sa visokim sadržajem arsena ( $\text{As} > 500 \text{ mg/l}$ ) i kompleksnom smešom jona teških metala. Tretman je obuhvatio 35 000 l otpadne vode pomoću 75 kg nZVI, pri brzini protoka od 400 l/h. Pilot postrojenje i reaktori su predstavljeni na slici 12 (a-d). Tretman se sastojao od dve nZVI jedinice i procesa poliranja. Svaka jedinica je sastavljena od nZVI reaktora sa pumpama (slika 12d). Reaktor je napravljen da liči na reaktor sa stalnim mešanjem. nZVI reaktori su kvadratnog oblika od PVC-a (slika 12b), zapremine 1600 l, sa lopaticama za mešanje koje pokreće motor snage 1,5 kW. Dve peristatičke pumpe uvode svež nZVI u reaktore. Oksido-redukcioni potencijal (ORP) i pH nZVI suspenzije u reaktoru je praćeno online elektrodama. ORP vrednosti su merene prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi. Nakon drugog reaktora (druga faza), odvajaju se nZVI čestice iz rastvora, taloženjem na dnu i vraćaju se u prvu fazu recirkulacionom pumpom, na svakih 24 h. Otpad iz 2. faze se aeriše komprimovanim vazduhom u aeracionom rezervoaru (nije prikazan) na svakih 30 min. Konvencionalni proces koagulacije/flokulacije uklanja rezidualne čvrste čestice i poli-feri-sulfat se koristi kao koagulant, a poliakrilamid kao pomoć koagulantu. Doze koagulanata su iznosile 100 mg/l i 2 mg/l, respektivno. Retenciono vreme reaktora je iznosilo 4 h. Pilot postrojenje je testirano 7 dana, po 10-14 h rada, a srednja doza nZVI je isnosila 2,14 g/l otpadne vode.

Ključni nalazi ovog istraživanja su:

- i. koncentracija arsena je smanjena sa 520 mg/l na 0,5 mg/l uz istovremeno uklanjanje Cu, Zn, Ni, Cd, Cr i Pb.
- ii. uklonjeno je 17,9 kg As upotrebom 75 kg nZVI, pri čemu je kapacitet uklanjanja iznosio u proseku 239 mg As/g Fe. Stvarni kapacitet uklanjanja može biti i veći ( $>400 \text{ mg As/g Fe}$ ) u prvom reaktoru. Velikom kapacitetu uklanjanja je doprinela velika površina nZVI čestica i katalitički efekat bakra.
- iii. precipitacija Fe(II) je igrala važnu ulogu u uklanjanju arsena.  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  je nađeno u oba reaktora pilota. Precipitacije je takođe podržana povećanjem pH vrednosti i niskim sadržajem jona Fe u toku reakcije.
- iv. Istovremeno uklanjanje teških metala pokazalo je višestruku funkciju nZVI. Taloženje bakra povećava uklanjanje arsena. Uklanjanje Ni, Pb i Cr može biti kombinovano sa efektom smanjenja i/ili adsorpcije, dok joni Zn i Cd mogu biti uklonjeni adsorpcijom i/ili ko-precipitacijom.
- v. Male veličine nZVI i jednostavan dizajn procesa, pruža praktičnost i fleksibilnost pri radu i kontroli reaktora. Konfiguracija reaktora i dizajn u dve faze pruža veliki bufer kapacitet sa dinamikom ulivanja vode.



Slika 12. Pilot postrojenje za tretman otpadne vode primenom nZVI: a) fotografija kontejnera u koji je smešteno pilot postrojenje, b) nZVI reaktor, c) nZVI suspenzija u reaktoru, d) šematski prikaz pilot postrojenja (Li et al., 2014)

Istraživanje na pilot postrojenju je pokazalo da nZVI predstavlja obećavajuće sredstvo za tretman otpadnih voda. Predstavljen način i metod primene nZVI za tretman otpadne vode, može se primeniti na širem spektru otpadnih voda koje sadrže kontaminante pogodne za sorpciju i redukciju nZVI česticama. Ovo istraživanje je izazvalo veliko interesovanje u aplikaciji za tretman otpadne vode iz industrije obojenih metala u Kini. A uspeh istraživanja se ogleda u odobrenju izgradnje „full-scale“ postrojenja za tretman otpadne vode u kome će biti primenjen isti proces uklanjanja metala nZVI česticama.

### 2.3.7. Potencijalni rizici nano Fe(0) na životnu sredinu

Procena potencijalnih rizika nanočestica se konvencionalno zasniva na dva glavna aspekta, odnosno na potencijalu izlaganja i sposobnosti da prouzrokuju štetne efekte nakon izlaganja (SCENIHR, 2009).

**Izlaganje životne sredine: ekološko ponašanje i migracioni potencijal.** Do sada nije bilo kvantitativne procene nZVI u životnoj sredini, uglavnom zbog opštih izazova otkrivanja i kvantifikacije nanočestica u matricama životne sredine (Hassellöv et al., 2008), često sa smešama kompleksa koji mogu sadržati prirodne nano čestice gvožđa. Do danas, monitoring nZVI čestica na kontaminiranim lokacijama posle *in-situ* aplikacije obično je usmeren na indirektno geohemijske parametre, uključujući pH, rastvoreni kiseonik,

potencijal oksidacije i redukcije (Macé et al., 2006). Bez obzira na procenu izloženosti životne sredine nanočesticama posle *in-situ* aplikacije očekuje se da će doći do promene ponašanja sredine, a naročito da će doći do migracije čestica daleko od mesta injektovanja, naročito u vodenim i poroznim medijumima. Očekuje se da će promene zavisići od karakteristika lokacije kao što su hidrogeološki uslovi i specifičnih površinskih svojstava nZVI. Procena migracije nZVI čestica je takođe veoma važna kada se vrši procena uticaja na životnu sredinu, jer migracija može veoma lako dovesti do šire distribucije i niskih koncentracija nZVI čestica dok inhibirani transport može dovesti do „vrućih tačaka“ nZVI sa velikim koncentracijama blizu mesta injektovanja ili unutar oblasti tretmana. Kao što je već spomenuto, ne očekuje se migracija nZVI čestica veća od nekoliko centimetara u većini uslova sredine usled sudara i kontakta sa površinama poroznog medijuma uključujući i akvifere podzemne vode (Saleh et al., 2008; Tratynek i Johnson, 2006; Wiesner et al., 2006). Ovo je podržano činjenicom da akvifer, podzemne i površinske vode obično ima jonsku snagu veću od  $10^{-4}M$  i značajne koncentracije kalcijuma ili magnezijuma, pri čemu će transport nZVI verovatno biti ograničen kroz retenziju (Theron et al., 2008). Nanočestice sa visokom hemijskom reaktivnošću i niskom rastvorljivošću, kao nZVI, generalno imaju otežan transport (Sellers et al., 2009; Singh et al., 2009) i ne očekuje se da nanomaterijali sorbovani na površinu zemljišta ili sedimenta dopu do vode kao rastvorene čestice (OECD, 2009). Međutim, primena stabilizacije nZVI čestica različitim agensima može povećati mobilnost nZVI čestica (Saleh et al., 2008) što je potvrđeno na osnovu rezultata laboratorijskih eksperimenata, ali ne i na praktičnoj primeni, te se ne zna da li će prirodna heterogenost akvifera uticati na transport čestica. Neke studije na terenu su zabeležile da migracija nZVI čestica dalja nego što se prvobitno očekivalo bazirano na prirodnoj migracionoj brzini (Elliott i Zhang, 2001; Latif, 2006), uz mogućnost recirkulacije podzemne vode pre injektiranja koja takođe ima uticaj na uzrok neočekivane daljine migracije čestica (Elliott i Zhang, 2001). Osim toga, drugi procesi, još nedovoljno istraženi, mogu imati i dodatne uloge u ponašanju i migraciji nZVI čestica, uključujući i nepredviđene puteve izloženosti. Stoga, dugoročno ponašanje i migracija u životnoj sredini je i dalje praktično nepoznato.

**Izloženost životne sredine: transformacija i degradacija.** Posebno zbog toga što je nZVI veoma reaktivno, očekuje se da će doći do niza transformacija u životnoj sredini bilo hemijskim (npr. abiotičke, redoks transformacije) ili mikrobiološkim procesima (tj. biodegradacija) (Lowry i Casman, 2009; Shaw, 2009). Na primer, pored oksidacije Fe(0) i potencijalnog pokrivanja površine prirodnim organskim materijama, karbonati i sulfidni minerali takođe mogu precipitirati (Reinsch et al., 2010). Osim toga, stepen do kojeg nZVI i/ili njegovi stabilizatori mogu biti razgrađeni, putem biotskih ili abiotskih procesa, je i dalje nepoznato, naročito na duži vremenski period. Kim et al. (2009) su došli od zaključka da stabilizatori mogu poslužiti kao izvor uljenika u bioremedijaciju. Činjenica da neke bakterije mogu udisati oksid gvožđa na nanočestici i time menjati površinu nanočestice bilo rastvarajući oksid gvožđa ili oksihidroksida u fazi voda-čestica ili generisati reaktivni Fe(II)



na površini (Gerlach et al., 2000). Neke studije su pokazale da ovakva disolucija nZVI čestica preko mikrobioloških procesa korozije može smanjiti potencijal migracije nZVI čestica (Lowry i Casman, 2009).

Postoji izvesna zabrinutost o perzistentnosti nZVI u životnoj sredini (tj. sposobnosti da ostanu u životnoj sredini, EU, 2006), u originalnom „roditelj” obliku ili transformisanom „kćerka” obliku čestica kao gvožđe-oksidi, kombinovani sa potencijalom za transport u podzemnu podlogu (Theron et al., 2008). Međutim, podaci o potencijalnoj perzistentnosti nZVI u originalnom „roditelj” obliku ili transformisanom „kćerka” obliku su praktično nepostojeći, mada su neke studije istraživale životni vek Fe(0) u nZVI česticama (Li et al., 2010; Liu i Lowry, 2006; Reinsch et al., 2010).

**Izloženost životne sredine: potencijalna izloženost organizmima i bioakumulacija.** Drugi parametri koji mogu imati važnu ulogu u određivanju ekspozicije nZVI u životnoj sredini, obuhvataju relevantne puteve izloženosti, potencijalno izložene organizme, doze (npr. masa, koncentracija, površina, itd. iako je i dalje nejasno koje se jedinice koriste za nanočestice) (SCENIHR, 2009) kao i potencijal bioakumulacije. Svi ovi parametri su uglavnom nepoznati, iako postoje podaci o masi i koncentraciji nZVI čestica koje se injektuju na nekim terenima.

Podzemni mikrobi i drugi organizmi koji žive u zemljištu, uključujući bakterije, protozoe, gljive, mogu biti izloženi nZVI u blizini mesta injektovanja, kao i drugi jednoćelijski organizmi kao što su neke vrste algi i plankton, posebno ako nZVI migrira u površinu i/ili u okruženju. U stvari, brojna mikrobiološka populacija korišćena za mikrobiološku degradaciju takođe može biti ugrožena nZVI česticama, uključujući dehalorespiratore, disimilator reduktore gvožđa, metanogene i homoacetogene bakterije (Lowry et al., 2009). Ostali organizmi, stanovnici zemljišta, uključujući beskičmenjake, takođe mogu biti izloženi nZVI uticaju, oko mesta gde su čestice injektovane, dok vaskularne biljke imaju potencijal da budu izložene kroz korenski sistem koji se dobro širi ispod površine, dostižući delove podzemnih voda u nekim slučajevima (Imada et al., 2008). Navedeni organizmi mogu biti uvedeni u lanac ishrane i time izložiti i druge organizme, ali ne postoje podaci koji bi mogli potkrepiti ovo ili opovrgnuti. Slično tome, ne postoje podaci koji se odnose na bioakumulaciju. Iako se gvožđe nalazi u životnoj sredini, njegova nastala nano Fe(0) čestica ili stabilisana čestica može imati neočekivanu sudbinu ili ponašanje u životnoj sredini, koje se razlikuje od normalno očekivanih konvencionalnih oblika gvožđa (Boxall et al., 2007; Klaine et al., 2008). Postaje sve jasnije da su ove ekološke interakcije vrlo složene i da je većina tih procesa nepoznata.

**Hazardni potencijal: pregled ekotoksikoloških efekata.** Postoji ograničen broj studija koje su ispitivale toksični ili ekotoksični potencijal nZVI čestica. Nekoliko istraživanja je vršeno na efekte nZVI na vodene organizme, Li et al. (2009) su ispitivali uticaj nZVI na antioksidativnu enzimsku aktivnost i peroksidaciju lipida u Medaki (*Oryzias latipes*). Rezultati su pokazali da nZVI izaziva poremećaje u oksidativnom odbranbenom sistemu embriona i odraslih jedinki, kao i oksidativna oštećenja embriona pri

koncentracijama od 0,5 mg/l. Odrasla riba je takođe pokazala antioksidativni poremećaj bilansa iako je bila u mogućnosti da se brzo oporavi. Pored toga, patohistološke i morfološke promene su primećene na škrkama i crevima odraslih riba. U samo dve objavljene studije, koje su istraživale uticaj nZVI na ribe, autori su zaključili da izloženost dozi od 50 mg/l nZVI tokom 5 dana nije uzrokovalo smrtnost (*Oberdöster et al., 2006*). Međutim, zabeležene su neke promene u regulaciji gena, uključujući i gene koji kodiraju protein, inflamiraju i stvaraju antioksidativnu odbranu. U istoj studiji, ispitivani su efekti nZVI na *D. magna*, gde su autori zaključili da EC50 vrednost može iznositi 55 mg/l, 48 h, što je istog reda veličine za toksičnost Fe(II) (EC50, 24 h, 17,2 mgFe/l, dodat kao Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (*Calleja et al., 1994*). Još uvek nisu ispitani uticaji nZVI na alge i rakove. *Lee et al. (2008)* su pronašli da nZVI ima jaku i direktnu baktericidnu aktivnost pod deaerisanim uslovima sa linerarnom korelacijom između Log inaktivacije *E. coli* i doze nZVI. Jak baktericidni efekat je jedinstven za nZVI u poređenju sa ostalim jedinjenjima gvožđa (uključujući i ZVI), ukazujući da je efekat zavisao od veličine čestice. Toksičnost nZVI u uslovima zasićenim kiseonikom je značajno manja od deaerisanih uslova, što je u vezi sa oksidacijom i formiranjem oksidnog sloja. To je dokazano u studiji *Li et al. (2010)* gde je pokazano da kompletna oksidacija nZVI u aerobnim uslovima nema baktericidne efekte. Pronađeno je i da je Fe(II) toksičnije u deaerisanim uslovima. Pored toga, nZVI uzrokuje značajna fizička oštećenja ćelijske membrane, što može dovesti do inaktivacije ćelije penetracijom kroz ćelijsku membranu i izazivajući fizička oštećenja ili poboljšanjem biocidnog dejstva Fe(II). Smatra se da je toksični mehanizam Fe(II) indukovano reaktivnim oblicima kiseonika kroz Fentonovu reakciju. Ono nije iznenađujuće obzirom da brojne studije navode da je elementarno gvožđe povezano sa reaktivnim oblicima kiseonika, lipidnom peroksidacijom, oksidativnim stresom i oštećenjima DNK i protein (*Keenan et al., 2009*). *Auffan et al. (2008)* su ispitivali uticaj nZVI na ćelije *E. coli* i poredili ga sa uticajem nanočesticama oksida gvožđa (magnetite i maghemite) i utvrdili da je nZVI najtoksičnija čestica i da su razlike u toksičnosti povezane sa razlikama u redoks obliku gvožđa. Oksidativni stres iz reaktivnog kiseonika je glavni toksični mehanizam nZVI čestica, iako neki autori navode da dolazi i do poremećaja ćelijske membrane i elektron/ion transportnim lancima. *Xiu et al. (2010)* su ispitivali uticaj nZVI na TCE-dehlorisane mešane kulture koje su sadržale *Dehalococcoides spp.* Pronašli su da nZVI izaziva početnu inhibiciju dehlorinacije, verovatno kroz poremećaj ćelijskog zida, ali su se populacije oporavile posle nekog vremena (oko 300 h). Zaključili su da nZVI izaziva stimulaciju metanogena kroz proizvodnju vodonika, koji se zatim može koristiti kao elektron donor i dehlorisati bakterije. Njihovi nalazi su takođe potvrđeni studijom u kojoj dodavanje nZVI i nZVI obloženog poliaspartatom stvara redukcione uslove, produkujući H<sub>2</sub> i stimulišući sulfat reduktore i metanogene populacije (*Kirshling et al., 2010*). Izlaganje nZVI i obloženim nZVI nije imao štetan uticaj na mikroorganizme, i zapravo izlaganje obloženim nZVI je povećalo bakterijsku populaciju za jedan red veličine. U isto vreme, mikrobiološka populacija je nastavila da se razilazi čak i nakon reaktivnog života nZVI (oko 250 dana).



U studiji, koja može biti relevantnija za ispitivanje toksičnosti na ljude od ekotoksičnosti, *Phenrat et al.* (2009b) su ispitivali neurotoksične efekte nZVI, „starijih“ nZVI (oksidovanih), magnetnih nanočestica i površinski modifikovanih nZVI čestica (obloženih sa PAA). Rezultati su pokazali da je najtoksičniji za neurone i mikroglijane ćelije glodara, uglavnom oksidativni stres. Mitohondrijalni otok i apoptoza su primećene nakon izlaganja nZVI česticama. „Stariji“ nZVI je manje toksičan od svežeg nZVI, i dok površinski modifikovani nZVI smanjuje toksičnost u poređenju sa svežim nZVI, obloge takođe, potencijalno olakšavaju unos ćelija u citoplazmu i jezgro. Ulogu površinskih premaza su istraživali i *Li et al.* (2010) i došli do zaključka da obloženo nZVI (polistiren sulfonatom, poliaspartato i prirodnim organskim materijama) značajno smanjuje toksičnost na *E.coli*. *Keenan et al.* (2009) su takođe ispitivali efekat nZVI na ljudske bronhijalne epitelne ćelije i otkrili da su efekti na vitalnost ćelija i unutrašnju produkciju ROS praćeni dozom uzrokovane eksplozijom antioksidanasa. U ovoj studiji, starije nZVI smanjuju citotoksičnost. Slično su *Lee et al.* (2008) zaključili, da se toksičnost odnosi na oslobađanje Fe(II), pri čemu se oksiduje nZVI i nastaju oksidi Fe(II) kao što su  $O_2^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $OH\cdot$  i Fe(IV) (*Keenan et al.*, 2009). Ova studija je takođe zaključila da je Fe(II) preduslov za oštećenje ćelija i da Fe(0) ne doprinosi direktno citotoksičnosti. Mada još uvek nije dovoljno istraženo koja koncentracija nZVI injektovanog na određenom mestu može uticati na organizme, kroz sudbinu migracije u žiotnoj sredini, kao i ponašanje nZVI. S obzirom na nedostatak podataka u ovoj oblasti istraživanja, bilo kakvi preliminarni pokušaji poređenja očekivane koncentracije nZVI u životnoj sredini sa onima za koje je primećeno da izazivaju efekte u laboratorijskim studijama, može dovesti do prevremene procene u ovoj fazi. Ipak, na osnovu veoma ograničenog broja recenzija i objavljenih studija koje se odnose na toksikološke i ekotoksikološke efekte nZVI, ovi podaci ukazuju na:

- i. relativno nisku akutnu toksičnost za vodene organizme, iako su subletalni efekti posmatrani na niskim koncentracijama (<1 mg / l),
- ii. dokazano je da se nZVI vezuju za organizame i ćelije i izazivaju histološke i morfološke promene u nekim vrstama,
- iii. neki premazi smanjuju toksičnost uglavnom kroz smanjenje mogućnosti za vezivanje,
- iv. efekti su povezani sa oslobađanjem Fe(II) iz nZVI i kasnijom proizvodnjom reaktivnih oksidativnih vrsta, te ometanjem mobilnih membrana što dovodi do ćelijske smrti, lize i mogućeg unapređenja biocidnih efekata Fe(II) i
- v. starenje nZVI pod aerobnim uslovima smanjuje toksičnost nZVI čime se Fe(0) brzo oksiduje (*Grieger et al.*, 2010).

### 2.3.8. Nano Fe(0) produkovano „zelenom” sintezom

„Zeleniji” procesi, prijateljski naklonjeni životnoj sredini, u hemiji i hemijskoj tehnologiji postaju sve više popularni u rešavanju problema kontaminacije životne sredine.

Iako su UV zračenje, tehnologije aerosola, litografija, laserska ablacija, ultrazvučna polja i fotohemijske redukcione tehnologije uspešne metode u produkciji nanočestica, one ostaju i dalje skupe metode koje uključuju korišćenje hazardnih hemikalija. Dakle, postoji značajni interes za razvoj ekoloških i održivih metoda (*Narayanan i Sakthivel, 2010*). U isto vreme, uprkos intenzivnom razvoju nanotehnologije, negativni efekti nanomaterijala su i dalje relativno nepoznati. Sinteze takvih materijala upotrebom ekoloških i biokompatibilnih reagenasa mogu smanjiti toksičnost materijala i bioprodukata (*Sanchez-Mendieta i Vilchis-Nestor, 2012; Carma, 2012*). Da bi se postigao cilj mogu se koristiti netoksični rastvarači (uglavnom voda), zatvoreni reaktori, „zelene” tehnike bez reaktivnih medija i vazduha (ultrazvučne, mikrotalasne, hidrotermalne, magnetne, biološke i druge metode) i niska temperatura (*Kharissova et al., 2013*).

Tehnike koje koriste prirodnim putem nastale reagense, kao što su vitamini, šećeri, ekstrakti biljaka, biodegradabilni polimeri i mikroorganizmi, mogu se uzeti u razmatranje u razvoju nanotehnologije. Takve tehnike sinteze su dovele do razvoja ograničenog broja nanočestica (uglavnom metalnih nanočestica). Pored navedenih reagenasa, biljni materijali su najpogodniji za „biosintezu” nanočestica (*Kalaiarasi, 2010*). Za sintezu nanočestica mogu se koristiti različiti delovi biljaka, kao što su list, koren, seme i stabljike. Ključni aktivni agens za ovakvu sintezu, smatra se da, su polifenoli, prisutni npr. u čaju, otpadu proizvodnje vina, kljuci crvenog grožđa. „Zelena” sinteza nanočestica ima prednost u odnosu na druge metode zbog jednostavnosti, niske cene i obično rezultuje stabilnijim materijalima (*Kalaiarasi, 2010*).

#### 2.3.8.1. „Zelena” sinteza nano Fe(0)

Metode koje se koriste za produkciju nano Fe(0), kao što su: (1) „top-down” metode (*Li et al., 2006a*) koje koriste „vacuum sputtering” (*Kuhn et al., 2002*) ili rastvaranje gvožđe pentakarbonila ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) u organskim rastvaračima (*Karlsson et al., 2005*); i (2) „bottom-up” metode koje promovišu „rast” nanostruktura hemijskom sintezom, npr. kroz reakcije Fe(II) ili Fe(III) sa natrijum borhidridom (*Wang i Zhang, 1997*) imaju nekoliko ograničenja i nedostataka: „top-down” metoda je generalno veoma skupa i zahteva specifičnu i skupu opremu, dok se nedostaci „bottom-up” metode odnose na pitanje bezbednosti usled upotrebe toksičnog natrijum borhidrida i nastajanja zapaljivog vodonikovog gasa tokom procesa (*Li et al., 2006a*) kao i tendencije formiranja aglomerata, veoma brzo i u velikoj meri, i samim tim smanjenja reaktivnosti i degradacije efikasnosti. Svi ovi nedostaci pomenutih metoda doveli su do upotrebe principa „zelene” hemije, kao što je upotreba

„zelenijih” rastvarača i reduktanata ili do upotrebe odgovarajućih „hvatajućih” agenasa (Hoag et al., 2009).

„Zelena” sinteza nano Fe(0) koristi ekstrakte prirodnih proizvoda, u većini slučajeva lišće zelenog čaja (Chrysochoou et al., 2012; Valle-Orta et al., 2008; Huang et al., 2014a), sa visokim antioksidativnim kapacitetom. Ekstrakti čaja (polifenoli) imaju ulogu redukcionog i stabilizacionog agensa zbog toga što su polifenoli:

- 1) biodegradabilni (netoksični) i u vodi rastvorni na sobnoj temperaturi,
- 2) mogu formirati komplekse sa metalnim jonima i posle redukovati metale i
- 3) ekstrakti čaja sadrže molekule sa alkoholnim funkcionalnim grupama koji mogu biti eksploatisani za stabilizaciju nanočestica (Nadagouda i Varma, 2008; Nadagouda et al., 2010).

Polifenoli iz ekstrakta reaguju sa rastvorom gvožđa i stvaraju nano Fe(0) prema predloženom mehanizmu koji se može primeniti i na sintezu Fe<sup>3+</sup> polifenolima (Smuleac et al., 2011):



gde je *Ar* polifenolna grupa, a *n* broj hidroksilnih grupa oksidovanih gvožđem(II).

Glavne prednosti ove metode su:

- niža toksičnost korišćenog redukcionog agensa u poređenju sa borohidridom;
- ograničavanje sposobnosti koju polifenolni matriks ekstrakta indukuje na nZVI prolongirajući njegovu reaktivnost (Nadagouda et al., 2010);
- valorizacija prirodnih produkata koji u nekim slučajevima predstavljaju otpad ili nemaju neku dodatnu vrednost i
- činjenica da ekstrakti imaju visoku rastvorljivost u vodi, nisku toksičnost i da mogu da deluju kao izvor nutrijenata što može da poboljša komplementarnu biorazgradnju (Hoag et al., 2009; Machado et al., 2013).

### 2.3.8.2. „Zelena” sinteza nano Fe(0) ekstraktima lišća drveća

Dobro je poznato da lišće drveta, a pogotovo lišće drveća voća, ima visok sadržaj polifenola kao i povišen antioksidativni kapacitet (Quideau et al., 2011). Tako da, pored poznatih beneficija voća i povrća po ljudsko zdravlje (Kaur i Kapoor, 2001), ekstrakti lišća predstavljaju obećavajuće redukcionog agense za proizvodnju nZVI.

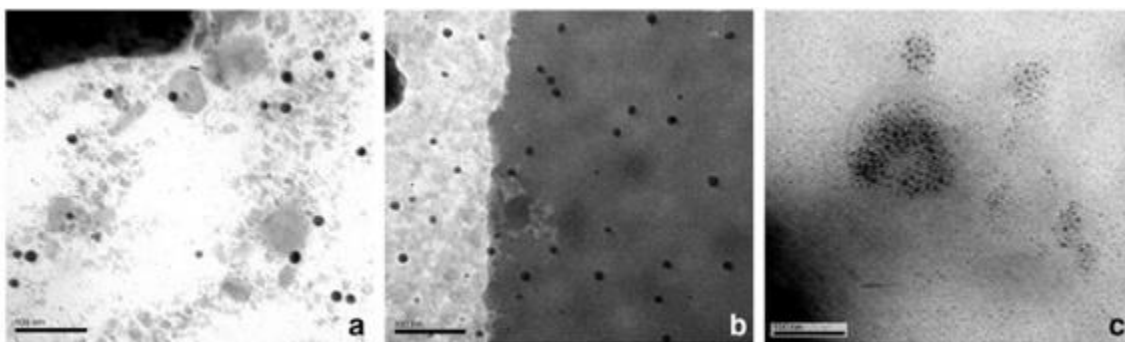
Antioksidativni kapacitet ekstrakta je veoma važan za produkciju nZVI. Machado et al.(2013) su ispitali antioksidativni kapacitet 26 vrsta lišća koristeći metodu redukcije antioksidativne moći gvožđa (eng. ferric reducing antioxidant power – FRAP method). Uzimajući u obzir značaj polifenola na oksidativni kapacitet, ukupni fenolni sadržaj u ekstraktu, dobijem korišćenjem procesima optimizacije, je određen korišćenjem Folin–

Ciocalteu metodom (ISO, 2005). Tom prilikom su utvrdili da upotreba suvog lišća daje bogatije ekstrakte, zbog isparavanja vode tokom procesa sušenja čime se povećava koncentracija antioksidanta.

Polifenoli su veoma važne komponente u biljkama zbog svoje antimikrobialne, antivirusne i antiupalne osobine kao i svog antioksidativnog kapaciteta. Ova poslednja osobina je esencijalna u proizvodnji nZVI jer antioksidativne komponente mogu da redukuju gvožđe(III) jone proizvodeći nula-valentno gvožđe. Zbog toga, fenolni sastav (izražen kao galna kiselina u mmol/l) u ekstraktu je kvantifikovan korišćenjem Folin-Ciocalteu metode. Rezultati dobijeni ovom metodom i rezultati dobijeni FRAP metodom su slični, što dokazuje blisku vezu između fenolnih komponenata sa antioksidativnim kapacitetom ekstrakta.

Od ispitivanih 26 vrsta lišća, lišće hrasta i nara je imalo najveći antioksidativni kapacitet i prema tome su najpogodniji za produkciju nZVI (Machado et al., 2013).

Prema Hoag et al. (2009) reakcija između gvožđe(III) jona i ekstrakta s visokim sadržajem polifenola proizvodi nZVI. Koristeći transmisivnu elektron mikroskopiju (TEM) Machado et al. (2013) su okarakterisali nZVI produkovanu ekstraktom lišća nara, duda i višnje. Slike TEM-a prikazane na slici 6 potvrđuju formiranje nula-valentnog gvožđa nanoveličine, intenzitet senčenja je povezan sa gustinom elemenata u svakoj zoni koordinatne mreže. Slike 13. a) i b) pokazuju sferičnu i neaglomerisanu nZVI veličine 10-30 nm, dok se na slici 6. c) može primeti slična veličina nZVI. Ipak, primećuje se aglomeracija, nakon koje dolazi do formacije čestica većih veličina (>100 nm). Sudeći po tome, različito ponašanje aglomeracije može da se ispolji, zavisno od korišćenog ekstrakta, što direktno utiče na reaktivnost čestice. Ovo pronalaženje zahteva dalje istraživanje.



Slika 13. Reprezentativna slika TEM-a nZVI sintetisanog pomoću (a) nara, (b) duda, (c) i ekstrakta lista višnje. (Machado et al., 2013)

### 2.3.9. Adsorpcija metala na nano Fe(0)

Adsorpcija se obično koristi za uklanjanje organskih i neorganskih kontaminanata u tretmanu vode za piće i otpadne vode. Efikasnost konvencionalnih adsorbenata je obično ograničena površinskom oblasti ili aktivnim mestima, nedostatkom selektivnosti i adsorpcionom kinetikom. Nanoadsorbenti nude značajno poboljšanje sa svojom ekstremno velikom površinom i s tim u vezi sorpcionim mestima, kratkom intrapartikularnom difuzionom udaljenošću i skladom veličinom pora i površinskom hemijom (*Qu et al., 2013a*).

#### 2.3.9.1. Sorpcioni procesi

Priroda međučestičnih interakcija u čvrstom telu uslovljava postojanje specifičnog energetskog polja na njegovoj površini. Ovo polje se može shvatiti kao složena oblast sila definisanog porekla i jačine koja imaju neuravnotežen i nezasićen karakter, pa se na površini manifestuju kao težnja čvrstog tela da privlači i zadržava čestice koje iz susedne faze dolaze sa njim u kontakt. Pri kontaktu ove dve faze, koncentracija čestica na površini čvrste faze raste.

Proces „nadogradnje“ površine ovim putem je uopšteno poznat pod terminom adsorpcija. Molekuli rastvarača i rastvorene supstance na površini rastvora su stalno pod uticajem privlačnih sila molekula iz dubine rastvora. Rezultanta ovih sila teži da smanji površinu i naziva se sila površinskog napona. Ova sila uslovljava postojanje površinske energije kao razlike energija potrebnih da bi se jedan mol neke supstance ugradio u unutrašnjost tečne faze ili u površinu čvrstog tela. S obzirom na opštu težnju sistema ka smanjenju slobodne energije i u ovom slučaju će sistem favorizovati izlazak na površinu molekula koji obezbeđuju najmanju površinsku energiju (*Despić, 2003; Momčilović, 2012*).

Adsorpcija gasa na površini tečnosti ili čvrstog tela je spontan proces koji prati smanjenje slobodne energije sistema. Adsorbovane čestice uvek imaju manji stepen slobode kretanja nego u gasnoj ili tečnoj fazi, pa sledi da je  $\Delta H$ , entalpija adsorpcije, uvek negativna, a sam proces egzoterman. Kao izuzeci se navode primeri endotermnih adsorpcija, i to, vodonika na gvožđu ili staklu, i kiseonika na srebru. Priroda ovih procesa je verovatno uslovljena disocijacijom molekula pri adsorpciji što dovodi do porasta entropije (*Bandosz, 2006*).

Kao i svi drugi procesi namenjeni prečišćavanju vode, i adsorpcioni procesi imaju svoje suštinske prednosti i nedostatake. Prednosti se ogledaju u visokoj efikasnosti uklanjanja polutanata, posebno organskih, mogućnosti regeneracije adsorbovane materije, jednostavnoj instalaciji i održavanju, mogućnosti potpunog automatskog upravljanja i dostupnosti velikog broja adsorbenasa. Nedostaci podrazumevaju da adsorbensi vremenom gube adsorpcioni kapacitet, zahtevaju regeneraciju koja je skupa ili odlaganje što stvara čvrsti otpad, moguće je spaljivanje nekih organskih jedinjenja prilikom procesuiranja, a

materijalna ulaganja za pravljenje postrojenja baziranog na adsorpcionim procesima su visoka (Inglezakis i Pouloupoulos, 2006).

### 2.3.9.2. Vrste adsorpcije

Adsorpcija je zasnovana na vrstama i prirodi interakcija između adsorbensa i čestica adsorbata. U zavisnosti od vrsti interakcija, adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija). Fizisorpcija se bazira na van der Waals-ovim silama, dok hemijske sile kod hemisorpcije podrazumevaju interakcije elektronskih oblaka uz preraspodelu naelektrisanja i uspostavljanje hemijskih veza. Najbitnije razlike između fizisorpcije i hemisorpcije su definisane na sledeći način:

- Fizisorpcija je uopšten fenomen sa niskim stepenom specifičnosti, dok je hemisorpcija bazirana na hemijskoj reakciji između adsorbensa i adsorptiva iz rastvora;
- Hemisorbovane čestice su vezane za reaktivna mesta na površini adsorbensa pretežno u monosloju, dok su kod fizičke adsorpcije prisutne u više adsorpcionih slojeva;
- Fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, to jest, početnu hemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru (reverzibilan proces). Nasuprot tome, hemisorbovane čestice su pretrpele hemijsku promenu (hemijska reakcija ili disocijacija) čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom.
- Energija hemisorpcije je istog reda veličine kao i prosečna hemijska reakcija i kreće se u rasponu od 40 do 400 KJ/mol. Energija fizisorpcije nije značajno veća od energije same kondenzacije adsorptiva (10 do 20 KJ/mol);
- Kod hemisorpcije je zastupljen klasičan reakcioni put koji podrazumeva izvesnu energiju aktivacije. Stoga na nižim temperaturama sistemu može nedostajati termalna energija da bi se dostigla termodinamička ravnoteža. Fizisorpciona ravnoteža se postiže relativno brzo osim ukoliko limitirajući korak procesa nije transport mase.

Da li će u određenom slučaju prevladati fizisorpcija ili hemisorpcija zavisi od prirode adsorbata, prirode adsorbensa, kao i temperature sistema. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija, ili ako se oba odvijaju u značajnoj meri, koristi se termin sorpcija (Bandosz, 2006).



### 2.3.9.3. Adsorpciona ravnoteža

Pri kontaktu rastvora i čvrste faze, rastvorene čestice iz rastvora u početku procesa bivaju usmerene ka površini čvrste faze, neke se odmah adsorbuju, neke dođu u kontakt sa površinom, a onda difunduju natrag u rastvor, ali je izvesno da vremenom koncentracija adsorbata na površini čvrste faze raste. Paralelno sa procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji podrazumeva da se primarno adsorbovane čestice vraćaju natrag u tečnu fazu. Ova pojava dobija na intenzitetu u fazi kada je vezivanje adsorbata već dostiglo značajne razmere. U određenom trenutku postiže se termodinamička ravnoteža kada se brzine adsorpcije i desorpcije izjednačavaju (*Inglezakis i Pouloupoulos, 2006*).

Za dati sistem adsorbens-adsorbat, ravnotežna količina adsorbovanih čestica je u funkciji pritiska i temperature. Kada je pritisak sistema konstantan, a dolazi do promena temperature, onda se proces opisuje adsorpcionim izobarama. U slučaju da je temperatura sistema konstantna ravnoteža se opisuje adsorpcionim izotermama i predstavlja najčešće korišćeni pristup za opisivanje stanja pri adsorpciji jer daje značajne informacije o adsorbensu, adsorbatu i samom mehanizmu procesa. Na ovom pristupu se baziraju određivanja specifične površine materijala, zapremine pora i njihova raspodela, entalpija adsorpcije, kao i relativna moć adsorpcije određene gasovite ili tečne materije na datom adsorbensu.

Najpoznatije izotereme koje se vrlo često koriste u adsorpciono-desorpcionim analizama su Langmuirova, Freundlichova, Temkinova, Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) i Dubininova izoterma. Prve tri su uveliko zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske adsorpcije, dok se BET i Dubininova izoterma uglavnom koriste pri opisivanju adsorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima (*Momčilović, 2012*).

#### 2.3.9.3.1. Langmuir-ova izoterma

Irvin Langmuir je 1916. godine prvi postavio temelje razmatranja adsorpcionih procesa, tako da su kasnije na osnovu njegovih pretpostavki i saznanja kreirane i mnoge druge teorije u ovoj oblasti nauke. Teoriju je postavio koristeći dinamički pristup razmatranja adsorpciono-desorpcionih pojava koji se odvijaju u kontaktu čvrste faze i gasa, gde dolazi do vredne interpretacije mnogih hemisorpcionih i fizisorpcionih procesa na međufazi. Izveo je funkciju koja opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine molekulima supstance adsorbovanim iz gasne faze pri konstantnoj temperature. Langmuirova izoterma najbolje opisuje hemisorpciju.

Linearni oblik modela Langmuirove izoterme predstavljen je jednačinom:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_e \quad (26)$$



gde je  $C_e$  (mg/dm<sup>3</sup>) ravnotežna koncentracija adsorptiva u fazi iz koje se adsorbuje,  $q_e$  (mg/g) je ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat,  $K_L$  (dm<sup>3</sup>/g) je Langmuirova ravnotežna konstanta,  $\alpha_L$  (dm<sup>3</sup>/mg) je Langmuirova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije, a izraz  $K_L/\alpha_L$  je takozvani teorijski monoslojni saturacioni kapacitet ( $q_0$  ili  $q_{max}$ ). Stoga, grafički prikaz  $c_e/q_e$  u funkciji  $c_e$  daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom  $\alpha_L/K_L$  i presekom ordinate  $1/K_L$ . Jednu od najznačajnijih karakteristika Langmuirove izoterme predstavlja bezdimenziona konstanta zvana separacioni faktor ( $R_L$ , poznat i kao ravnotežni parametar) koji se izražava jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha_L C_0} \quad (27)$$

Vrednost konstante  $R_L$  određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ) (Bulut et al., 2008).

Shvatanje procesa reverzibilne adsorpcije je po Langmuirovoj zamisli matematički izraženo u obliku jednačine koja se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Na površini adsorbensa postoji tačno definisan broj lokalizovanih adsorpcionih centara;
- Svaki adsorpcioni centar može vezati samo jednu česticu;
- Energetsko stanje adsorbovanih čestica je identično za sve adsorbovane čestice bez obzira na položaj u prostoru ili stanje susednog adsorpcionog centra. Stoga, ovaj pristup podrazumeva da je površina adsorbensa ravna i homogena i da su interakcije među česticama adsorbata zanemarljive.

Pri eksperimentalnom izučavanju adsorpcije, Langmuirova izoterma pokazuje tri karakteristične forme, i to, linearni deo zavisnosti stepena pokrivenosti od pritiska supstance u gasnoj fazi u oblasti niskih pritisaka, krivolinijski deo u oblasti umerenih pritisaka, asimptotsku težnju ka izvesnom maksimalnom stepenu pokrivenosti u oblasti visokih pritisaka. Maksimalna vrednost odgovara situaciji kada je površina potpuno pokrivena, pa je stepen pokrivenosti jednak jedinici.

Ovim pristupom je ostvaren veliki uspeh u interpretaciji adsorpcije iz gasne faze. Međutim, nisu svi rezultati mogli biti adekvatno interpretirani upravo zbog jako uprošćenog pristupa na kome se ovaj model zasniva. Drugi adsorpcioni modeli su težili da otklone nedostatke u neslaganju očekivanih i dobijanih eksperimentalnih rezultata.

### 2.3.9.3.2. Freundlich-ova izoterma

Freundlichov model izoterme je empirijski i zasniva se na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbensa. Ovaj model je primenjiv i za monoslojnu (hemisorpciju) i višeslojnu adsorpciju (fizisorpciju) i baziran je na pretpostavci da adsorbat adsorbuje adsorbent na heterogenoj površini (Jang, 1998; Boparai et al., 2011).

Freundlichova izoterma je data sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (28)$$

Linearni oblik ove izoterme je predstavljen jednačinom:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (29)$$

gde je  $K_F$  ((mg/g) (dm<sup>3</sup>/mg)<sup>1/n</sup>) Freundlichova konstanta, a  $n$  (g/dm<sup>3</sup>) je Freundlichov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Grafički prikaz  $\log q_e$  prema  $\log c_e$  daje vrednosti konstante  $K_F$  i eksponenta  $n$  (Coles i Jong, 2006).

### 2.3.9.3.3. Redlich-Peterson-ova izoterma

Redlich-Peterson-ova jednačina uključuje tri podesiva parametra u jednu empirijsku izotermu. Ova jednačina ima široku primenu kao kompromis između Langmuirovog i Freundlichovog sistema. Ovaj model izoterme predstavljen je jednačinom (Belhachemi i Addoun, 2011):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (30)$$

gde su  $K_{RP}$  i  $\beta$  R-P konstante. Kada je vrednost  $\beta$  jednaka jedinici, jednačina prelazi u Langmuirovu izotermu, a u Freundlichovu izotermu prelazi u slučaju da je vrednost za parametar  $a_R C_e^\beta$  mnogo veća od 1. Odnos  $K_{RP}/a_{RP}$  ukazuje na adsorpcioni kapacitet.

### 2.3.9.3.4. Sip-ova izoterma

Nelinearna Sip-ova (Freundlich-Langmuir) izoterma može biti izražena kao (Belhachemi i Addoun, 2011):

$$q_e = \frac{Q_s K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad (31)$$

gde je  $K_s$  ravnotežna konstanta. Ako je vrednost  $n_s$  jednaka 1 jednačina postaje Langmuirova jednačina. U slučaju da je ili  $C_e$  ili  $K_s$  približno 0, jednačina prelazi u Freundlichovu izotermu.

### 2.3.9.3.5. Toth-ova izoterma

Izvedena iz potencijalne teorije, ova izoterma (Toth, 1962) se pokazala korisnom u opisivanju sorpcije u heterogenim sistemima kao što su fenolna jedinjenja na ugljeniku. Može se predstaviti sledećom jednačinom (Ho et al., 2002):

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad (32)$$

gde su  $K_t$  i  $a_t$  Tothove izotermne konstante. Ova izoterma predstavlja asimetričnu kvazi-Gaussianovu energiju distribucije sa proširenjem leve strane, tj. većina mesta ima sorpcionu energiju manju od prave vrednosti.

### 2.3.9.3.6. Temkin-ova izoterma

Temkin je 1941. godine zaključio da osnovni razlog za odstupanja eksperimentalno dobijenih rezultata od predviđanih kod Langmuirovog modela leži u neopravdanoj pretpostavci da je cela površina na kojoj se odvija adsorpcija homogena sa energetskog stanovišta, odnosno da je energija kojom se svaka čestica adsorbuje na površini jednaka u svakoj tački površine. U skladu sa ovim nedostatkom, on je postavio teorijski model adsorpcije prema kojem se površina adsorbensa sastoji od mesta sa različitim silama delovanja na česticu adsorbata pri čemu za svako takvo mesto važe sva ostala pravila Langmuirovog modela, ali sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Pokazalo se da se mesta sa vrlo velikim energijama adsorpcije moraju potpuno popuniti već pri vrlo niskim koncentracijama supstance u rastvoru, te su za zavisnost adsorpcije od koncentracije odgovorna mesta sa niskim energijama (Despić, 2003; Celebi et al., 2007).

Temkinova jednačina ima oblik predstavljen jednačinom:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (33)$$

gde je  $R$  (J/mol K) gasna konstanta,  $T$  (K) je temperatura,  $b$  je Temkinova konstanta koja se odnosi na toplotu (J/mol), a  $K_T$  je Temkinova izotermna konstanta (L/g) (Boparai et al., 2011).

Linearan oblik ove jednačine je:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (34)$$

Konstanta  $K_T$  i izraz  $RT/b$  se mogu odrediti sa grafika koji prikazuje zavisnost  $q_e$  od  $\ln c_e$  (Hameed i Ahmad, 2009).

#### 2.3.9.3.7. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterma

Dubinin-Radushkevich (D-R) model je polu-empirijska jednačina gde adsorpcija prati mehanizam punjenja pora. Pretpostavlja se da adsorpcija ima višeslojni karakter, uvodeći van der Waalove sile i primenjiva je za fizičke adsorpcione procese (Chingombe et al., 2006).

Linearni oblik D-R modela izoterme je predstavljen:

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \varepsilon^2 \quad (35)$$

gde je  $q_d$  D-R konstanta (mg/g),  $\beta$  konstanta koja se odnosi na slobodnu energiju i  $\varepsilon$  je Polanyev potencijal koji je definisan kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{c_e} \right] \quad (36)$$

#### 2.3.9.4. Termodinamički parametri

Termodinamički parametri mogu biti određeni iz termodinamičke konstante,  $K_0$  (ili termodinamičkog distribucionog koeficijenta). Standardna Gibbsova slobodna energija  $\Delta G^0$  (kJ/mol), standardna entalpija  $\Delta H^0$  (kJ/mol) i standardna entropija  $\Delta S^0$  (J/molK) se predstavljaju jednačinama:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (37)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (38)$$

$K_0$  može biti definisano kao:

$$K_0 = \frac{a_s}{a_e} = \frac{\gamma_s}{\gamma_e} - \frac{C_s}{C_e} \quad (39)$$

gde je  $a_s$  aktivnost adsorovanog metala,  $a_e$  aktivnost metalnog jona u rastvoru u ravnoteži,  $\gamma_s$  aktivacioni koeficijent adsorbovanog metalnog jona,  $\gamma_e$  aktivacioni koeficijent metalnog jona u rastvoru u ravnoteži,  $C_s$  koncentracija metalnog jona u rastvoru u ravnoteži (mmol/ml).

Izraz  $K_0$  može biti pojednostavljen pod pretpostavkom da koncentracija u rastvoru pristupa nuli rezultujući  $C_s \rightarrow 0$  i  $C_e \rightarrow 0$  i aktivacioni koeficijenti teže jedinici na veoma niskim koncentracijama (Calvet, 1989; Biggar i Cheung, 1973).

### 2.3.9.5. Kinetički modeli adsorpcije

Kinetički modeli adsorpcije se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata sa ciljem da se odredi mehanizam adsorpcije i korak koji određuje brzinu procesa. Taj korak može biti sama hemijska reakcija, difuzija ili prenos mase kroz granicu faza. Najčešće korišćeni kinetički modeli adsorpcije su modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovichev model i model međučestične difuzije.

#### 2.3.9.5.1. Model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda postavljen od strane Lagergreen-a opisuje adsorpciju u sistemu čvrsto-tečno i baziran je na adsorpcionom kapacitetu črste materije (Ho, 2004). Pretpostavlja se da je npr. metalni jon ( $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorbovan na površini nanomaterijala:



gde  $A$  predstavlja slobodno sorpciono mesto na nZVI (Boparai et al., 2011).

Model pseudo-prvog reda se izražava jednačinom:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (41)$$

gde  $k_1$  predstavlja konstantu brzine adsorpcije pseudo prvog reda (g/mg min), a  $t$  (min) je

vreme kontakta rastvora i adsorbensa. Nakon integracije za granične uslove od  $t = 0$  do  $t = t$  i  $q = 0$  do  $q = q_t$ , jednačina 41 dobija oblik:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (42)$$

Za praktičnu upotrebu pri analizi kinetičkih parametara, jednačina 41 se prevodi u linearni oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (43)$$

Konstanta  $k_1$  se dobija sa grafika zavisnosti  $\ln(q_e - q_t)$  od  $t$  (Bulut i Aydin, 2006).

### 2.3.9.5.2. Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda se primenjuje za analizu kinetike hemisorpcije iz tečnih rastvora (Ho, 2006; Azizian, 2004) i izražava se sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (44)$$

Integraljem jednačine 44 za granične uslove kao u slučaju modela pseudo-prvog reda se dobija oblik:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (45)$$

odnosno preuređenjem:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad (46)$$

Linearni oblik jednačine 46 je:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (47)$$

Veličina  $k_2$  (g/mg min) je ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda. Grafički prikaz  $t/q_t$  u funkciji  $t$  daje linearnu zavisnost odakle se određuju  $q_e$  i  $k_2$  kao nagib i



odsečak. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima (*Hoa i Ofomaja, 2006; Hameed et al., 2007*).

### 2.3.9.5.3. Elovich-ev model

Iako se Elovichev kinetički model isprva koristio za izučavanje hemisorpcije gasova na čvrstoj podlozi, kasnije je uspešno primenjen i na sisteme tečno-čvrsto. Elovičeva jednačina je data kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (48)$$

Nakon integracije kao u prethodnim slučajevima, dobija se:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (49)$$

pri čemu je u ovim jednačinama  $\alpha$  (mg/g min) početna sorpciona brzina, a parametar  $\beta$  (g/mg) izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije (*Sparks, 1995*).

### 2.3.9.5.4. Arrhenius-ov model

Arrheniusova jednačina za izračunavanje adsorpcione aktivacione enegrije se može izraziti kao:

$$k_2 = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (50)$$

gde je  $k$  temperaturno-zavistan faktor (g/mgh),  $E_a$  aktivaciona energija sorpcije (kJ/mol),  $R$  univerzalna gasna konstanta (8,314 J/K/mol) i  $T$  temperatura (K) (*Boparai et al., 2011*).

### 2.3.9.5.5. Model međučestične difuzije

Kada je difuzija čestica adsorbata u strukturi adsorbensa korak koji ograničava brzinu adsorpcije, uputno je razmatrati model međučestične difuzije koji je predstavljen jednačinom:

$$q_t = k_i t^{0,5} + c \quad (51)$$

gde je  $k_i$  (mg min<sup>0,5</sup>/g) konstanta brzine međučestične difuzije i dobija se sa grafika zavisnosti  $q_t$  od  $t^{1/2}$  (Altenora et al., 2009), a  $C$  je odsečak (Boparai et al., 2011).

### 2.3.9.6. Prednost fitovanja adsorpcionih kinetičkih modela

Najbolja fitovana količina kinetičkih modela je ocenjena linearnim koeficijentom određivanja ( $r^2$ ) i nelinearnim Chi-kvadratom ( $\chi^2$ ).

Chi-kvadrat test merenja razlika između eksperimentalnih i model podataka. Matematički oblik ovih statističkih testova može biti izražen kao:

$$\chi^n = \sum \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{q_{e,\text{cal}}} \quad (52)$$

gde je  $q_{e,\text{exp}}$  eksperimentalni ravnotežni kapacitet i  $q_{e,\text{cal}}$  ravnotežni kapacitet dobijen iz modela. Ako su podaci iz modela slični eksperimentalnim podacima,  $\chi^2$  će biti malo, a ako su različiti  $\chi^2$  će biti veliko (Boparai et al., 2011).

### 2.3.10. Faktori koji utiču na uklanjanje metala nanomaterijalima – dosadašnja istraživanja

#### 2.3.10.1. Faktori koji utiču na uklanjanje Cr(VI)

**Uticao pH.** Sa povećanjem pH postepeno opadaju brzina i efikasnost uklanjanja hroma (VI) (Shi et al., 2011a; 2011b; Rahmani et al., 2011; Fu et al., 2013; Madhavi et al., 2012; Liu et al., 2010; Qian et al., 2010) koji se primarno nalazi u obliku soli  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  i  $\text{H}_2\text{CrO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}$  u zavisnosti od pH.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  dominira pri  $\text{pH} < 1$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4^-$  kada je  $1 < \text{pH} < 6$ , a  $\text{CrO}_4^{2-}$  kada je  $\text{pH} > 6$  (Shi et al., 2011a; Liu et al., 2010). Smanjenje pH ubrzava oksidaciju gvožđa. Niža pH takođe može sprečiti formiranje Fe(III)-Cr(III) precipitata. Čime se objašnjava povećanje brzine uklanjanja hroma sa smanjenjem pH (Shi et al., 2011a; 2011b; Qian et al., 2010). Kisela sredina pogoduje procesu redukcije šestovalentnog hroma (Fu et al., 2013). Moguć je uticaj i elektrostatičkih interakcija na uklanjanje jona hroma ukoliko se koriste stabilizatori. Kada su funkcionalne grupe molekula stabilizatora takve da dolazi do njihovog protonovanja pri nižoj pH, onda su prisutne privlačne elektrostatičke sile između u rastvoru dominantnih anjona hroma i površine nanomaterijala što olakšava i pospešuje uklanjanje

olakšavajući adsorpciju Cr (VI) i pospešuje njegovu redukciju do Cr (III) (Liu et al., 2010). Isto važi i u slučaju primene nestabilisanog nZVI (Rahmani et al., 2011). Smatra se da dolazi do smanjenja stepena adsorpcije jona hroma pri povećanju pH i usled kompeticije anjona hroma i hidroksidnih jona za aktivna mesta na površini nZVI.

**Uticao doze nanomaterijala.** Pokazalo se da povećanje količine nZVI za rezultat ima brže i efikasnije uklanjanje hroma iz vodene faze, što se može objasniti time da povećanje doze nZVI dovodi do povećanja ukupne površine nanomaterijala i dostupnih aktivnih mesta za reakciju sa Cr(VI) (Shi et al., 2011a; 2011b; Rahmani et al., 2011; Fu et al., 2013; Madhavi et al., 2012; Liu et al., 2010; Qian et al., 2010).

**Uticao početne koncentracije hroma.** Stepen i brzina uklanjanja opadaju sa povećanjem njegove početne koncentracije Cr(VI) (Shi et al., 2011a; 2011b; Rahmani et al., 2011; Fu et al., 2013; Madhavi et al., 2012; Liu et al., 2010; Qian et al., 2010). Za proces uklanjanja Cr(VI) možemo reći da se vrši posredstvom površine (Shi et al., 2011a). Cr(VI) je snažno oksidaciono sredstvo i dobro poznati pasivizator Fe(0), pa kako veća količina hroma stupi u kontakt sa površinom nZVI, više Fe(0) će se oksidovati i izgubiti svoju aktivnost što se manifestuje smanjenjem brzine uklanjanja navedenog kontaminanta.  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{OOH}$  formiran na površini nZVI otežava transfer elektrona iz jezgra nZVI do Cr (VI). Pored toga pri fiksnoj količini adsorbenta ukupan broj adsorpcionih mesta je ograničen pa se i procenat uklanjanja adsorbata smanjuje sa povećanjem njegove početne koncentracije (Shi et al., 2011a; Rahmani et al., 2011; Fu et al., 2013; Madhavi et al., 2012).

### 2.3.10.2. Faktori koji utiču na uklanjanje Cd(II)

**Uticao pH.** Chowdhury i Yanful (2013) su ispitivali različite uticaje na uklanjanje Cd(II) mešanim magnetit-magnetnim nanočesticama i došli do zaključka da se adsorpcioni kapacitet materijala povećava sa povećanjem pH vrednosti, maksimum adsorpcije se postiže na pH 9.3. Adsorpcija kadmijuma je veća u alkalnim sredinama u pH opsegu 8.0-10.0 nego u kiselim sredinama. U jako kiselim sredinama postoji šansa da se adsorbent rastvori (Stumn, 1987) i samim tim smanji broj adsorpcionih mesta. Površina adsorbenta je visoko protonovana u kiselom medijumu koji nije pogodan za uklanjanje kadmijuma zato što je u takvom medijumu Cd(II) dominantan jon (Singh et al., 1998). Kao rezultat, adsorpcija kadmijuma je otežana tokom električne repulzije. Kako se pH povećava, stepen protonacije površine se postepeno smanjuje i postiže nulu na pH 7.0 rezultujući postepenim povećanjem adsorpcije. Oko pH 8.0 gde je  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{CdOH}^+$  prisutno u rastvoru (Singh et al., 1998; Geological Survey of Japan, 2005), površina adsorbensa postaje negativno naelektrisana pri čemu nastaje elektrostatički pogodna sredina za veće uklanjanje kadmijuma. Termodinamička računanja su pokazala da različiti hidroksilni oblici Cd jona mogu biti posmatrani u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Ovi oblici uključuju  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  i  $\text{Cd}(\text{OH})_4^-$  za kadmijum (Geological Survey of Japan, 2005).

Funkcionalne grupe gvožđe oksida koje postoje na površini hidroksilnih grupa obično se pojave iz vode prilikom adsorpcije ili iz strukturalne OH. Površina metalnih oksida u vodenom rastvoru su obično napadnute hidroksilnim grupama koje mogu menjati oblik na različitim pH vrednostima. Te grupe sadrže duple paroveelektrona zajedno sa rastvorenim atomom vodonika i mogu predstavljati pogodne uslove za njih da reaguju is a kiselinama is a bazama. Naelektrisanje površine oksida gvožđa dominira adsorpcijom ili desorpcijom protona i nastaje disocijacijom (jonizacijom) površinskih hidroksilnih grupa u zavisnosti od pH rastvora. *Cornell et al.* (2003) su zaključili da će magnetit dati  $\text{Fe}^{2+}$  i njegove produkte hidrolize ( $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^0$  i  $\text{Fe(OH)}_3^-$ ) u zavisnosti od pH rastvora. Precipitacija  $\text{Cd}^{2+}$  se neće odigrati na pH vrednostima nižim od 9.5 kada rastvor sadži male koncentracije Cd (*Singh et al.*, 1998; *Geological Survey of Japan*, 2005).

*Tu et al.* (2012) su ispitivali uticaj pH rastvora na uklanjanje Cd iz vodenog rastvora primenom „zelenih” nanočestica i došli do zaključka da se Cd najefikasnije uklanja na pH 5-6, dok u kiseljoj sredini (pH=2) nema uklanjanja Cd. Slični rezultati su zabeleženi i od strane *Miretzky i saradnika* (2011) i *Alimohammadi et al.* (2013) priliom uklanjanja Cd upotrebom nanoadsorbenata.

**Uticaj doze nanomaterijala.** *Alimohammadi et al.* (2013) su došli do zaključka da se povećanjem doze nanomaterijala povećava efikasnost uklanjanja kadmijuma, do momenta kada se postigne maksimalna adsorpcija, nakon čega dodavanje veće količine adsorbensa ne menja efikasnost uklanjanja.

### 2.3.10.3. Faktori koji utiču na uklanjanje Cu(II)

**Uticaj pH.** U vise navrata je ispitivan uticaj pH (opseg od 3,0 do 11,0) sa različitim nanomaterijalima, odnosno sa nano nula valentnim gvožđem stabilisanim na različite načine (*Xiao et al.*, 2011; *Karabelli et al.*, 2011) i samim nZVI (*Karabelli et al.*, 2008) pri čemu je u svim istraživanjima zapaženo da promena pH ima gotovo neznatan uticaj na stepen uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona, što se objašnjava redukcionim mehanizmom njegovog uklanjanja. Pri ispitivanju *Xiao i saradnika* (2011) je zapaženo zamućenje rastvora sa bakarnim jonima pri  $\text{pH} > 5,5$  što bi moglo ukazati na postojanje procesa hidrolize u vodenom rastvoru. S druge strane teorijska analiza rastvora bakra odgovarajućim softverom je pokazala da su  $\text{Cu}^{2+}$  joni dominantan hemijski oblik bakra u rastvoru do  $\text{pH} = 7$ , pri većim vrednostima pH dominiraju hidroksidni oblici kao što su  $\text{Cu(OH)}^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Cu(OH)}_3^-$   $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ . Eksperimentalni rezultati ovog istraživanja ukazuju na porast stepena uklanjanja bakarnih jona sa porastom pH, pri čemu se ovakav rezultat može objasniti snažnim uticajem pH na naelektrisanje ljuske nanočestica. Pri pH nižoj od njegove izoelektrične tačke (IET) nanomaterijal je pozitivno naelektrisan, a kada je pH veća od IET on postaje negativno naelektrisan i privlači katjonske oblike bakra povećavajući šansu za interakciju adsorbata i površine.

**Uticaj doze nanomaterijala.** Istraživanja su pokazala (Karabelli et al., 2008) da se i pri visokim koncentracijama  $\text{Cu}^{2+}$  od 500 mg/l može izvršiti gotovo potpuno uklanjanje bakarnih jona povećanjem količine primenjenog nZVI. Povećanjem doze nanomaterijala uočen je porast procenta uklanjanja bakra. Veći stepen uklanjanja se postiže i povećanjem količine nanomaterijala, a isto tako i smanjenjem V/M odnosa primenom iste količine nanomaterijala (Üzüm et al., 2009).

**Uticaj ipočetne koncentracije bakra.** Sa povećanjem koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona zapaženo je smanjenje procenta uklanjanja bakra (Karabelli et al., 2008; 2011; Üzüm et al., 2009). Postepeno smanjenje sorpcije postaje uočljivo tek pri velikim koncentracijama, većim od 100 mg/l (Karabelli et al., 2008; 2011). Koncentracije veće od 200 mg/l dovode do opadanja kapaciteta sorpcije, što može biti uzrokovano formiranjem bakarnog sloja na površini nanomaterijala čime se onemogućava pristup aktivnim mestima.

#### 2.3.10.4. Faktori koji utiču na uklanjanje Ni(II)

**Uticaj pH.** U vodenom rastvoru prelazni metali mogu imati različite hemijske forme u zavisnosti od pH vrednosti medijuma. Joni nikla su u vodenom rastvoru prisutni u obliku  $\text{Ni}^{2+}$  jona do pH oko 8,5. Pri daljem povećanju pH vrednosti mogu se uočiti različiti hidroksidni oblici kao što su  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ . Pri povećanju pH vrednosti u rasponu od pH=4 do pH=10 pri nižoj dozi nZVI dolazi do povećanja procenta uklanjanja, ali ne u značajnoj meri. Treba napomenuti da pri visokoj pH vrednosti, naročito pri pH 10 i sama precipitacija ima značajnu ulogu u povećanju procenta uklanjanja nikla (Efecan et al., 2009).

**Uticaj doze nanomaterijala.** Variranjem doze nZVI pri fiksnoj koncentraciji nikla može se uočiti povećanje procenta uklanjanja sa povećanjem doze nZVI što se objašnjava povećanjem raspoložive reakcione površine (Efecan et al., 2009).

**Uticaj početne koncentracije nikla.** Sa povećanjem koncentracije nikla u vodenom rastvoru pri fiksnoj dozi nZVI uočava se opadanje procenta njegovog uklanjanja (Efecan et al., 2009; Li i Zhang, 2006).

#### 2.3.10.5. Faktori koji utiču na uklanjanje Pb(II)

**Uticaj pH.** Zhang et al. (2010) su ispitivali različite uticaje na efikasnost uklanjanja nikla nano nula valentnim gvožđem stabilisanim kaolinitom. U ispitivanom intervalu od pH=1 do pH=6 uvideli su da se značajno povećanje stepena uklanjanja jona olova, od 0% pri pH=1 do oko 90% pri pH=4-6. Osetno povećanje procenta uklanjanja se zapaža već pri pH=2, dok se isti pri pH=4-6 ne menja značajno. Stepem uklanjanja koji nije veći od 94% pri navedenim uslovima može se objasniti formiranjem oksihidroksidne prevlake od Fe (II) i Pb

(II). Kada pH pređe 7,2 koncentracija hidroksidnih jona je dovoljno visoka da uzrokuje ili precipitaciju  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ili negativno naelektrisanje površine kaolinit-nZVI. Mala efikasnost uklanjanja pri pH manjoj od 3 sugerise povećanje debljine sloja na dodiru kaolinit-nZVI i rastvora. Takođe rezultati potvrđuju pretpostavku da dolazi do kompeticije između protona i  $\text{Pb}(\text{II})$  za aktivna mesta na površini kaolinit-nZVI. Prema tome optimalna pH se nalazi u interval od 4 do 6.

**Uticao doze nanomaterijala.** Pri koncentraciji od 500 mg/l  $\text{Pb}(\text{II})$  procenat uklanjanja raste pri porastu koncentracije kaolinit-nZVI od 2,5 do 10 g/l. Može se reći da se efikasno uklanjanje postiže već pri koncentraciji od 5 g/l.

**Uticao početne koncentracije olova.** Pri povećanju koncentracije olova u opsegu od 50-1000 mg/l u medijumu dolazi do opadanja procenta njegovog uklanjanja, a ravnoteža se uspostavlja već nakon pola sata kontakta nanomaterijala i kontaminanta (*Zhang et al., 2010*).

#### 2.3.10.6. Faktori koji utiču na uklanjanje $\text{As}(\text{III})$

**Uticao pH.** Uklanjanje  $\text{As}(\text{III})$  i  $\text{As}(\text{V})$  sa nZVI na aktivnom uglju jako zavisi od pH vrednosti vodene sredine u opsegu pH od 3 do 12, ali na različite načine. Kada je reč o rastvoru arsenata njegov stepen uklanjanja konstantno opada sa porastom pH dok stepen uklanjanja arsenita prvo raste do  $\text{pH}=6,5$ , a zatim kreće da opada. Takođe je dokumentovano da adsorpcija arsenata na nZVI opada kako sredina prelazi iz neutralne pH u alkalnu, dok se adsorpcija arsenita povećava u kiseloj sredini, a smanjuje u baznoj. Adsorpcija arsenita i arsenata se vrši u tri koraka na površinu nZVI: (1) migracija do površine, (2) deprotonacija kompleksiranog arsenata ili arsenita i (3) površinsko kompleksiranje. Da bi došlo do adsorpcije potrebno je da dođe do prvog koraka koji je kontrolisan elektrostatičkim odbijanjem ili privlačenjem između arsenita/arsenata i površine sorbenta, pa je zato dominantan faktor pH tačka nultog naelektrisanja sorbenta i oblik u kom se nalaze  $\text{As}(\text{V})$  i  $\text{As}(\text{III})$  u rastvoru. Stepem protonovanja arsenata i arsenita funkcija je pH. Pozitivno naelektrisanje adsorbenta se smanjuje sa porastom pH usled čega se smanjuju i privlačne interakcije između njega i anjonskih oblika arsenata pa se time objašnjava smanjenje njegove adsorpcije sa povećanjem pH (*Zhu et al., 2009*). Pri  $\text{pH}<9$  arsenit se prevashodno nalazi u obliku  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  pa je proces njegove adsorpcije kontrolisan deprotonovanjem  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  dok elektrostatičke interakcije nemaju značajniju ulogu zbog toga što je arsenit prisutan dominantno kao neutralan molekul. Sa povećanjem pH favorizuje se deprotonacija  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  pa se usled toga pospešuje proces adsorpcije do  $\text{pH}=9$  kad negativno naelektrisana površina sorbenta odbija anjonske vrste arsenita što rezultuje daljim smanjenjem sorpcije sa porastom pH.



**Utica j doze nanomaterijala.** Sa porastom koncentracije nZVI stabilizovanog sa različitim materijalima (*Kanel et al., 2005; Zhu et al., 2009*) zapaža se procentualni porast sorpcije arsena i u obliku arsenita i u obliku arsenata.

**Utica j početne koncentracije arsena.** Kod sorpcije na površinu citozan-nZVI (*Horzum et al., 2013*) uočena je veza između inicijalne koncentracije As(III) i As(V). Povećavanjem početne koncentracije arsena smanjuje se procenat njegovog uklanjanja i kod As(III) i kod As(V).

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ovog rada je bila mogućnost primene primene nano gvožđa (0) stabilisanog kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom za uklanjanje metala iz vode, kao i ispitivanje mogućnosti „zelene” sinteze nano gvožđa (0) i njegove primene u uklanjanju metala iz vode.

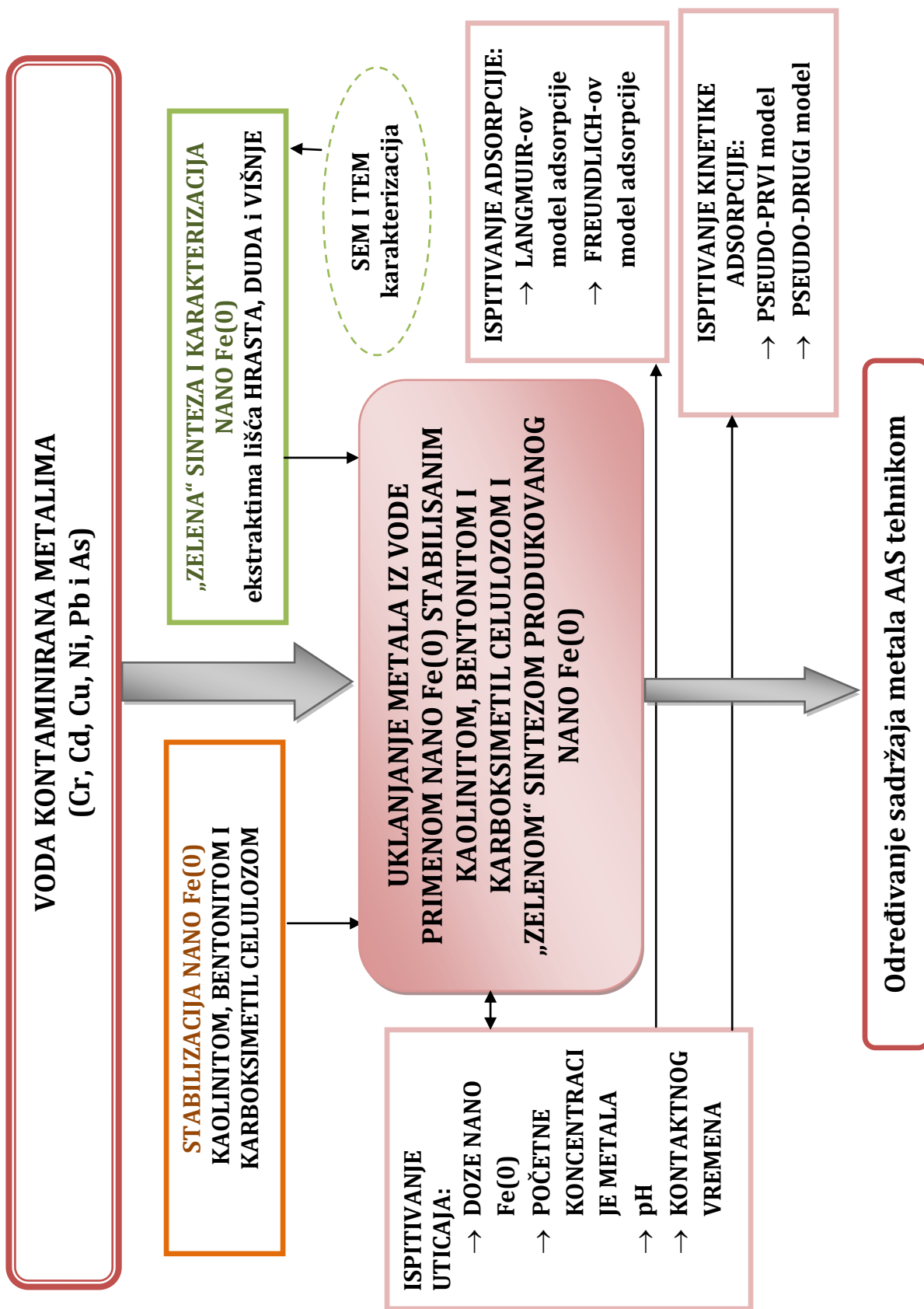
Istraživanje je bilo usmereno u nekoliko pravaca:

- stabilizacija nano Fe(0) produkovanog konvencionalnom metodom sinteze i produkcija nano Fe(0) „zelenom” metodom kao i analiza karakteristika dobijenih nanomaterijala,
- ispitivanje primene nano gvožđa (0) na uklanjanje metala iz vode u različitim reakcionim uslovima (uticaj doze nanomaterijala, početne koncentracije metala, pH rastvora i kontaktnog vremena na uklanjanje metala iz vode),
- ispitivanje kinetike adsorpcije pri uklanjanju metala iz vode primenom nanomaterijala, u cilju razumevanja interakcije metala sa reaktivnim površinama nanomaterijala (hemisorpcija ili fiziosorpcija) i mehanizama (površinska ili intrapartikularna difuzija) sorpcionih reakcija. Dobijeni kinetički podaci mogu se primeniti za predviđanje brzine kojom se metali uklanjanju iz vode.
- primena adsorpcionih modela izoterma u cilju kvantifikacije adsorpcionog kapaciteta korišćenih adsorbenasa – nanomaterijala.

#### 3.1. PLAN ISPITIVANJA

Šema plana ispitivanja je prikazana na slici 14. Istraživanja su bila usmerena na:

1. sintezu i stabilizaciju nano Fe(0) konvencionalnom metodom sa natrijum bor hidridom
2. „zelenu” sintezu i karakterizaciju nano Fe(0) produkovanog ekstraktima lišća hrasta, duda i višnje,
3. ispitivanje efikasnosti uklanjanja metala primenom stabilisanog nano Fe(0) i „zelenom” sintezom produkovanog nano Fe(0) pri različitoj dozi nanomaterijala, početnoj koncentraciji metala, pH i kontaktnom vremenu,
4. ispitivanje adsorpcije metala na dobijenim nanomaterijalima upotrebom različitih kinetičkih i izotermnih teorijskih modela adsorpcije.



Slika 14. Šematski prikaz plana istraživanja

## 3.2. SINTEZA NANO Fe(0)

### 3.2.1. Sinteza i stabilizacija nano Fe(0)

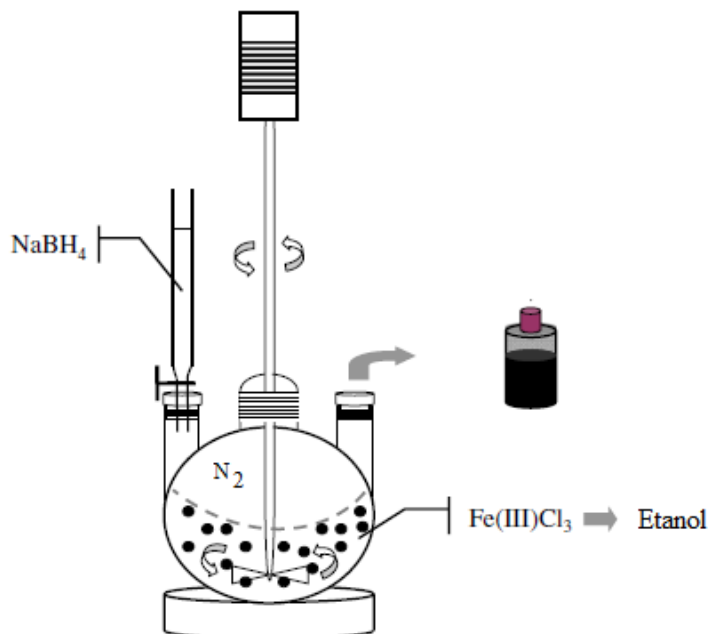
Nano Fe(0) je pripremljeno konvencionalnom metodom redukcije gvožđe hlorida ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , ) sa natrijum borhidridom ( $\text{NaBH}_4$ , 98% čistoće) u prisustvu materijala koji je korišćen za stabilizaciju: kaolinit, bentonit i karboksimetil celuloza. Nastali stabilisani nanomaterijali su u radu obeleženi kao K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI.

Sastav **kaolinita** je bio sledeći (% maseni):  $\text{SiO}_2$  (45,9),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (37,2),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,34),  $\text{MgO}$  (1,40),  $\text{CaO}$  (0,25),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,14),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,10), gubitak žarenjem (13,3), a sastav **bentonita** (% maseni):  $\text{SiO}_2$  (58,9),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (22,7),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4,83),  $\text{MgO}$  (1,40),  $\text{CaO}$  (1,85),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,24),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,12), (10,6) gubitak žarenjem.

Drugi tip materijala korišćen za oblaganje (stabilizaciju) nano nula valentnog gvožđa bio je polimer **karboksimetil celuloza** (CMC). Struktura CMC-a se zasniva na celuloznom polimeru  $\beta$ -(1- $\rightarrow$ 4)-D-glukopiranoze. Različito pripremanje može imati za posledicu različite stepene supstitucije, ali generalno je u rangu oko 0,6 – 0,95 derivata po monomernoj jedinici. CMC molekuli su nešto kraći, u proseku, od native celuloze sa neravnomernom derivatizacijom dajući oblasti sa velikim i manjim supstitucijama. Ove supstitucije su uglavnom 2-O- i 6-O-povezane, a zatim po redosledu važnosti od 2,6-di-O-, pa 3-O-, 3,6-di-O-, 2,3-di-O- i na kraju 2,3,6-tri-O-. CMC molekuli na niskim koncentracijama su uglavnom raspostranjeni u ravni, ali u većim koncentracijama molekuli se preklapaju i namotavaju i, na visokim koncentracijama, upletu i postaju termoreverzibilni gelovi. Povećanje jonske snage, smanjenje pH i smanjenje viskoznost uzrokuju da polimeri postanu koturovima. Molarna težina korišćene karboksimetil celuloze iznosila je 90 kg/mol (Tomašević, 2013).

**Procedura sinteze stabilisanog nano Fe(0)** (slika 15): Materijal za oblaganje-stabilizaciju (kaolinit, bentonit ili karboksimetil celuloza) se stavi u reaktor i suspenduje u destilovanoj vodi sat vremena. Sve vreme se kroz rastvor pušta  $\text{N}_2$  gas da bi se izbegla oksidacija. Rastvor gvožđa se pravi rastvaranjem  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u sistemu etanol-voda (4:1 v/v), stavi se u reaktor i meša na magnetnoj mešalici pola sata. Sveže pripremljen  $\text{NaBH}_4$  se dodaje kap po kap u reaktor uz kontinualno mešanje sve dok se reakcija odvija.

S obzirom da veličina čestica igra važnu ulogu u reaktivnosti i transportu nanočestica u poroznim medijima, neophodno je proceniti koja doza stabilizacionog agensa bi bila odgovarajuća za određeni proces remedijacije. Stabilizacija nano Fe(0) je vršena oblaganjem nano Fe(0) sa kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom u odnosu 1:1, jer se u literaturi pokazao kao jedan od najefikasnijih odnosa (Wang et al., 2010), gde 1 l nanomaterijala sadrži 14 g kaolinita, bentonita ili karboksimetil celuloze i 14 g nano Fe(0).



Slika 15. Sinteza stabilisanog nano Fe(0)

### 3.2.2. „Zelena” sinteza nano Fe(0)

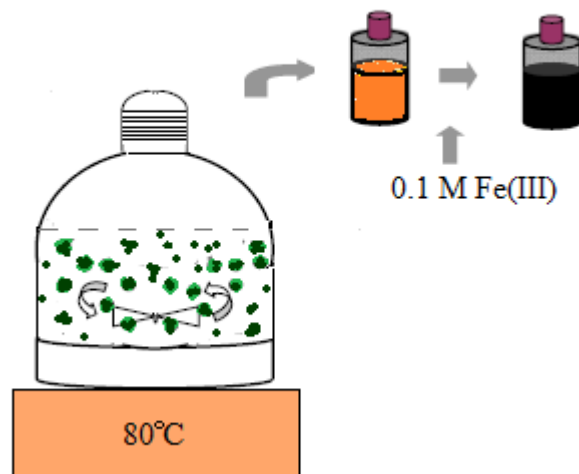
Za „zelenu” sintezu nano Fe(0) korišćeno je lišće različitog drveća: hrasta, duda i višnje, nastali nanomaterijali su obeleženi OL-nZVI (od eng. *oak leaf*), ML-nZVI (od eng. *mulberry*) i CH-nZVI (od eng. *cherry*).

Lišće **hrasta** je prikupljeno sa drveta hrasta (*Quercus Peatrea*) koje raste u Nacionalnom parku Fruška Gora, u Vojvodini, dok je lišće **duda** (*Morus alba*) i **višnje** (*Prunus Cerasus*) prikupljeno sa drveća koje raste u baštama u severnom Sremu.

Prikupljeno lišće je samleveno kuhinjskom seckalicom i prosejano kroz 2 mm sito. Materijal veličine manje od 2 mm je osušen na 50 °C u sušnici 48 h. Ovako pripremljeno lišće je korišćeno za ekstrakciju i produkciju „zelenog” nano Fe(0).

**Ekstrakciona procedura** (slika 16) je sprovedena prema Machado et al. (2013). Odmereno je 3,7 g lišća u Erlenmajer tikvicu u koju je dodato 100 ml dejonizovane vode. Erlenmajer sa suspenzijom lišća je stavljen na magnetnu mešalicu i zagrevan. Suspenzija sa lišćem hrasta je zagrevana 20 min na temperaturi od 80 °C, a sa lišćem duda i višnje 60 min na istoj temperaturi. Nakon zagrevanja sa mešanjem, suspenzije su ohlađene i filtrirane kroz Büchnerov vakuum levak i filtrat je korišćen za produkciju „zelenog” nano Fe(0).

Ekstrakti lišća su pomešani sa 0,1 M rastvorom Fe(III) u zapreminskom odnosu 3:1, tako da je koncentracija Fe(0) iznosila 1,395 g/l.



Slika 16. „Zelena“ sinteza nano Fe(0)

### 3.2.3. Karakterizacija nano Fe(0)

Za određivanje unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika ispitivanog nano Fe(0) korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, Philips CM 10). Suspenzija nanomaterijala pripremljena je u metanolu i jedna kap metanolnog rastvora dodata je na bakarnu rešetku. Nakon sušenja, uzorci su analizirani.

Skenirajući mikroskop koristi se za izuzetno precizno određivanje površinske i prostorne strukture materijala. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, Hitachi S-4700 Type II) sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom i energetski dispergovanom sa rendgenskom difrakcijom (EDX, Röntec QX2) je korišćena za određivanje površine i morfologije nanomaterijala. Izvršena je posebna priprema, koja je zahtevala nanošenje nanometarskog sloja provodnog materijala kao što su zlato ili srebro na uzorak, nakon čega je izvršena analiza.

Vrednost pH tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{PZC}$ ) nanomaterijala je određena metodom dodatka soli (Kosmulski, 2009). 0,2 ml nanomaterijala je dodato u Erlenmajer sa 40 ml 0,1 M natrijum nitrata ( $NaNO_3$ ). Početna pH vrednost (inicijalna  $pH_i$ ) suspenzije je podešena od 4,0 do 10,0 za stabilisano nano Fe(0) i od 2,0 do 8,0 za „zeleno“ nano Fe(0), dodavanjem 0,1M  $HNO_3$  ili 0,1M  $NaOH$ . Smeše su zatim mućkane na šejkeru u trajanju od 24 h na sobnoj temperaturi ( $23 \pm 1$  °C) i brzini od 150 rpm. Krajnje pH vrednosti svake suspenzije su izmerene posle 24 h pH metrom pH/ION 735 (WTW inoLab, Austria) i  $pH_{PZC}$  uzoraka je izračunata iz grafika zavisnosti  $\Delta pH$  (finalne pH – inicijalne  $pH_i$ ) i inicijalne pH vrednosti ( $pH_i$ ).



### 3.3. PROCEDURA ISPITIVANJA

Osnovni rastvori metala pripremljeni su rastvaranjem odgovarajućih količina njihovih soli  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  i  $As_2O_3$  analitičke čistoće, u dejonizovanoj vodi. Radni rastvori su pripremljeni razblaživanjem dejonizovanom vodom do željene koncentracije, tako da mogu predstavljati zagađenja podzemnih ili otpadnih voda.

U cilju ispitivanja različitih uticaja: doze nanomaterijala, početne koncentracije metala, pH vrednosti i kontaktnog vremena, kao i adsorpcije odabranih metala na nanomaterijalima iz vodenih rastvora, sprovedeni su laboratorijski eksperimenti pri sobnoj temperaturi ( $23 \pm 1$  °C), na mešalici pri brzini od 150 rpm. Nakon mešanja rastvori su centrifugirani 12 min pri 4000 rpm, filtrirani kroz 0,22  $\mu m$  filter i rezidualne koncentracije metala u filtratu su određene atomskom apsorpcionom spektroskopijom.

**Ispitivanje uticaja doze nanomaterijala** je vršeno pripremom serije pojedinačnih vodenih rastvora za svaki od metala koncentracije 50 mg/l pri ispitivanju stabilisanih nanomaterijala i 25 mg/l pri ispitivanju „zelenih“ nanomaterijala, u koje je dodato 2, 4, 8 ili 16 ml nanomaterijala. Koncentracija stabilisanih nZVI je iznosila 14,00 gFe(0)/l, dok je koncentracija „zelenih“ nZVI iznosila 1,395 gFe(0)/l. Zapremina uzoraka iznosila je 250 ml za rastvore sa stabilisanim nanomaterijalima i 50 ml sa „zelenim“ nanomaterijalima. Korekcija pH vrednosti smeša nije vršena. Reakcione smeše podvrgnute su mešanju u trajanju od 60 min.

**Ispitivanje uticaja početne koncentracije metala** vršeno je pripremom serije pojedinačnih rastvora za svaki od metala zapremine 250 ml i koncentracije od 50 mg/l do 2500mg/l za ispitivanje stabilisanih nanomaterijala, pri dozi nanomaterijala od 2 ml, osim u slučaju Cu(II), Cd(II) i Ni(II) gde je dodata doza od 4 ml nanomaterijala. Za ispitivanje efekta početne koncentracije metala na adsorpciju na „zelenim“ nanomaterijalima, pripremljeni su rastvori metala zapremine 50 ml i početne koncentracije od 1 mg/l do 250 mg/l, u koje je dodato 2 ml nanomaterijala, bez korekcije pH vrednosti. Reakcione smeše podvrgnute su mešanju u trajanju od 60 min.

**Ispitivanje uticaja pH vrednosti** vršeno je pripremom serije pojedinačnih rastvora za svaki od kontaminanata koncentracije 50 mg/l (za ispitivanje stabilisanih nanomaterijala) i 25 mg/l (za ispitivanje „zelenih“ nanomaterijala). Nakon dodatka nanomaterijala zapremine 2 ml, izvršene su korekcije pH vrednosti pomoću rastvora 0,1 M  $HNO_3$  i 0,1 M NaOH kako bi se dobila željene pH vrednosti: 4,0, 7,0, 8,0 i 10 pri ispitivanju uticaja pH na adsorpciju metala na stabilisanim nanomaterijalima i pH vrednosti: 2,5, 4,0, 7,0, 8,0 i 10 pri ispitivanju uticaja pH na adsorpciju metala na „zelenim“ nanomaterijalima. Reakcione smeše podvrgnute su mešanju na mešalici, u trajanju od 60 min.

**Praćenje kinetike adsorpcije metala** vršeno je pripremom serije pojedinačnih rastvora za svaki od kontaminanata koncentracije od 50 mg/l prilikom praćenja kinetike na

stabilisanim nanomaterijalima i 10 mg/l za praćenje kinetike na „zelenim“ nanomaterijalima. U rastvore za ispitivanje kinetike adsorpcije na stabilisanim nanomaterijalima dodate su sledeće doze stabilisanih nanomaterijala: po 2 ml K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI u rastvore sa Cr(II), Pb(II) i As(III); po 4 ml K-nZVI i B-nZVI i po 2 ml CMC-nZVI u rastvore sa Cd(II) i Cu(II) i Ni(II), dok je u sve rastvore metala za ispitivanje kinetike adsorpcije na „zelenim“ nanomaterijalima dodato 2 ml „zelenog“ nanomaterijala. Reakcione smeše sa stabilisanim nanomaterijalima podvrgnute su mešanju na mešalici pri 150 rpm u trajanju od 1, 10, 20, 30, 45 i 60 min, a smeše sa „zelenim“ nanomaterijalima mešanju u trajanju od 10, 20, 30, 45, 60 i 80 min, bez korekcije pH vrednosti.

**Određivanje adsorpcionog kapaciteta nanomaterijala** u svim eksperimentima je računato prema jednačini:

$$q = \frac{(C_0 - C_R)V}{1000 m_{ads}} \quad (53)$$

gde je  $q$  količina adsorbovanog metala na nanomaterijalu u ravnoteži (mg/g),  $m_{ads}$  masa korišćenog nanomaterijala (g),  $V$  je zapremina rastvora (ml),  $C_0$  je početna koncentracija metala (mg), a  $C_R$  rezidualna koncentracija metala (mg). Pod rezidualnom koncentracijom se podrazumeva koncentracija metala u filtratu nakon adsorpcije i odnosi se na koncentraciju metala koja se nije adsorbovala.

**Efikasnost uklanjanja** određenog metala iz vodenog rastvora (eng. *Removal*) je definisan sledećom jednačinom:

$$R, (\%) = \frac{(C_0 - C_R)}{C_0} 100 \quad (54)$$

### 3.4. METODE ANALIZE UZORAKA

Analiza uzoraka vršena je pomoću atomske apsorpcione sprektrofotometrije. Analiza hroma, kadmijuma, bakra, olova i nikla vršena je primenom Plamene Atomske Apsorpcione Spektrometrije (eng. Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS) (PerkinElmer, AAnalyst 700) u skladu sa USEPA 7000b metodom. Granice detekcije metode posmatranih metala u vodi prikazane su u tabeli 6.

Analiza rezidualne koncentracije arsena, olova, bakra, hroma, kadmijuma i nikla u vodenoj sredini vršena je pomoću Atomske Apsorpcione Spektrofotometrije u grafitnoj peći – eng. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAA) u skladu sa EPA7010 metodom. Granice detekcije metode posmatranih metala u vodi prikazane su u tabeli 7.

**Tabela 6.** Granica detekcije metode i praktična granica kvantitacije posmatranih metala u vodi prema EPA 7000b metodi

Parametar	Jed. mere	Metoda	PQL*	MDL**
Nikal	mg/l	EPA 7000b	0,38	0,19
Kadmijum	mg/l	EPA 7000b	0,029	0,014
Hrom, ukupan	mg/l	EPA 7000b	0,045	0,022
Olovo	mg/l	EPA 7000b	0,043	0,021
Bakar	mg/l	EPA 7000b	0,51	0,25

\*PQL = praktična granica kvantifikacije; \*\*MDL = granica detekcije metode

**Tabela 7.** Granica detekcije metode i praktična granica kvantitacije posmatranih teških metala u vodi prema EPA 7010 metodi

Parametar	Jed. mere	Metoda	PQL*	MDL**
Nikal	µg/l	EPA 7010	2,2	1,09
Kadmijum	µg/l	EPA 7010	0,3	0,15
Hrom, ukupan	µg/l	EPA 7010	0,9	0,44
Olovo	µg/l	EPA 7010	5,9	2,92
Bakar	µg/l	EPA 7010	0,89	0,44
Arsen	µg/l	EPA 7010	2,64	1,37

\*PQL = praktična granica kvantifikacije; \*\*MDL = granica detekcije metode

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. KARAKTERIZACIJA NANOMATERIJALA

#### 4.1.1. Karakterizacija stabilisanog nano Fe(0)

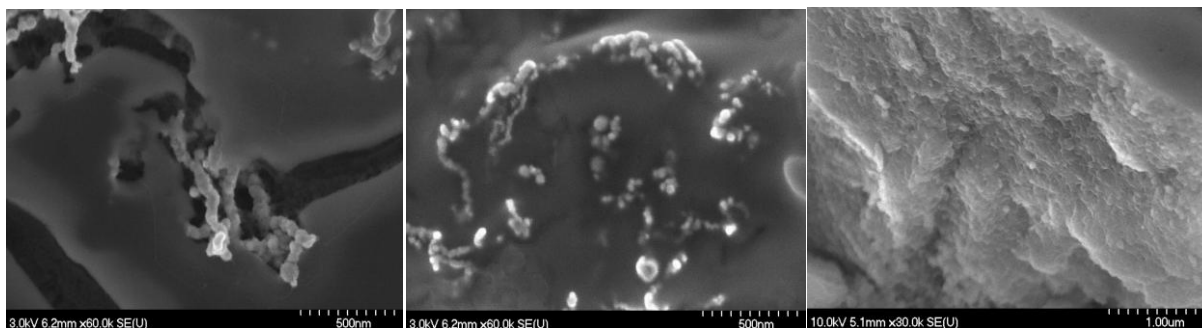
Materijali za stabilizaciju nano Fe(0) izabrani su zbog svojih karakteristika i uticaja na smanjenje agregacije nano Fe(0) i povećanja mehaničke čvrstoće čestica. Karakterizacija stabilisanog nano Fe(0) je izvršena od strane *Tomašević* (2013).

Distribucija i morfologija nano Fe(0) obloženog glinama: kaolinitom i bentonitom pokazuje dobar primer disperzije na površini kaolinita i bentonita, čime se aglomeracija nano Fe(0) čestica smanjuje. Prečnici stabilisanih nano Fe(0) čestica se kreću od 20 do 90 nm (slike 16 i 17).

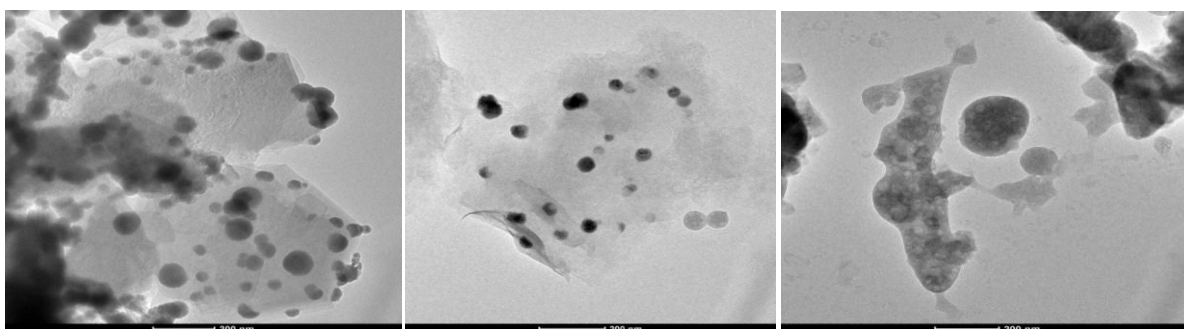
Slične rezultate su zabeležili i *Üzüm et al.* (2009) i *Shi et al.* (2011) i zaključili da su čestice nano Fe(0) bez prisustva kaolinita ili bentonita sferične, u obliku lanaca sa vidljivom agregacijom. *Zhang et al.* (2013) su sintetisali B-nZVI čestice veličine 30-60 nm, sferičnog oblika u kratkim lancima i sa malom aglomeracijom.

Veličina nano Fe(0) čestica stabilisanih karboksimetil celulozom (CMC), utvrđena TEM analizom, iznosila je 40-100 nm (slika 17 i 18). Povećanjem doze CMC menja se i veličina čestica. *Cirtiu et al.* (2011) su dokazali da se veličina čestica nano Fe(0) stabilisanim CMC može kretati u rasponu od 5 do 129 nm pri upotrebi različite doze karboksimetil celuloze.

*Raychoudhury et al.* (2012) su ispitivali uticaj koncentracije čestica na agregaciju i transport CMC-nZVI i došli do zaključaka da povećanje koncentracije čestica brže dovodi do povećanja prosečne veličine čestica zbog povećanja efikasnosti čestica-čestica napada i broja koloida. Kuplovani model agregacija-transport je pokazao da početna veličina čestice CMC-nZVI u suspenziji određuje opseg efikasnosti kontakta jedinka-kolektor kao rezultat agregacije i dovodi do vremenski zavisnog koeficijenta depozicije. Testovi sprovedeni na koloni su pokazali da se depozicija čestica povećava sa većom CMC-nZVI koncentracijom.



Slika 17. SEM slike nano Fe(0) stabilisanog kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom (Tomašević, 2013)



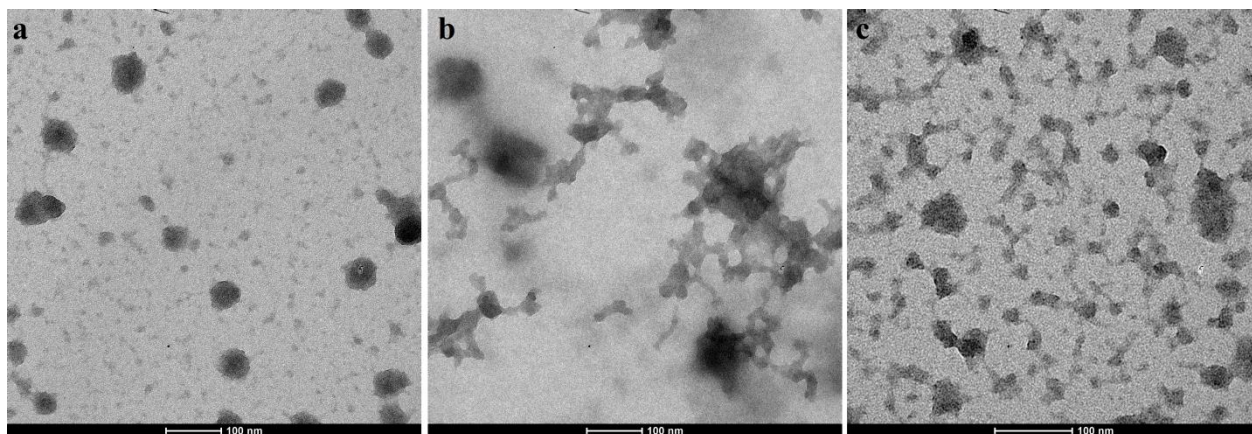
Slika 18. TEM slike nano Fe(0) stabilisanog kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom (Tomašević, 2013)

#### 4.1.2. Karakterizacija „zelenog“ nano Fe(0)

TEM slike prikazane na slici 19 potvrđuju formiranje nano nula valentnog gvožđa, čestice su sfernog oblika, neaglomerisane, veličine 10-30 nm. Slične rezultate su prikazali Machado *et al.* (2013) (slika 13) za nZVI sintetisane ekstraktom lišća nara, duda i višnje.

Koncentracija ekstrakta lišća hrasta igra značajnu ulogu u finalnoj strukturi i veličini nanočestica gvožđa. Kao što je ranije izvešteno, nZVI čestice su sklone aglomeraciji pri čemu se smanjuje reaktivnost i mobilnost nZVI. Ekstrakti lišća se ponašaju i kao disperzivni i stabilizacioni agensi, minimizirajući time oksidaciju i aglomeraciju nanočestica (Nadagouda *et al.*, 2010), što potvrđuje slika 19 gde je jasno prikazano da nema agregacije, samo prisustvo čestica različitih veličina. Manje veličine nZVI čestica imaju veću specifičnu površinu i time mogu ponuditi više reaktivnih mesta i veću reaktivnost (Chang *et al.*, 2007).

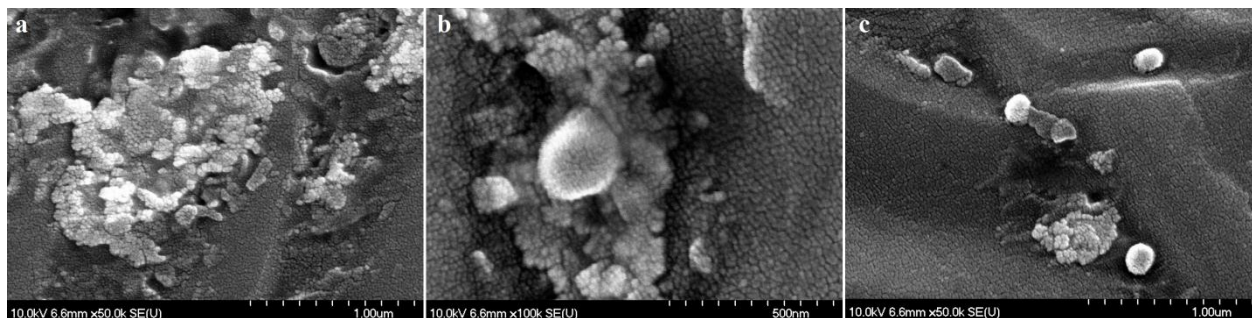




Slika 19. TEM slike „zelenog“ nano Fe(0)produkovanog ekstraktima lišća hrasta (a), dudu (b) i višnje (c)

SEM fotografije (slika 20) prikazuju sferni oblik OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI čestica različitih veličina bez značajane aglomeracije čestica.

Rezultati karakterizacije „zelenog“ nano Fe(0) potvrđuju da se nano Fe(0) može pripremiti ekstraktima lišća hrasta, dudu i višnje, pri čemu nastaje stabilan nanomaterijal sa minimalnom aglomeracijom.



Slika 20. SEM slike „zelenog“ nano Fe(0)produkovanog ekstraktima lišća hrasta (a), dudu (b) i višnje (c)

#### 4.1.3. Tačka nultog naelektrisanja

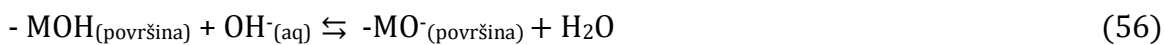
Tačka nultog naelektrisanja ( $pH_{PZC}$ ) je definisana kao uslov pri kome je naelektrisanje površine jednako nuli, površine oksida metala i drugih materijala. Ukupno nulto naelektrisanje površine podrazumeva odustvo naelektrisanja, ali ukazuje na jednake količine pozitivnog i negativnog naelektrisanja (Kosmulski, 2009). Kada su nanočestice dispergovane u vodi na  $pH_{PZC}$ , naelektrisanje površine nanomaterijala je približno nuli i elektrostatičke sile su umanjene, nakon čega dolazi do aglomeracije/agregacije među nanočesticama (Umh i Kim, 2014).



pH<sub>PZC</sub> nanomaterijala zavisi od nekoliko faktora kao što su hemijske modifikacije, površinske modifikacije, veličina čestice i transformacija čestica (*Hotze et al., 2010; Lin et al., 2010; Mwaanga et al., 2014*). Kada je površina materijala izložena sredini u vodenom rastvoru dolazi do raskidanja sloja hidroksilnih grupa usled interakcije sa molekulima vode. Kada površinske hidroksilne grupe ostaju nedisosovane u vodenom rastvoru, površina oksida postiže izoelektričnu tačku (pH<sub>PZC</sub>) i ima nultu naleyktrisanje, međutim ako je pH manje od pH<sub>PZC</sub> površina će biti naleyktrisana pozitivno:



gde *M* označava mesto na površini koje zauzima metalni katjon. Ukoliko je pH veće od pH<sub>PZC</sub> površina će biti negativno naleyktrisana (*McCafferty, 2010*):



ili



Pored termina „nulta tačka naleyktrisanja“ u literaturi se koriste i termini: izoelektrična tačka i tačka nultog zeta potencijala. Neki autori prave razliku između situacije gde je naleyktrisanje površine oksidnog filma zbog asocijacije ili disocijacije protona površinskih hidroksilnih grupa i gde postoji specifična adsorpcija zbog vodenih jona (*McCafferty, 2010*).

Rezultati za pH<sub>PZC</sub> predstavljeni u literaturi su veoma važni za naučnike koji ne vrše određivanje pH<sub>PZC</sub> svojih uzoraka nego se oslanjaju na one iz literature, međutim to ne bude uvek i nije u skladu sa odabranim materijalom. Ali s druge strane predstavljene vrednosti pH<sub>PZC</sub> u literaturi su bitne zbog naučnika koji sami određuju vrednost pH<sub>PZC</sub> u svojim eksperimentima, jer tako mogu da ih porede sa rezultatima iz literature (*Kosmulski, 2014*).

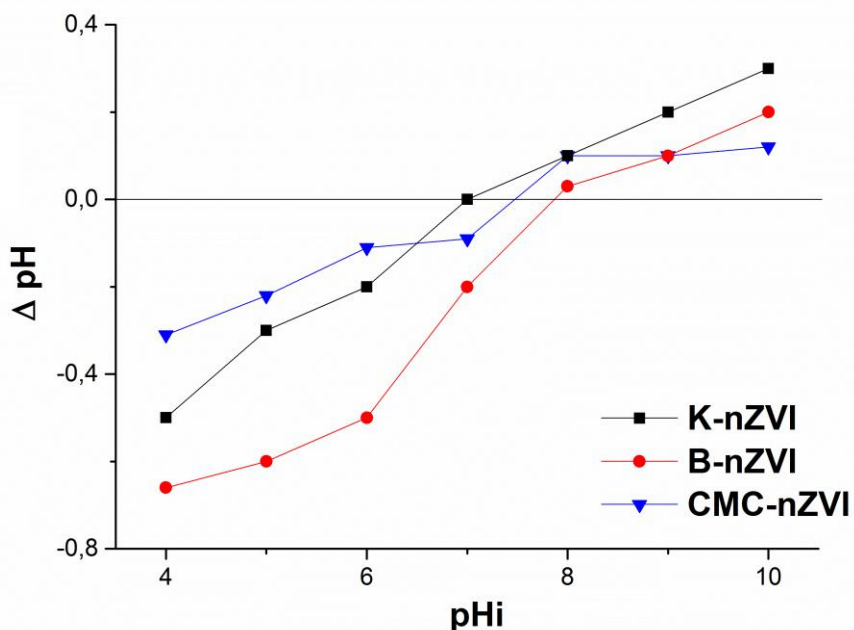
Stabilnost vodenog rastvora može se prilagoditi generisanjem kao što je promena značajnog opsega na površini nanomaterijala. Dok je površina u vodenoj fazi stabilizovana elektrostatičkim silama, pH kontrola se lako može koristiti da utiče na naleyktrisanje površine i otuda nastaje formiranje agregata i aglomerata. Tačka nultog naleyktrisanja (pH<sub>PZC</sub>) je veoma važan parametar za razumevanje agregacije/aglomeracije nanočestica (*Umh and Kim, 2014*).

Vrednosti pH tačke nultog naleyktrisanja (pH<sub>PZC</sub>) korišćenih nanomaterijala, određena metodom dodatka soli (*Kosmulski, 2009*), predstavljene su na slikama 21 i 22.

Rezultati su pokazali da tačka nultog naleyktrisanja za stabilisane nanomaterijale: K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI iznose 7,0, 7,8 i 7,4. *Üzüm et al. (2009)* su dobili slične vrednosti za pH<sub>PZC</sub> za K-nZVI, 6,7-7,0, dok je dobijena vrednost pH<sub>PZC</sub> za nZVI iznosila 8,1, a za kaolinit

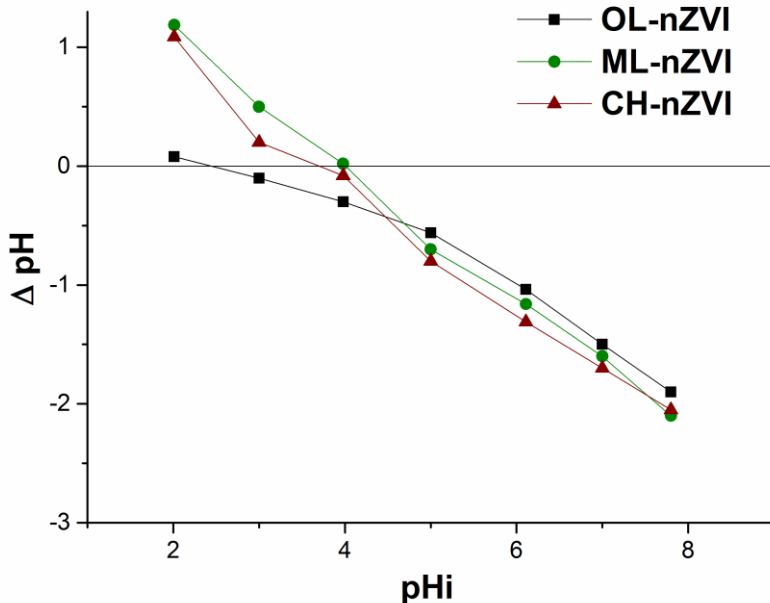
4.2. *Bhowmick et al.* (2014) su prilikom ispitivanja adsorpcije arsena na nZVI stabilisanim montmorilonitom, utvrdili  $pH_{PZC}$  vrednost od 8.2 za ovaj nanomaterijal. S obzirom da je sastav bentonita, montmorilonit, razlika u dobijenoj  $pH_{PZC}$  vrednosti za B-nZVI i vrednosti iz literature nije značajna.

Dobijene  $pH_{PZC}$  vrednosti za stabilisane nanomaterijale bi mogle da budu prednost pri uklanjanju katjona pri pH vrednosti životne sredine, u odnosu na  $pH_{PZC}$  nestabilisanog nZVI čija je vrednost niža.



Slika 21.  $pH_{PZC}$  K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI na sobnoj temperaturi u 0.01 M  $NaNO_3$  rastvoru

Na slici 22. predstavljene tačke nultog naelektrisanja za nanomaterijale sintetisane „zelenom“ metodom iz ekstrakata lišća hrasta, duda i višnje, pokazuju da vrednosti  $pH_{PZC}$  iznose 2,4 za OL-nZVI, 4,0 za ML-nZVI i 3,8 za CH-nZVI. S obzirom da do sada u literaturi ne postoje  $pH_{PZC}$  vrednosti za „zeleno“ nano Fe(0), nije moguće izvršiti poređenje. Dobijene niže  $pH_{PZC}$  vrednosti u poređenju sa  $pH_{PZC}$  vrednostima za stabilisane nanomaterijale mogu se objasniti kao rezultat visokog aciditeta ekstrakata lišća koji su iznosili 2,0 za ekstrakt lišća hrasta i ispod 4,0 za ekstrakte lišća duda i višnje.



Slika 22.  $pH_{PZC}$  OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI na sobnoj temperaturi u 0.01 M  $NaNO_3$  rastvoru

## 4.2. UTICAJ DOZE NANO Fe(0), pH VREDNOSTI, POČETNE KONCENTRACIJE METALA I KONTAKTNOG VREMENA NA UKLANJANJE METALA IZ VODE

### 4.2.1. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja metala iz vode

U eksperimentalnom radu nekih autora (Efecan et al., 2009; Fu et al., 2013; Kanel et al., 2005; Liu et al., 2010; Madhavi et al., 2012; Shi et al., 2011a; Rahmani et al., 2011; Üzümlü et al., 2009; Karabelli et al., 2008; Qian et al., 2010; Zhang et al., 2010; Zhu et al., 2009) prikazano je da količina dodatog nanomaterijala može značajno uticati na proces remedijacije iz razloga što promenom doze dolazi do promene molarnog odnosa nano nula valentnog gvožđa i kontaminanta u medijumu. Povećava se dostupna površina nZVI što dalje utiče na reakcije imobilizacije koje se odvijaju u rastvoru.

Ispitivana efikasnost uklanjanja i adsorpcije odabranih metala iz vode primenom različite doze nanomaterijala, vršena je u vodenim rastvorima bez podešavanja pH vrednosti. pH vrednosti vodenih rastvora metala, po dodatku stabilisanih nanomaterijala su iznosile oko 7,0 u vodenim rastvorima metala sa K-nZVI, oko 7,5 u rastvorima sa CMC-nZVI i oko 8,0 sa B-nZVI, dok su pH vrednosti vodenih rastvori metala sa nZVI sintetisanim

„zelenom” metodom iznosile oko 2,5 za rastvore u koje je dodato OL-nZVI i oko 4,0 za rastvore u koje je dodato ML-nZVI i CH-nZVI.

#### 4.2.1.1. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Cr(VI) iz vode

U tabelama 8 i 9 prikazane su rezidualne koncentracije odabranih metala ( $C_R$ ), efikasnost uklanjanja ( $R$ ) i adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala ( $q$ ), pri dozi od 2, 4, 8 i 16 ml nanomaterijala.

Iz tabela 8 i 9 može se videti da se efikasnost uklanjanja povećavala povećanjem doze nanomaterijala, stabilisani nanomaterijali su pokazali veće efikasnosti uklanjanja od nanomaterijala sintetisanih „zelenom” metodom, ali je adsorpcioni kapacitet „zelenih” nanomaterijala bio veći. Najveći adsorpcioni kapacitet za adsorpciju hroma pokazao je CH-nZVI, od 159,3 mg/g pri dozi od 2 ml tj. 2,79 mg ML-nZVI, dok stabilisani nanomaterijali imaju manje adsorpcione kapacitete za Cr(VI), ali postižu najveće efikasnosti uklanjanja hroma, preko 70 % već pri dozi od 2 ml tj. 28,0 mg. Adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala pokazuje da je daleko veći za „zelene” nanomaterijale, što se objašnjava manjom veličinom „zelenih” nanočestica u odnosu na stabilisane nanočestice, a samim tim i većim brojem dostupnih adsorpcionih mesta i većom adsorpcijom. Povećanjem doze nanomaterijala adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala opada, što se može objasniti nedovoljnim vremenskim periodom mešanja uzoraka za popunjavanje slobodnih adsorpcionih mesta, iako je reakcija metala sa odabranim nanomaterijalima brza, što će kasnije biti objašnjeno u delu o kinetici adsorpcije, povećanjem vremena reakcije se povećava efikasnost, ali ne značajno, što znači da je smanjena verovatnoća zauzimanja slobodnih adsorpcionih mesta, ali se reakcija i dalje odvija.

**Tabela 8.** Uticaj doze K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI na uklanjanje Cr(VI) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, $c=14,00$ gFe(0)/l								
	K-nZVI			B-nZVI			CMC-nZVI		
	$c(\text{Cr(VI)})= 50$ mg/l; $V=250$ ml								
	$C_R$ (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	12,34	75,33	4,708	13,05	73,89	4,618	6,4648	87,07	5,442
<b>4</b>	10,25	79,50	2,484	10,25	79,50	2,484	0,5645	98,87	3,090
<b>8</b>	4,210	91,58	1,431	7,110	85,78	1,340	0,3623	99,28	1,551
<b>16</b>	1,234	97,53	0,762	4,321	91,36	0,714	0,3564	99,29	0,776

Qian et al. (2010) i Wang et al. (2010) su ispitivali uticaj doze CMC-nZVI na efikasnost uklanjanja i došli do istog zaključka, povećanjem doze nanomaterijala

povećava se i efikasnost uklanjanja Cr(VI), kroz povećanje ukupne površine nanomaterijala i dostupnih aktivnih mesta za reakciju sa Cr(VI), što su potvrdile i studije *Shi et al.* (2011a, 2011b) gde je ispitivan uticaj doze B-nZVI na efikasnost uklanjanja Cr(VI) iz vodenih rastvora.

**Tabela 9.** Uticaj doze OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI na uklanjanje Cr(VI) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=1,395 gFe(0)/l								
	OL-nZVI			ML-nZVI			CH-nZVI		
	c(Cr(VI))= 25 mg/l; V=50 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	19,65	21,38	95,79	18,54	25,84	115,77	16,11	35,56	159,3
<b>4</b>	14,10	43,59	97,64	14,79	40,84	91,49	11,93	52,28	117,1
<b>8</b>	11,42	54,34	60,86	11,85	52,60	58,92	9,232	63,07	70,65
<b>16</b>	8,000	68,01	38,09	8,525	65,90	36,91	7,321	70,72	39,60

#### 4.2.1.2. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Cd(II) iz vode

Tabele 10 i 11 prikazuju efikasnost uklanjanja kadmijuma iz vode primenom K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI. Najveća efikasnost uklanjanja kadmijuma je postignuta primenom CMC-nZVI, mada se primećuje i veći procenti uklanjanja primenom OL-nZVI, koji ima i najveći adsorpcioni kapacitet od 297,5 mg Cd(II)/g. Slični rezultati su prikazani u radu *Mobasherpour et al.* (2011) gde je prikazan adsorpcioni kapacitet sintetisanog nano kristalnog hidroksiapatita za adsorpciju Cd(II), kao i adsorpcioni kapaciteti drugih adsorbensa. Adsorpcioni kapacitet ispitivanog sintetisanog nano kristalnog hidroksiapatita 142,9 mg/g za adsorpciju 400 mg/l Cd(II) pri dozi nanomaterijala od 0,5 g/l, a kao najbolji adsorbens je prikazan ugljenični aerogel koji ima adsorpcioni kapacitet od 400 mg Cd/g adsorbensa.

*Alimohammadi et al.* (2013) su došli do istog zaključka da se povećanjem doze nanomaterijala povećava efikasnost uklanjanja kadmijuma, do momenta kada se postigne maksimalna adsorpcija, nakon čega dodavanje veće količine adsorbensa ne menja efikasnost uklanjanja, što se može primetiti u slučaju primene CMC-nZVI, OL-nZVI i ML-nZVI, gde nije postignuta znatna efikasnost uklanjanja kadmijuma pri dozi od 8 ml (11,16 mg Fe(0)) i 16 ml (22,32 mgFe(0)).

**Tabela 10.** Uticaj doze K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI na uklanjanje Cd(II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=14,00 gFe(0)/l								
	K-nZVI			B-nZVI			CMC-nZVI		
	c(Cd(II))= 50 mg/l; V=250 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	38,34	23,33	1,458	39,06	21,89	1,368	34,06	31,88	1,993
<b>4</b>	33,25	33,50	1,047	30,12	39,75	1,242	13,11	73,78	2,581
<b>8</b>	24,21	51,58	0,806	21,02	57,96	0,906	10,47	79,06	1,373
<b>16</b>	11,23	77,53	0,606	10,43	79,14	0,618	8,412	83,18	0,719

**Tabela 11.** Uticaj doze OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI na uklanjanje Cd(II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=1,395 gFe(0)/l								
	OL-nZVI			ML-nZVI			CH-nZVI		
	c(Cd(II))= 25 mg/l; V=50 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	8,400	66,40	297,5	20,33	18,68	83,69	18,72	25,12	112,5
<b>4</b>	9,240	63,05	141,2	19,61	21,56	48,30	17,32	30,72	68,82
<b>8</b>	8,110	67,55	75,66	17,22	31,12	34,86	14,65	41,40	46,37
<b>16</b>	7,050	71,80	40,21	15,43	38,28	21,44	11,89	52,44	29,37

#### 4.2.1.3. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Cu(II) iz vode

Najveća efikasnost uklanjanja bakra, pri najmanje primenjenoj dozi nanomaterijala, je postignuta primenom nZVI stabilisanog karboksimetil celulozom, što se može videti iz tabela 12 i 13, dok je najveća efikasnost postignuta primenom 16 ml, odnosno 224 mg K-nZVI (81,36%). B-nZVI je pokazao približno istu efikasnost uklanjanja kao i K-nZVI pri dozi od 16 ml, dok je efikasnost uklanjanja bakra iz vode primenom ostalih ispitivanih nanomaterijala iznosila oko 60%.

Ispitivanje efikasnosti uklanjanja Cu(II) iz vodenih rastvora primenom K-nZVI vršili su i *Üzüm et al.* (2009) i u svom radu došli do sličnih rezultata. Efikasnost uklanjanja 50 mg/l Cu(II) primenom 0,05 g K-nZVI na 40 ml rastvora je iznosila 64%, dok je na 10 ml vodenog rastvora iznosila 99%, što znači da sa smanjenjem zapremine uzorka povećava efikasnost uklanjanja Cu(II).



Adsorpcioni kapaciteti „zelenih“ nanomaterijala su iznosili više od stabilisanih nanomaterijala, a najveći adsorpcioni kapacitet za Cu(II) ima nZVI sintetisano iz lišća duda i iznosi 213,1 mg/g.

**Tabela 12.** Uticaj doze K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI na uklanjanje Cu(II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=14,00 gFe(0)/l								
	K-nZVI			B-nZVI			CMC-nZVI		
	c(Cu(II))= 50 mg/l; V=250 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	28,34	43,33	2,708	31,23	37,54	2,346	16,65	66,70	4,169
<b>4</b>	19,87	60,26	1,883	22,87	54,26	1,696	15,03	69,94	2,186
<b>8</b>	14,32	71,36	1,115	17,32	65,36	1,021	14,52	70,96	1,109
<b>16</b>	9,321	81,36	0,636	10,20	79,60	0,622	13,01	73,98	0,5780

**Tabela 13.** Uticaj doze OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI na uklanjanje Cu(II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=1,395 gFe(0)/l								
	OL-nZVI			ML-nZVI			CH-nZVI		
	c(Cu(II))= 25 mg/l; V=50 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	16,06	35,76	160,2	13,11	47,56	213,1	13,54	45,84	205,4
<b>4</b>	15,21	39,16	87,72	11,67	53,32	119,4	11,07	55,72	124,8
<b>8</b>	13,33	46,68	52,28	10,21	59,16	66,26	9,218	63,13	70,71
<b>16</b>	11,76	52,96	29,66	9,543	61,83	34,63	8,901	64,40	36,06

#### 4.2.1.4. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Ni(II) iz vode

Iz tabela 14 i 15 se može zaključiti da je najveća efikasnost uklanjanja Ni(II) postignuta primenom CMC-nZVI, koji je imao i najveći adsorpcioni kapacitet od ispitivanih stabilisanih nanomaterijala, međutim najveći adsorpcioni kapacitet je pokazao OL-nZVI od 150,9 mg/g.

Efikasnost uklanjanja Ni(II) se povećava sa povećanjem doze nanomaterijala kao i u studiji sprovedenoj od strane autora *Efecan et al.* (2009).

**Tabela 14.** Uticaj doze K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI na uklanjanje Ni (II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=14,00 gFe(0)/l								
	K-nZVI			B-nZVI			CMC-nZVI		
	c(Ni(II))= 50 mg/l; V=250 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	36,78	26,45	1,653	33,41	33,18	2,074	21,82	56,36	3,523
<b>4</b>	28,61	42,78	1,337	27,73	44,54	1,392	20,31	59,38	1,856
<b>8</b>	19,85	60,30	0,942	20,02	59,96	0,937	19,78	60,44	0,9440
<b>16</b>	11,91	76,18	0,595	12,54	74,92	0,585	8,990	82,02	0,6411

**Tabela 15.** Uticaj doze OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI na uklanjanje Ni(II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=1,395 gFe(0)/l								
	OL-nZVI			ML-nZVI			CH-nZVI		
	c(Ni(II))= 25 mg/l; V=50 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	16,58	33,68	150,9	17,86	28,56	128,0	18,61	25,56	114,5
<b>4</b>	15,71	37,16	83,24	16,76	32,96	73,84	16,06	35,76	80,11
<b>8</b>	13,01	47,96	53,72	17,65	29,40	32,93	13,76	44,96	50,36
<b>16</b>	5,951	76,20	42,67	13,66	45,36	25,40	11,26	54,96	30,78

#### 4.2.1.5. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja Pb(II) iz vode

U poređenju sa ostalim metalima, stabilisani nanomaterijali su najefikasnije uklonili Pb(II) iz vode, što se može videti iz tabela 16 i 17, efikasnosti su iznosile i preko 90% za doze od 2, 4 i 8 ml (28,0, 56,0 i 112 mgFe(0)), a najefikasnije se pokazalo nZVI stabilisano karboksimetil celulozom. K-nZVI i CMC-nZVI su pokazali približne adsorpcione kapacitete, dok su najveći adsorpcioni kapacitet pokazali „zeleni” nZVI, čak 192, 5 mg Pb(II)/g OL-nZVI.

Kao što je potvrđeno u radovima *Arancibia-Miranda et al.* (2014) i *Zhang et al.* (2010) koji su vršili ispitivanje uticaja povećanja doze nZVI, K-nZVI na efikasnost uklanjanja Pb(II) iz vodenih rastvora, povećavanjem doze nanomaterijala dolazi do povećavanja efikasnosti uklanjanja Pb(II) usled povećanja broja adsorpcionih mesta na površini nanomaterijala.

**Tabela 16.** Uticaj doze K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI na uklanjanje Pb (II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=14,00 gFe(0)/l								
	K-nZVI			B-nZVI			CMC-nZVI		
	c(Pb(II))= 50 mg/l; V=250 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	9,940	80,12	5,008	18,43	63,14	3,946	1,900	96,20	6,013
<b>4</b>	6,221	87,56	2,736	15,31	69,38	2,168	1,890	96,22	3,007
<b>8</b>	3,134	93,73	1,465	10,26	79,48	1,242	1,460	97,08	1,517
<b>16</b>	0,8531	98,29	0,7681	7,760	84,48	0,6600	0,1150	99,77	0,779

**Tabela 17.** Uticaj doze OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI na uklanjanje Pb(II) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=1,395 gFe(0)/l								
	OL-nZVI			ML-nZVI			CH-nZVI		
	c(Pb(II))= 25 mg/l; V=50 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	14,26	42,96	192,5	15,71	37,16	166,5	19,66	21,36	95,70
<b>4</b>	11,39	54,44	121,9	14,17	43,32	97,04	17,07	31,72	71,06
<b>8</b>	9,295	62,82	70,36	12,05	51,80	58,02	14,54	41,84	46,86
<b>16</b>	7,652	69,39	38,86	10,73	57,08	31,97	12,29	50,84	28,47

#### 4.2.1.6. Uticaj doze nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja As(III) iz vode

Efikasnost uklanjanja As(III) iz vode je najbolje postignuta primenom B-nZVI, preko 90% pri dozi od 2 ml, odnosno 28 mgFe(0) (tabele 18 i 19). A najveći adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala je imao CH-nZVI, 211,5 mg As(III)/g CH-nZVI.

Bhowmick *et al.* (2014) su ispitivali adsorpciju As(III) na nZVI stabilisanim montmorilonitom i utvrdili da je adsorpcioni kapacitet iznosio oko 4,5 mg/g pri dozi od 1 g/l nanomaterijala i ispitivanoj koncentraciji As(III) od 5 mg/l u 50 ml vodenog rastvora, što je slično rezultatima za adsorpcioni kapacitet dobijen pri ispitivanju B-nZVI. U poređenju sa adsorpcijom As(III) na bentonitu, može se zaključiti da je adsorpcioni kapacitet B-nZVI znatno veći. Su *et al.* (2011) su prilikom ispitivanja adsorpcije As(III) na bentonitu dobili da je adsorpcioni kapacitet ispitivanog 1 g bentonita u 250 ml vodenog rastvora koncentracije 5 mg/l As(III) iznosio 0,102 mg/g.

**Tabela 18.** Uticaj doze K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI na uklanjanje As(III) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=14,00 gFe(0)/l								
	K-nZVI			B-nZVI			CMC-nZVI		
	c(As(III))= 50 mg/l; V=250 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	9,965	80,07	5,004	4,005	91,99	5,749	26,65	46,69	2,918
<b>4</b>	7,421	85,16	2,661	2,011	95,98	2,999	11,32	77,36	2,418
<b>8</b>	3,234	93,53	1,461	0,945	98,11	1,533	6,002	88,00	1,375
<b>16</b>	1,004	97,99	0,7660	0,02300	99,95	0,7810	3,759	92,48	0,7231

**Tabela 19.** Uticaj doze OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI na uklanjanje As(III) iz vode

Doza nZVI (ml)	Nanomaterijal, c=1,395 gFe(0)/l								
	OL-nZVI			ML-nZVI			CH-nZVI		
	c(As(III))= 25 mg/l; V=50 ml								
	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	R (%)	q (mg/g)
<b>2</b>	16,43	34,28	153,6	15,26	38,96	174,5	13,20	47,20	211,5
<b>4</b>	10,84	56,63	126,9	12,59	49,64	111,2	10,93	56,28	126,1
<b>8</b>	5,270	78,93	88,41	10,95	56,20	62,95	8,623	65,51	73,37
<b>16</b>	1,420	94,32	52,82	7,520	69,92	39,16	6,130	75,47	42,27

Poređenjem rezultata adsorpcionog kapaciteta (2 mg/g) dobijenih u radu *Kanel et al.* (2005) prilikom ispitivanja adsorpcije As(III) na 1 g nZVI, sa adsorpcionim kapacitetima ispitivanih nanomaterijalima može se zaključiti da je adsorpcija As(III) povoljnija ukoliko se nZVI stabilise ili produkuje „zelenom“ metodom.

#### 4.2.2. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja metala iz vode primenom nano Fe(0)

Veliki spektar primene nZVI materijala kao remedijacionih agenasa različitih kontaminata obuhvata nekoliko faktora koji utiču na proces remedijacije, kao što su pH, jonska izmena i temperatura, koji utiču na stabilnost materijala i sorpcioni kapacitet. Nekoliko izveštaja je pokazalo do kojih transformacija dolazi na površini nZVI prilikom sorpcije metala. U slučaju metala sa većim redukcionim potencijalom od nanomaterijala,

kao što su Ni(II), Cu(II) i Pb(II), mehanizam uklanjanja je opisan kao redukcija posle adsorpcionog procesa, koji je glavni mehanizam u kiselijim uslovima sredine (pH 4,0) (Kanel et al., 2005). Ako se pH vrednost povećava (pH 6,0), tada se generiše visoko porozni sloj oksida i hidroksida gvožđa, poboljšavajući proces difuzije elemenata prema Fe(0) jezgru i tako poboljšava sorpcioni kapacitet nZVI čestice. U slučaju neutralnih uslova, povećanje kapaciteta uklanjanja nZVI se dešava kroz kroz sorpcione procese kao i precipitaciju, koprecipitaciju i redukciju (slika 16) (Arancibia-Miranda et al., 2014).

pH vrednost veoma utiče na redoks reakcije koje se odvijaju na površini nZVI kroz ubrzanje korozije na niskim pH vrednostima do pasivizacije površine gvožđa na visokim pH vrednostima i formiranje gvožđe hidroksida (O'Carroll et al., 2013). Uticaj pH vrednosti na uklanjanje metala nano Fe(0) česticama zavisi od oksidacionog stanja metala i mehanizma uklanjanja. Pasivizacija površine nZVI na visokim pH vrednostima ometa transfer elektrona iz Fe(0) kore i time smanjuje uklanjanje metalnih kontaminanata reduktivnom precipitacijom.

Dva opsega pH vrednosti su ispitivana za uklanjanje metala. Prilikom primene sintetisanih nanomaterijala ispitivan je pH opseg 4-10, pri koncentraciji ispitivanih metala od 50 mg/l i zapremini uzorka od 250 ml, a prilikom primene „zelenom” metodom sintetisanih nanomaterijala pH opseg 2,5-10, za koncentracije ispitivanih metala od 25 mg/l i zapremini uzoraka od 50 ml.

pH vrednost rastvora ima značajan uticaj na adsorpciju metala, zbog sorpcije metala, površinskog naelektrisanja i hemije funkcionalnih grupa na adsorbensu (Kim et al., 2013).

#### **4.2.2.1. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cr(VI) iz vode primenom nano Fe(0)**

U tabeli 20 je prikazana efikasnost uklanjanja hroma primenom stabilisanih nZVI i sintetisanih „zelenom” metodom nZVI, pri različitim pH vrednostima vodenih rastvora. Iz tabele se može zaključiti da je najveća efikasnost uklanjanja Cr(VI) iz vode postignuta pri pH vrednosti od 7,0-8,0 pri primeni stabilisanih nanomaterijala, dok je kod primene „zelenih” nanomaterijala, jednako dobra efikasnost postignuta i pri pH 4,0, što znači da je opseg veće efikasnosti uklanjanja hroma zabeležen od 4,0-8,0.

**Tabela 20.** Efikasnost uklanjanja Cr(VI) ispitivanim nanomaterijalima pri različitim pH vrednostima vode

pH	Nanomaterijal					
	K-nZVI R (%)	B-nZVI R (%)	CMC-nZVI R (%)	OL-nZVI R (%)	ML-nZVI R (%)	CH-nZVI R (%)
2,5	-	-	-	21,38	23,56	19,20
4	69,98	69,58	83,18	92,61	37,84	35,56
7	75,33	72,90	87,53	99,63	39,92	35,68
8	74,28	73,86	90,74	97,77	40,36	35,16
10	71,04	65,52	79,24	58,07	35,20	23,96

Na slikama 23 i 24 prikazana je zavisnost adsorpcionih kapaciteta ispitivanih nanomaterijala od pH.

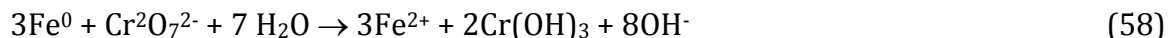
Sa slike 23 se može zaključiti da je najveći adsorpcioni kapacitet imalo CMC-nZVI, u odnosu na ostale primenjene stabilisane nanomaterijale. Maksimalni adsorpcioni kapacitet je postignut pri pH 8,0 i iznosio je 5,671 mgCr(VI)/g CMC-nZVI (tabela P-1) dok je pri ostalim ispitivanim pH vrednostima rastvora, adsorpcioni kapacitet CMC-nZVI bio neznatno niži. Najvići adsorpcioni kapaciteti K-nZVI i B-nZVI su postignut pri pH 7,0 i 8,0 i iznosili su 4,708 mg/g i 4,620 mg/g (tabela P-1). Stoga se može zaključiti da je optimalna pH vrednost za adsorpciju Cr(VI) iz vode pri pH 7,0-8,0, što je u skladu sa dobijenim rezultatima u radu *Shi et al.* (2011) prilikom ispitivanja adsorpcije Cr(VI) na B-nZVI.

Značajno povećanje uklanjanja Cr(VI) primenom OL-nZVI se desilo pri pH 7,0 gde je rezidualna koncentracija iznosila 0,092 mg/l (tabela P-1, slika 23). Dok se povećanjem pH vrednosti od 2,5 do 7,0 adsorpcija Cr(VI) povećala sa 95,78 do 446,4 mg/g (slika 17). Adsorpcija Cr(VI) se smanjila u opsegu pH 8,0-10,0. Ipak, pri pH 10,0, OL-nZVI i dalje pokazuje veću adsorpciju Cr(VI) nego pri pH 2,5. U pH opsegu od 4,0 do 8,0 adsorbovana količina Cr(VI) je uglavnom stabilna i iznosi oko 180 mg/g i 160 mg/g na ML-nZVI i CH-nZVI. Znači, adsorpcioni kapacitet „zelenih“ nZVI za Cr(VI) je optimalan u pH opsegu od 4,0 do 8,0 dok je na većoj pH vrednosti niži. Ovo ukazuje da je redukcija Cr(VI) „zelenim“ nZVI strogo zavisna od pH i da sintetisano nZVI „zelenom“ metodom najbolje uklanja Cr(VI) pri pH vrednosti većine podzemnih voda. Dobijeni rezultati se razlikuju od dobijenih rezultata pri ispitivanju adsorpcije Cr(VI) na nZVI „ugrađenom“ u koru narandže gde je optimalna pH vrednost za maksimalni adsorpcioni kapacitet bila na pH 1,0 (*Lopez-Tellez et al.*, 2011), a slični rezultati su prezentovani u radu *Fu et al.* (2013) i *Li et al.* (2012).

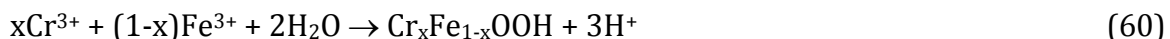
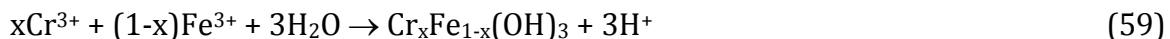
Uklanjanje Cr(VI) nZVI materijalima uključuje redukciju Cr(VI) do Cr(III), kuplovanu sa oksidacijom Fe(0) u Fe(II) i Fe(III) (*Li et al.*, 2012; *Zhang et al.*, 2012) i imobilizaciju precipitacijom kao Cr(OH)<sub>3</sub> ili inkorporiranjem u gvožđe(hidr)oksid ljusku formiranjem kao-legure Cr<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup> hidroksida (*Li et al.*, 2008; *Manning et al.*, 2007; *Ponder et al.*, 2000). Cr(VI) se može, takođe, direktno adsorbovati na hid(oks)id ljusku nZVI čestica. Relevantne reakcije između Cr i nZVI uključuju (*O'Carroll et al.*, 2013; *Li et al.*, 2008):



a) Redukciju Cr(III) do Cr(VI):



b) Formiranje Cr(III) –Fe(III) hidroksida:



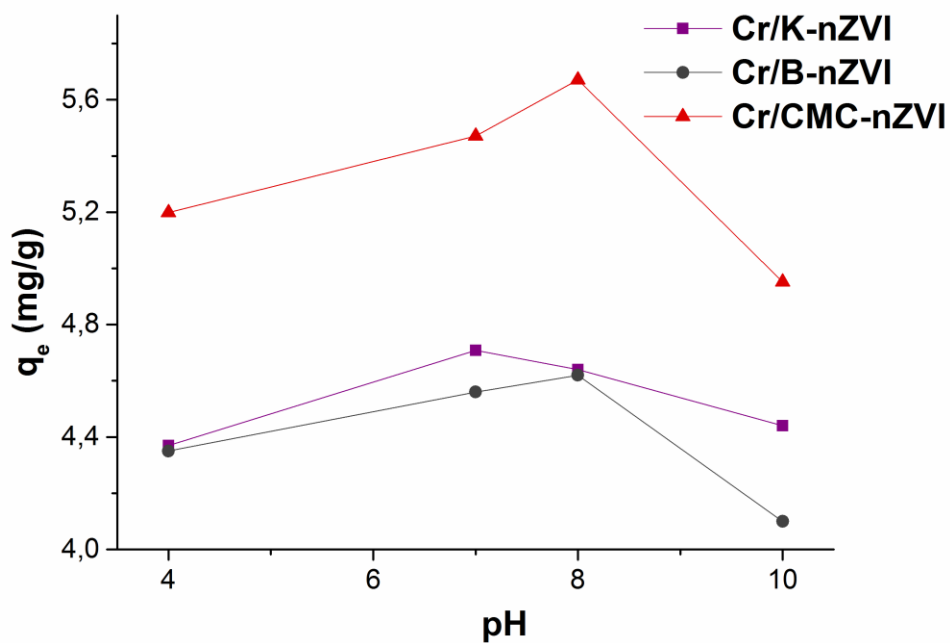
Odnos Cr:Fe u Cr(III)-Fe(III) hidroksidima varira u zavisnosti od reakcionih uslova uključujući pH i Cr(VI) koncentraciju.

c) Adsorpcija Cr(VI):

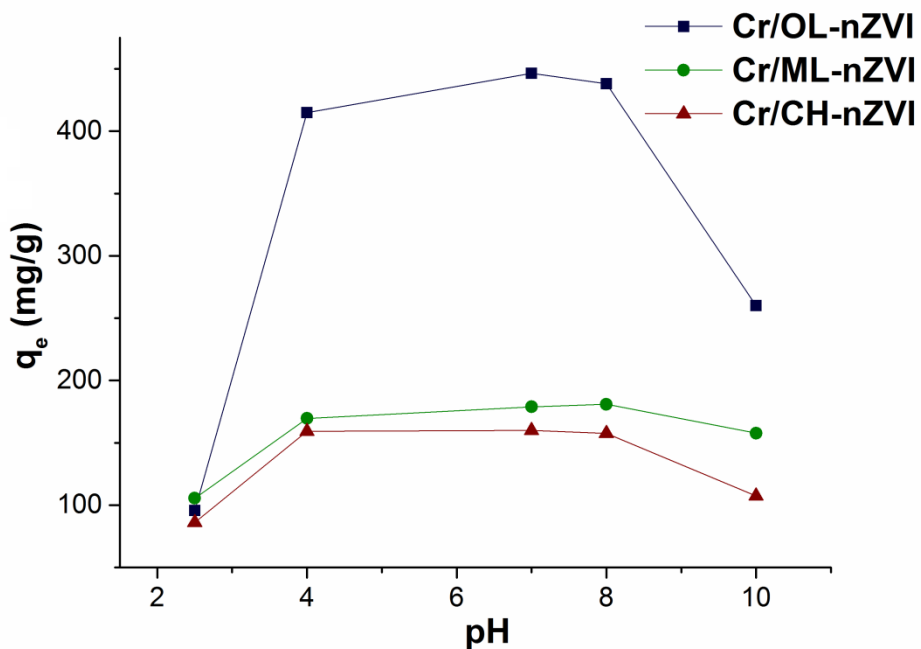


Formiranje Cr(III)-Fe(III) hidroksida na oksidovanoj nZVI površini može inhibirati dalji transfer elektrona sa Fe(0) kore do Cr(VI), u kasnijem vremenu reakcije, favorizujući adsorpciju Cr(VI) na nZVI površini, naročito u slučaju većih koncentracija Cr(VI) (Hu *et al.*, 2010; Rivero-Huguet i Marshall, 2009). Efikasno uklanjanje Cr(VI) se odvija putem precipitacije, ko-precipitacije (O'Carroll, 2013).

Generalno se smatra da H<sup>+</sup> može da ubrza koroziju gvožđa u kiselim uslovima (Zhang *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2008). H<sup>+</sup> takođe može da zauzme pasivni sloj na površini gvožđa i da održava reaktivnost gvožđa. Nasuprot tome, na višim pH, OH<sup>-</sup> joni prisutni u vodenom rastvoru, mogu da se takmiče sa Cr(VI) za adsorpciona mesta. Manja sorpcija na višim pH vrednostima se može desiti zbog reversnog naelektrisanja sorbenta.



Slika 23. pH efekat pri adsorpciji Cr(VI) na stabilisanim nanomaterijalima



Slika 24. pH efekat pri adsorpciji Cr(VI) na „zelenim“ nanomaterijalima

#### 4.2.2.2. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cd(II) iz vode primenom nano Fe(0)

Najveća efikasnost uklanjanja Cd(II) primenom K-nZVI postignuta je pri pH vrednosti rastvora 10. Povećavanjem pH vrednosti rasla je i efikasnost uklanjanja Cd(II) u vodi, od 20,88% do 63,98% (tabela 21). Kod primene B-nZVI i CMC-nZVI najveća efikasnost uklanjanja postignuta je pri pH 8,0, 21,20% i 32,68%. Dok je kod primene „zelenih“ nanomaterijala maksimalna efikasnost uklanjanja Cd(II) postignuta pri pH 7,0 i za OL-nZVI je iznosila čak 91,90%, za ML-nZVI 64,05%, a za CH-nZVI 60,05%.

**Tabela 21.** Efikasnost uklanjanja Cd(II) ispitivanim nanomaterijalima pri različitim pH vrednostima vode

pH	Nanomaterijal					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)
2,5	-	-	-	34,40	7,56	19,28
4	20,88	19,88	26,44	44,60	18,68	25,12
7	23,34	25,34	31,56	91,90	64,05	60,05
8	43,20	21,20	32,68	75,95	53,63	49,63
10	63,98	17,38	29,06	31,08	27,56	31,56

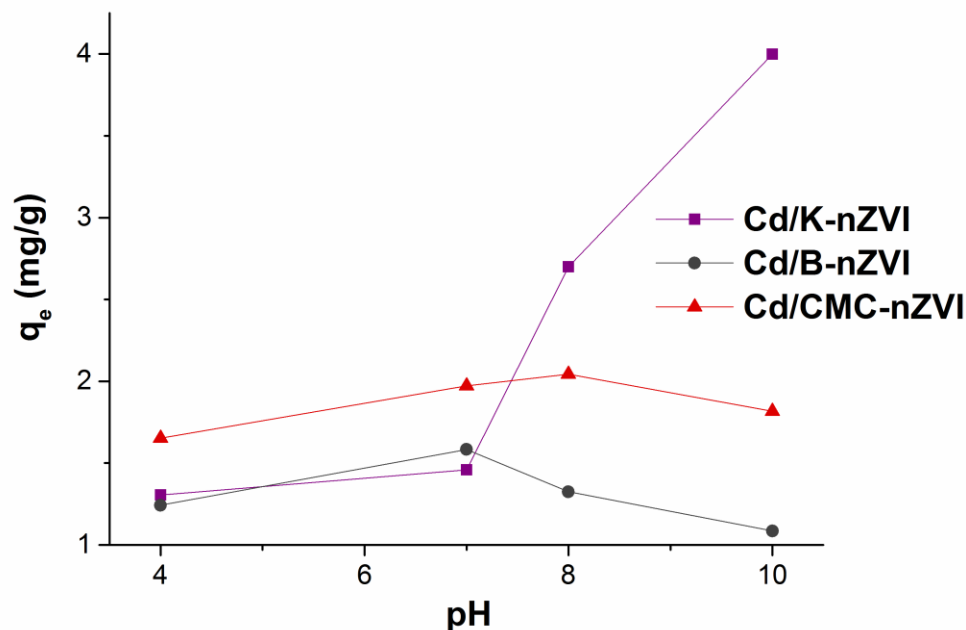
Slika 25 prikazuje adsorbovane količine ( $q_e$ ) Cd(II) na stabilisanim nanomaterijalima. Maksimalni adsorpcioni kapacitet imao je K-nZVI od 3,999 mg adsorbovanog Cd(II)/g pri pH 10, dok su B-nZVI i CMC-nZVI adsorbovali manje količine Cd(II) 1,584 mg/g pri pH 7,0 i 2,043 mg/g pri pH 8,0 (tabela P-2). Adsorpcioni kapacitet K-nZVI je rastao sa povećanjem pH vrednosti, dok je adsorpcioni kapacitet B-nZVI iznosio približno isto pri pH 4,0 i 8,0, 1,243 mg/g pri pH 4,0 i 1,325 mg/g pri pH 8,0. Na pH 10 B-nZVI je imao najmanji adsorpcioni kapacitet i iznosio je 1,086 mg/g. Pri pH 10 adsorpcioni kapacitet CMC-nZVI je bio približan adsorpcionom kapacitetu pri pH 7,0, a neznatno veći od adsorpcionog kapaciteta pri pH 4,0.

Najveći adsorpcioni kapacitet je pokazao OL-nZVI (slika 26), pri pH 7,0 je iznosio 411,7 mg/g (tabela P-2). Rezidualna koncentracija Cd(II) pri pH 7,0 i dozi OL-nZVI od 2 ml je iznosila 2,025 mg/l, što ga predstavlja najefikasnijim nanomaterijalom u uklanjanju Cd(II) iz vode. Pri pH 8,0 adsorpcioni kapacitet je iznosio 340,3 mg/g što i dalje predstavlja najveći kapacitet adsorpcije materijala u poređenju sa ostalim primenjenim nanomaterijalima. Tek pri pH 10 adsorpcioni kapacitet OL-nZVI opada na 139,2 mg/g, ali u poređenju sa adsorpcijom na pH 4,0 i 2,5 je približno iste vrednosti, ali ipak niže vrednosti.

ML-nZVI i CH-nZVI su pokazali slične adsorpcione kapacitete za adsorpciju Cd(II). Pri pH 7,0 su imali najveći adsorpcioni kapacitet koji je iznosio 287,0 mg/g i 269,1 mg/g. Kao i OL-nZVI, na pH 8,0 su imali neznatno niži adsorpcioni kapacitet koji je iznosio 240,3 mg/g i

222,4 mg/g. Pri pH 10 adsorpcioni kapacitet ML-nZVI i CH-nZVI je opao u odnosu pri pH 8,0, ali je bio veći od adsorpcionog kapaciteta pri pH 4,0 i 2,5.

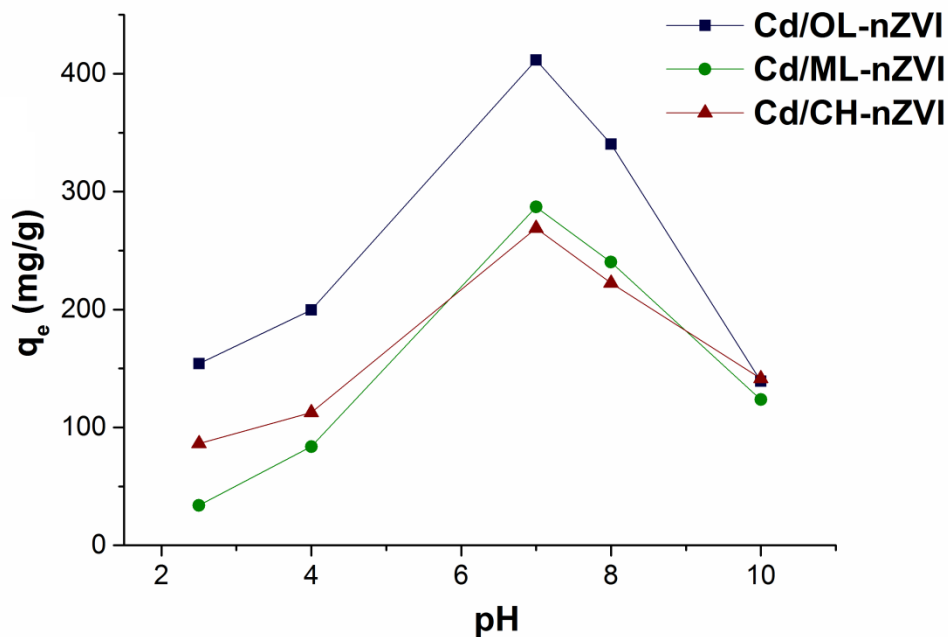
Iz dobijenih rezultata, može se zaključiti da je optimalna pH vrednost za uklanjanje i adsorpciju Cd(II) iz vode primenom ispitivanih nanomaterijala, pri pH 7,0 i 8,0, što je u skladu sa sprovedenim istraživanjima adsorpcije Cd(II) na drugim nanomaterijalima (Boparai et al., 2011; Tu et al., 2012; Alimohammadi et al., 2013; Ishanullah et al., 2015).



Slika 25. pH efekat pri adsorpciji Cd(II) na stabilisanim nanomaterijalima

Različite forme kadmijuma se mogu naći u vodi, kao što su  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$  i  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ . Dominantni oblik kadmijuma na nižim pH vrednostima je  $\text{Cd}^{2+}$ , i obično se nalazi u obliku kompleksa  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (Ramos et al., 1997). Adsorpcija Cd(II) je smanjena pri nižim pH vrednostima, što može značiti da je došlo do kompeticije između  $\text{H}^+$  jona i Cd(II) za adsorpciona mesta na nZVI i niske disocijacije karboksilnih grupa.

Generalno, adsorbovane količine Cd(II) na „zelenim” nanomaterijalima su bile veće u alkalnijem opsegu. Povećavanjem pH vrednosti se povećava i negativno naelektrisanje površine nanočestica i prema tome, adsorpcioni kapacitet je povećan kroz elektrostatičke interakcije. Veći adsorpcioni kapacitet Cd(II) pri pH 7,0 je moguć kroz jonizaciju kiselih funkcionalnih grupa (karboksilne grupe). Ipak, Cd(II) joni su skloni precipitaciji u  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  na većim pH vrednostima (Xiong et al., 2009; Ihsanullah et al., 2015). Ovaj efekat slabi elektrostatičke interakcije i povećava adsorpciju.



Slika 26. pH efekat pri adsorpciji Cd(II) na „zelenim“ nanomaterijalima

#### 4.2.2.3. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Cu(II) iz vode primenom nano Fe(0)

U tabeli 22 prikazane efikasnosti uklanjanja Cu(II) iz vode primenom stabilisanih i „zelenom“ metodom sintetisanih nanomaterijala pri različitim pH vrednostima vode, ukazuju da su stabilisani nanomaterijali najefikasniji pri pH 8,0, dok su „zeleni“ nanomaterijali najefikasniji pri pH 7,0.

Najveća efikasnost uklanjanja Cu(II) iz vode je postignuta primenom OL-nZVI, 91,90%, dok je efikasnost uklanjanja Cd(II) primenom ML-nZVI, CH-nZVI, K-nZVI i CMC-nZVI iznosila oko 60%, a nešto niža efikasnost je postignuta primenom B-nZVI.

**Tabela 22.** Efikasnost uklanjanja Cu(II) ispitivanim nanomaterijalima pri različitim pH vrednostima vode

pH	Nanomaterijal					
	K-nZVI R (%)	B-nZVI R (%)	CMC-nZVI R (%)	OL-nZVI R (%)	ML-nZVI R (%)	CH-nZVI R (%)
2,5	-	-	-	35,76	27,20	35,12
4	16,82	16,82	12,30	44,60	47,56	45,84
7	43,22	30,08	66,42	91,90	56,05	64,05
8	61,96	37,96	67,96	75,95	45,63	61,63
10	54,10	36,10	60,10	31,08	39,57	55,57

Prema Wang et al. (2006) adsorpcija Cu(II) na prirodnom kaolinitu je osetljiva na varijacije pH preko opsega 2-6. Sa povećanjem pH znatno se povećava procenat uklanjanja Cu, što se primećuje i pri adsorpciji Cu(II) na K-nZVI gde je efikasnost uklanjanja pri pH 7,0 i višim pH vrednostima, veća u poređenju sa ispitivanom nižom pH vrednošću (pH=4,0).

Slični rezultati se mogu primetiti i kod primene B-nZVI i CMC-nZVI, gde se efikasnost uklanjanja povećala, dva puta i više, u odnosu na efikasnost pri nižoj pH vrednosti, dok je na većim pH vrednostima približno ostala ista.

Efikasnost uklanjanja Cu(II) „zelenim“ nanomaterijalima je niža pri pH 2,5-4,0 kao i pri pH 10, dok je u opsegu pH vrednosti od 7,0 do 8,0 približno ista, osim u slučaju ispitivanog OL-nZVI gde je efikasnost pri pH 7,0 mnogo veća u odnosu na pH 8,0. Naglo smanjenje adsorpcije Cu(II) na OL-nZVI pri pH 8,0 može se objasniti činjenicom da visoka pH vrednost smanjuje adsorpciju metala kroz elektrostatičko odbijanje uzrokovano negativnim naelektrisanjem površine nZVI iznad pH 7,8.

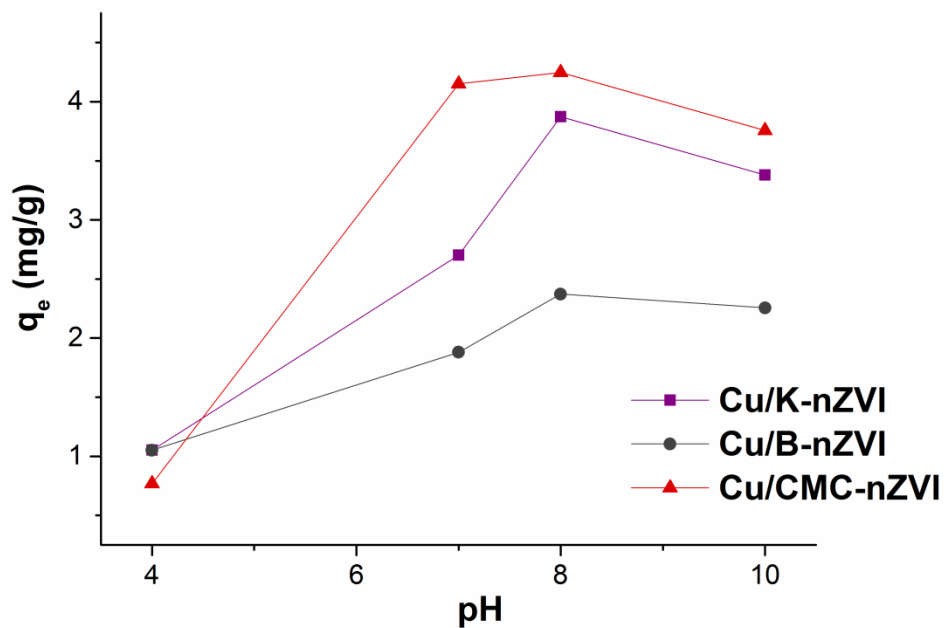
Na slikama 27 i 28 prikazan je efekat pH vrednosti vodenih rastvora na adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala.

Adsorpcioni kapacitet stabilisanih nanomaterijala (slika 27) raste povećavanjem pH vrednosti i postiže maksimum pri pH 8,0, nakon čega blago opada sa povećanjem pH vrednosti rastvora. Najveći adsorpcioni kapacitet je imao ispitivani CMC-nZVI pri pH 8,0 i iznosio je 4,248 mg/g, nešto niži maksimalni adsorpcioni kapacitet je imao K-nZVI pri istoj pH vrednosti, od 3,873 mg/g, dok je adsorpcioni kapacitet CMC-nZVI iznosio 2,373 mg/g (tabela P-3).

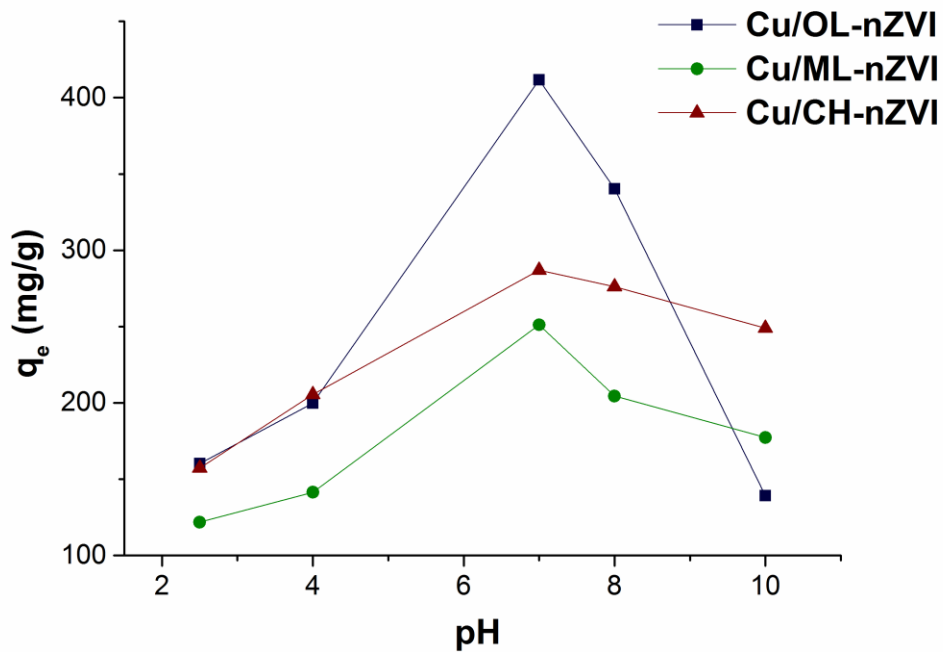
Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih „zelenih“ nanomaterijala su postigli maksimalne vrednosti pri pH 7,0, a OL-nZVI je imao i najveći adsorpcioni kapacitet za Cu(II) koji je iznosio 411,7 mg/g. Adsorpcioni kapacitet OL-nZVI je pri nižim pH vrednostima iznosio 199,8 mg/l pri pH 4,0 i 160,2 mg/g pri pH 2,5. Pri pH 10, adsorpcioni kapacitet OL-nZVI je bio niži nego pri pH 2,5 i iznosio je 139,2 mg/g. U poređenju adsorpcionog kapaciteta ML-nZVI i CH-nZVI, bolja adsorpcija može da se postigne primenom CH-nZVI. Maksimalni adsorpcioni kapacitet CH-nZVI je iznosio 287,0 mg/g, dok je maksimalni adsorpcioni kapacitet ML-nZVI iznosio 251,1 mg/g. U pH opsegu od 7,0 – 10, adsorpcioni kapacitet ML-



nZVI i CH-nZVI opada, ali je i dalje veći u poređenju sa adsorpcionim kapacitetom pri pH 2,5 i 4,0.



Slika 27. pH efekat pri adsorpciji Cu(II) na stabilisanim nanomaterijalima



Slika 28. pH efekat pri adsorpciji Cu(II) na „zelenim“ nanomaterijalima

U vodenim rastvorima, bakar može imati različite hemijske forme u zavisnosti od pH vrednosti medijuma.  $\text{Cu}^{2+}$  je dominantan hemijski oblik pri pH do 6,5 – 7,0. Povećanjem pH vrednosti, preovlađuju oblici Cu kao što su  $\text{Cu}(\text{OH})^-$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  i  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Üzüm et al., 2009, Karabelli et al., 2008).

Mehanizam uklanjanja Cu(II) iz vode primenom nanomaterijala se odvija kroz hemijsku redukciju do  $\text{Cu}^+$  rezultujući formiranjem  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Karabelli et al., 2008; Lien et al., 2007), dok pri višim pH vrednostima ( $\text{pH} > 7$ ) dolazi do precipitacije bakra. Sorpcija Cu na oksidovanoj površini nZVI ne može biti ignorisana obzirom da (hidr)oksidni sloj na površini nZVI ima visok afinitet sorpcije ovog metala. Cu(II) na nZVI može biti redukovano do svog elementarnog oblika i može biti redukovano do  $\text{Cu}^+$  formirajući  $\text{Cu}_2\text{O}$  (O'Carrell et al., 2013).

#### 4.2.2.4. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Ni(II) iz vode primenom nano Fe(0)

Pri ispitivanom opsegu pH vrednosti najbolja efikasnost uklanjanja Ni(II) iz vode primenom ispitivanih nanomaterijala je postignuta pri pH 8,0 (tabela 23). Najefikasniji se pokazao OL-nZVI sa efikasnošću od 92,26%, zatim CMC-nZVI 59,94%, podjednako efikasnim su se pokazali ispitivani CH-nZVI i ML-nZVI sa efikasnostima uklanjanja od 53,96% i 51,16%, dok je nešto niža efikasnost uklanjanja postignuta primenom K-nZVI i B-nZVI, 35,54% i 33,86%.

**Tabela 23.** Efikasnost uklanjanja Ni(II) ispitivanim nanomaterijalima pri različitim pH vrednostima vode

pH	Nanomaterijal					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)
2,5	-	-	-	33,68	22,72	20,16
4	25,06	20,26	25,06	43,96	28,56	25,56
7	26,46	23,46	56,12	88,67	43,68	46,88
8	35,54	33,86	59,94	92,26	51,16	53,96
10	35,12	33,52	57,78	79,50	43,56	34,76

Od ispitivanih stabilisanih nanomaterijala najbolju adsorpciju Ni(II) u vodenim rastvorima pri ispitivanim pH vrednostima je pokazao CMC-nZVI (slika 29) sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od 3,746 mg/g pri pH 8,0 (tabela P-4). Kao što se može zaključiti sa slike 29, adsorpcioni kapacitet stabilisanih nanomaterijala raste sa porastom pH

vrednosti do pH 8,0, nakon čega blago opada. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti prostignuti primenom K-nZVI i B-nZVI su iznosili 2,221 mg/g i 2,116 mg/g.

Najveći adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala ima OL-nZVI i iznosi 413,4 mg/g (tabela P-4, slika 30) pri pH 8,0. Pri pH 7,0 adsorpcioni kapacitet OL-nZVI iznosi 397,3 mg/g, dok je pri nižim pH vrednostima (2,5 i 4,0) dosta niži, oko 150-200 mg/g, a pri višim pH vrednostima (pH 10) iznosi 356,2 mg/g.

Sličan efekat pH je zabeležen i kod primene ML-nZVI i CH-nZVI, gde je veći adsorpcioni kapacitet pokazao CH-nZVI, 241,8 mg/g, a ML-nZVI 229,2 mg/g pri istoj pH vrednosti (pH 8,0). ML-nZVI imao isti adsorpcioni kapacitet na pH 7,0 i pH 10, oko 195 mg/g, dok je pri pH 2,5 i 4,0 adsorpcioni kapacitet ML-nZVI bio niži i iznosio je od 90-115 mg/l.

Iz navedenih rezultata može se zaključiti da je optimalna pH vrednost za adsorpciju Ni(II) primenom stabilisanih i „zelenih“ nanomaterijala u vodenoj sredini pri pH 8,0.

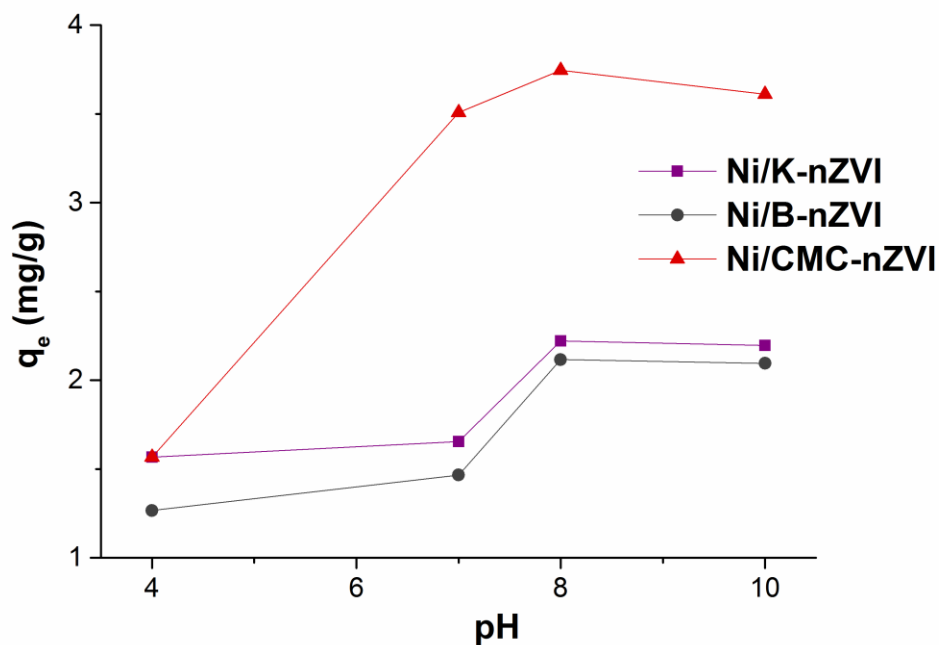
*Yavuz et al. (2003)* su utvrdili da se adsorpcija Ni povećava kako alkalnost raste, iako eksperimenti moraju biti zaustavljeni na pH 8 zbog precipitacije metala.

U alkalnoj sredini naročito pri pH > 10 i sama precipitacija jona nikla u obliku hidroksida može imati značajnu ulogu u povećanju procenta uklanjanja nikla (*Efecan et al., 2009*).

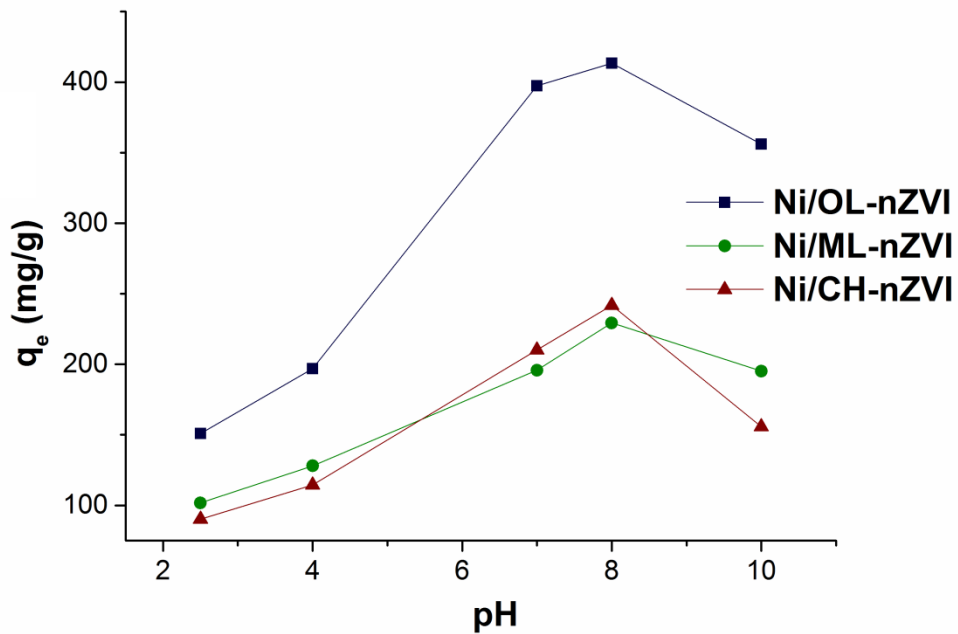
Ni(II) se može ukloniti sa nZVI preko redukcije do Ni(0) i adsorpcijom (*Li i Zhang, 2007*). U početku Ni(II) je vezan za površinu nZVI fizičkom sorpcijom, a zatim se snažno vezuje hemisorpcijom i na kraju se svede na Ni(0) (*Li et al., 2006*):



Istraživanja koja su vršili *Efecan et al. (2009)* pri adsorpciji Ni(II) na nZVI, pokazala su da Ni postoji u dvovalentnom stanju do pH 8,5, a pri većim pH vrednostima mogu se naći različite hidroksilne forme jona u zavisnosti od pH. Te forme uključuju Ni(OH)<sup>+</sup>, Ni(OH)<sub>2</sub> i Ni(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>. U svom istraživanju su došli do istog zaključka, da je optimalna pH vrednosti za uklanjanje Ni(II) iz vodenih rastvora primenom nZVI pri pH 8,0, ali i da se pri pH 10 postižu dobri rezultati jer dolazi do precipitacije Ni(II).



Slika 29. pH efekat pri adsorpciji Ni(II) na stabilisanim nanomaterijalima



Slika 30. pH efekat pri adsorpciji Ni(II) na „zelenim“ nanomaterijalima

#### 4.2.2.5. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja Pb(II) iz vode primenom nano Fe(0)

Efekat pH na uklanjanje Pb(II) iz vode je prikazan u tabeli 24 i slikama 31. i 32. Rezultati ukazuju da se Pb(II) manje uklanja pri nižim pH vrednostima.

Najveća efikasnost uklanjanja Pb(II) od 98,28 %, postignuta je primenom CMC-nZVI pri pH 8, mada je CMC-nZVI pokazao jednako dobru efikasnost uklanjanja i pri ostalim ispitivanim pH vrednostima (tabela 24). K-nZVI se takođe, pokazao kao vrlo efikasan adsorbens u pH opsegu od 7,0 do 10,0, gde je efikasnost iznosila oko 80%.

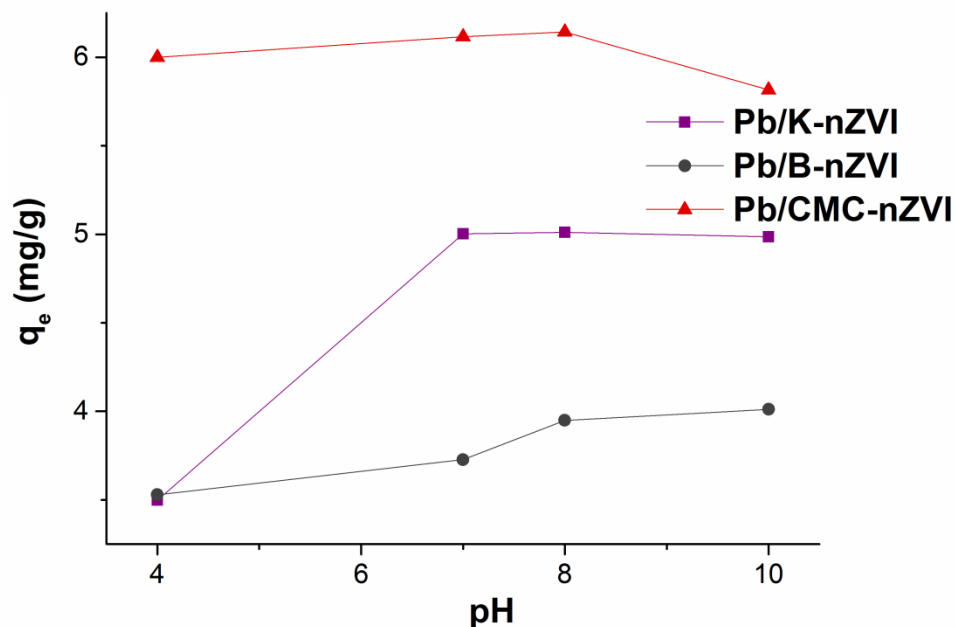
Nešto nižu efikasnost uklanjanja Pb(II) pokazali su, OL-nZVI, ML-nZVI, B-nZVI i CH-nZVI koji su efikasno uklonili oko 60% Pb(II) iz vode, ali pri različitim pH vrednostima, OL-nZVI i ML-nZVI su maksimalno uklonili Pb(II) pri pH 8,0, dok su B-nZVI i CH-nZVI najveću efikasnost postigli pri pH 10.

B-nZVI se pokazao kao skoro jednako efikasan pri svim ispitivanim pH vrednostima, što je suprotno primeni bentonita za uklanjanje Pb(II) iz vode koje je ispitivano od strane autora *Naseem i Tahir* (2001) koji su pokazali u svom radu da se adsorpcija Pb(II) na bentonitu povećava do 90% od pH 1,4 do 3,4 a smanjuje do 40% pri pH 5,0.

**Tabela 24.** Efikasnost uklanjanja Pb(II) ispitivanim nanomaterijalima pri različitim pH vrednostima vode

pH	Nanomaterijal					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)
2	-	-	-	42,96	31,08	15,56
4	55,96	56,46	95,98	44,36	37,16	21,36
7	80,04	59,64	97,84	54,88	46,88	30,88
8	80,18	63,18	98,28	63,96	57,96	33,96
10	79,78	64,18	93,04	51,56	50,76	62,76

Kao što se vidi sa slike 31. najveća količina Pb(II) se adsorbovala na CMC-nZVI i približno je konstantna u opsegu pH 4,0-10,0. Maksimalni adsorpcioni kapacitet CMC-nZVI je pokazao pri pH 8,0 i iznosio je 6,143 mg Pb(II)/g (tabela P-5). Na K-nZVI adsorbovana količina Pb(II) je nešto manja u odnosu na količinu Pb(II) adsorbovanu na CMC-nZVI i približno je ista u opsegu pH 7,0 do 10. Najveći adsorpcioni kapacitet K-nZVI je postignut pri pH 7,0 i iznosio je 5,011 mg/g.



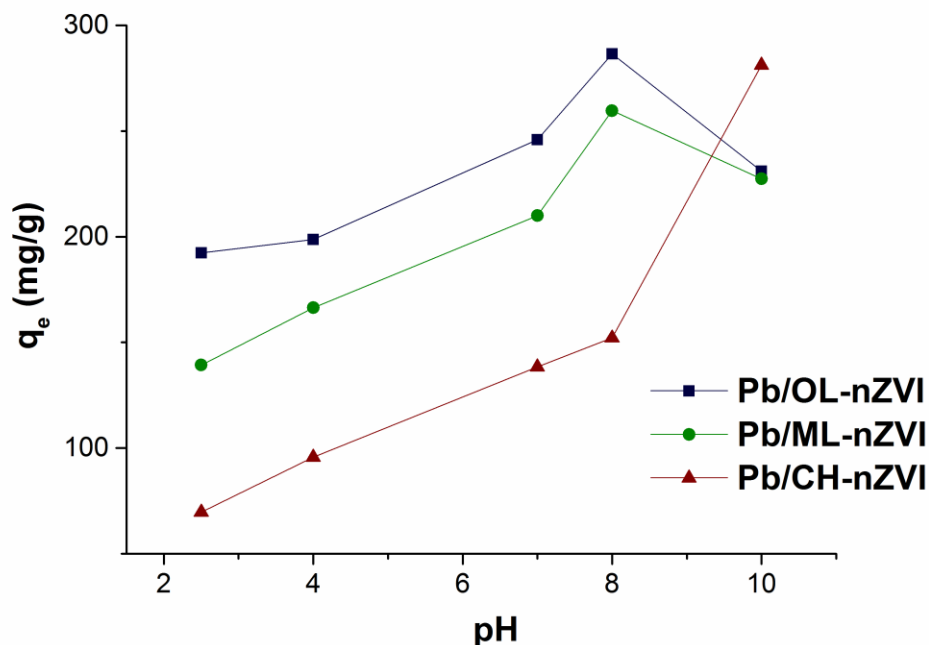
Slika 31. pH efekat pri adsorpciji Pb(II) na stabilisanim nanomaterijalima

Zhang et al. (2010) su takođe vršili istraživanje o uklanjanju Pb(II) na K-nZVI i došli do zaključka da je optimalna pH vrednost za uklanjanje Pb(II) pri opsegu od 4,0 do 7,0, što nije u skladu sa dobijenim rezultatima u ovom radu, ali se njihovo istraživanje odnosilo na ispitivanje pH opsega samo do 7,0. Formiranje Fe(II) i Pb(II) oksihidroksidnog sloja na površini K-nZVI može smanjiti adsorpciju.  $pH_{PZC}$  površine K-nZVI je iznosila 7,0. Kada je pH vrednost rastvora prelazi  $pH_{PZC}$  vrednost, koncentracija hidroksilnih jona se povećava u rastvoru što rezultuje da površina K-nZVI postaje negativno naelektrisana. Manja efikasnost uklanjanja Pb(II) pri nižim pH vrednostima sugerise na povećanje debljine duplog sloja na interfazi između K-nZVI i rastvora (Sun et al., 2006; Zhang et al., 2010). Rezultati podržavaju činjenicu da postoji kompeticija između protona i Pb(II) za aktivna mesta na površini nZVI koja smanjuje sorpciju Pb(II) (Donghee et al., 2008).

Sa slike se može videti da je i adsorpcioni apacitet B-nZVI približno konstantan u ispitivanom pH opsegu, mada je pri pH 8,0 neznatno veći u odnosu pri pH 4,0 i 7,0, dok je najveća vrednost izmerena pri pH 10 i iznosila je 4,011 mg/g, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima (Yang et al., 2010).

Slično je pokazao i CH-nZVI, najveća količina Pb(II) se asorbovala pri pH 10, 281,2 mg/g. Sa porastom pH vrednosti rastvora rasla je i adsorbovana količina Pb(II) na CH-nZVI. Od ispitivanih „zelenih“ nanomaterijala, najveći adsorpcioni kapacitet je pokazao OL-nZVI, čija je adsorpciona vrednost rasla do pH 8,0, gde je adsorbovana najveća količina Pb(II) iznosila 286,6 mg/g, nakon čega je pri pH 10, adsorpcioni kapacitet OL-nZVI opao na 231,0 mg/g što je niže od adsorbovane količine Pb(II) pri pH 7,0.

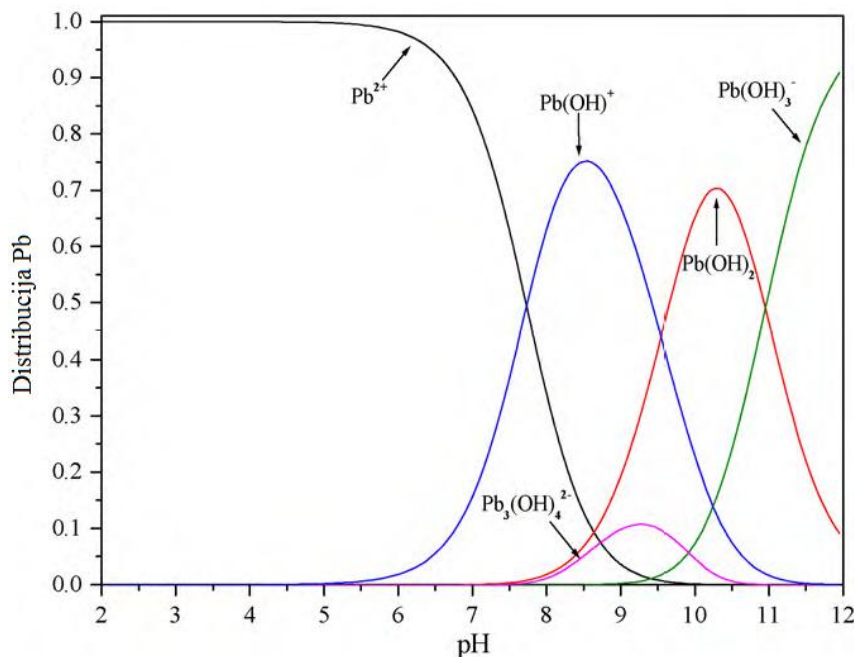
ML-nZVI se ponašao kao i OL-nZVI, adsorpcioni kapacitet ML-nZVI je rastao do 8,0 i pri toj pH vrednosti rastvora je adsorbovao najveću količinu Pb(II) 259,7 mg/g, a sa porastom pH vrednosti je opao adsorpcioni kapacitet ML-nZVI i iznosio je 227,4 mg/g što je više od adsorbovane količine Pb(II) pri pH 7,0, 210,0 mg/g.



Slika 32. pH efekat pri adsorpciji Pb(II) na „zelenim“ nanomaterijalima

Jabeen et al. (2013) su ispitivali adsorpciju Pb(II) na nZVI sa grafitom (G-nZVI) pri istim pH vrednostima i rezultati su pokazali da je najveća adsorbovana količina i na nZVI i na G-nZVI postignuta pri pH 10, kao i u slučaju B-nZVI i CH-nZVI. Na većim pH vrednostima, 7,0-10 pored adsorpcije  $\text{Pb(OH)}^+$  dolazi i do precipitacije  $\text{Pb(OH)}_2$ . U oba ispitivana materijala pri  $\text{pH} > 8,0$  površine se negativno naelektrisane što uzrokuje precipitaciju  $\text{Pb(OH)}_2$  što je i ranije zabeleženo (Peng et al., 2005; Xu et al., 2008; Zhang et al., 2010). Na različitim pH vrednostima Pb može biti prisutno u različitim oblicima:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb(OH)}^+$ ,  $\text{Pb(OH)}_2^0$ ,  $\text{Pb(OH)}_3^-$  i  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2-}$  (slika 33) (Yang et al., 2010). Na  $\text{pH} < 7,0$  (I region) sorpcija Pb(II) se može pripisati jonskoj izmeni sa površinom nZVI. U opsegu 7,0-10 (II region) uklanjanje postiže maksimum i ostaje približno isto. Predominantni oblici Pb pri pH 7,0-10 su  $\text{Pb(OH)}^+$  i  $\text{Pb(OH)}_2^0$  pa je uklanjanje Pb moguće kroz precipitaciju  $\text{Pb(OH)}_2^0$  i sorpciju  $\text{Pb(OH)}^+$ . U pH opsegu od 10-12 (III region), glavni oblici olova su  $\text{Pb(OH)}_2^0$  i  $\text{Pb(OH)}_3^-$ , pa dolazi do smanjenja sorpcije što je posledica kompeticije između  $\text{OH}^-$  i  $\text{Pb(OH)}_3^-$ . Negativno naelektrisanje  $\text{Pb(OH)}^-$  se teško adsorbuje na negativno naelektrisanju površini pri većim pH vrednostima usled elektrostatičke repulzije (odbijanja).





Slika 33. Relativna proporcija Pb oblika u funkciji pH (Yang et al., 2010)

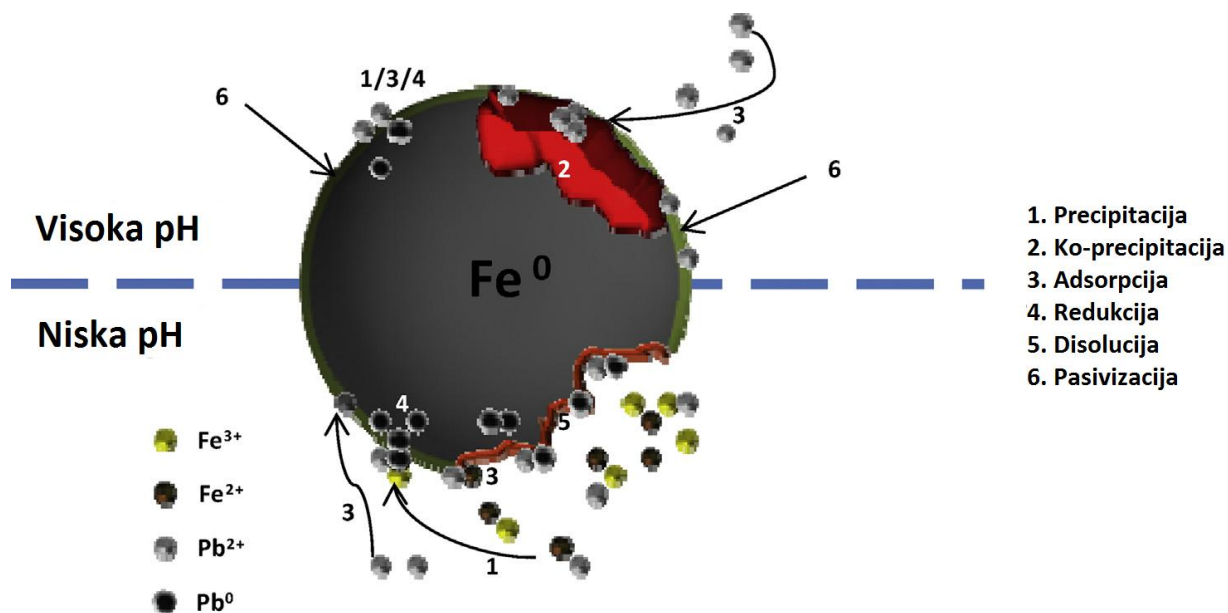
Mehanizam uklanjanja Pb(II) primenom nZVI se odvija kroz redukciju, adsorpciju, precipitaciju i ko-precipitaciju.

Pb je malo pozitivnije od Fe, pa se interakcija sa nZVI odvija preko redukcije Pb<sup>2+</sup> što može biti opisano reakcijom (Noubactep, 2008):



Reakcija može preći u korozioni proces nZVI, uglavnom kroz specifičnu interakciju količine površinskih mesta na nZVI ( $\equiv\text{Fe-OH}$ ), nastalu oksidacijom nanočestica sa vodom i Pb<sup>2+</sup>. Ovaj proces vodi do formiranja novih oblika Pb, a sličan fenomen je objašnjen za adsorpciju As(V) na nZVI (Yan et al., 2012a; 2012b; Baltazar et al., 2014).

U kiselim uslovima mehanizam uklanjanja Pb se odvija kroz redukciju posle adsorpcije (pH 4,0) (O'Carroll et al., 2013). Kada se pH poveća (6,0) tada se formira visoko porozni sloj od gvožđe oksida i hidroksida, poboljšavajući difuziju elementa do Fe(0) jezgra i tako povećava sorpcioni kapacitet nZVI. U slučaju neutralnih uslova, povećanje kapaciteta uklanjanja nZVI se odvija kroz adsorpciju, kao i kroz precipitaciju, koprecipitaciju i redukciju (slika 34) (Arachibia-Miranda et al., 2014).



Slika 34. Shematski prikaz mogućih mehanizama uklanjanja Pb(II) i strukturnih promena na nZVI (Arachibia-Miranda et al., 2014)

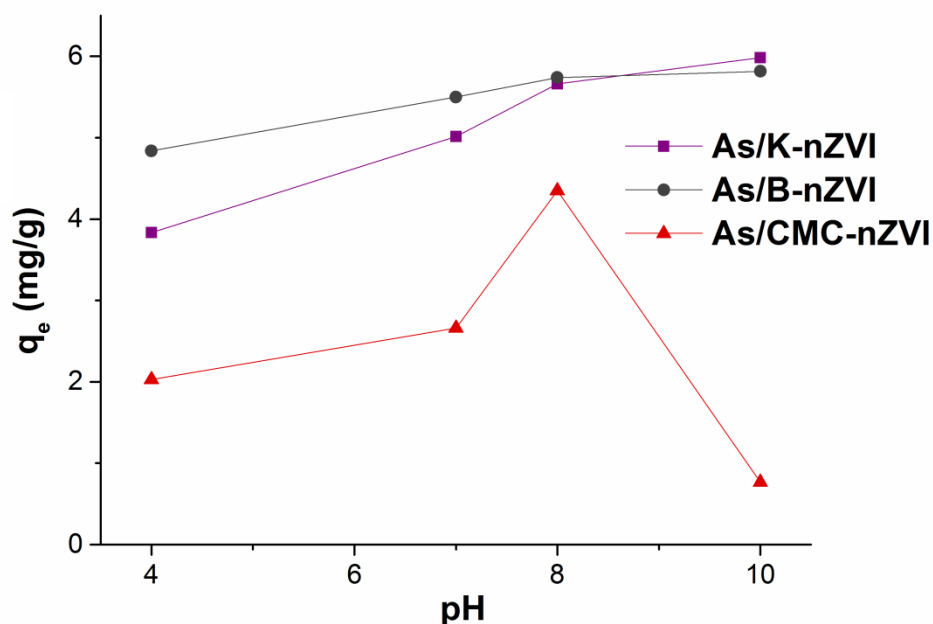
#### 4.2.2.6. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja As(III) iz vode primenom nano Fe(0)

Na osnovu prikazane efikasnosti uklanjanja As(III) iz vode primenom odabranih nanomaterijala, u tabeli 25, može se zaključiti da je najveća efikasnost uklanjanja arsena postignuta primenom K-nZVI i B-nZVI, pri čemu se vidi da je uklanjanje uslovljeno promenom pH vrednosti rastvora i da je najveća efikasnost primenom K-nZVI i B-nZVI postignuta pri pH 10. Sledeći po efikasnosti je nZVI sitetisan iz lišća hrasta, koji je uklonio 83,97% As(III) iz vode pri pH 10. Efikasnost OL-nZVI se povećavala povećavanjem pH vrednosti rastvora vode. CMC-nZVI je najveću efikasnost postigao pri pH 8,0, a ML-nZVI i CH-nZVI pri pH 7,0.

Tabela 25. Efikasnost uklanjanja As(III) ispitivanim nanomaterijalima pri različitim pH vrednostima vode

pH	Nanomaterijal					
	K-nZVI R (%)	B-nZVI R (%)	CMC-nZVI R (%)	OL-nZVI R (%)	ML-nZVI R (%)	CH-nZVI R (%)
2	-	-	-	34,30	18,92	33,40
4	61,36	77,42	32,44	65,81	38,96	47,20
7	80,21	87,99	42,59	68,05	47,32	57,16
8	90,56	91,82	69,60	69,63	39,80	56,32
10	95,71	93,05	12,26	83,57	19,60	37,36

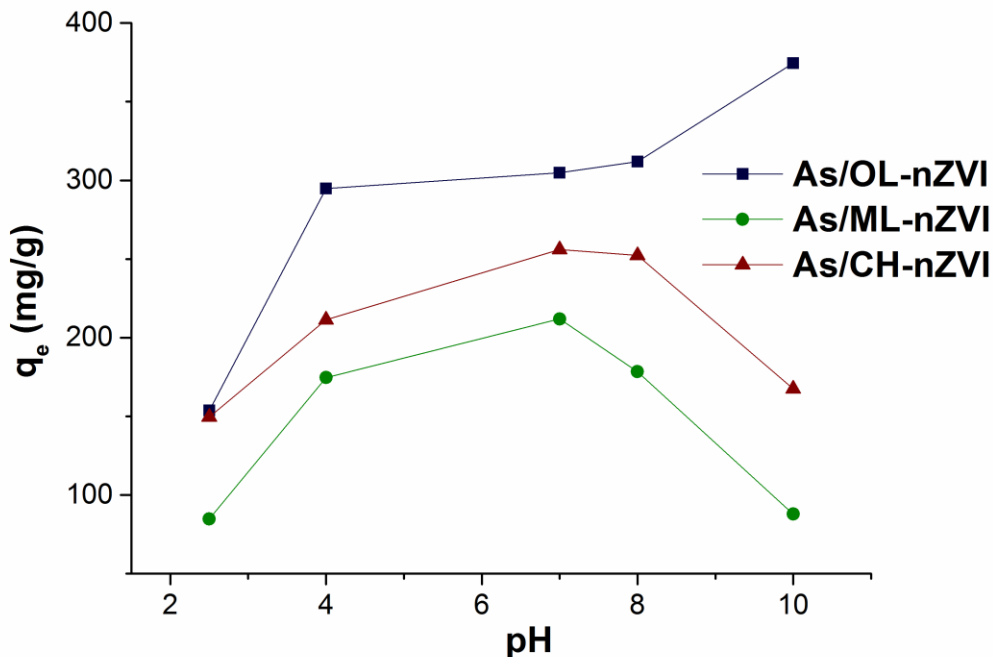
Na slici 35. se može videti da se adsorbovana količina As(III) na K-nZVI povećavala sa povećanjem pH vrednosti, i pri pH 10 iznosila 5,982 mg/g (tabela P-6). Adsorbovana količina As(III) je bila skoro konstantna u opsegu pH od 7,0-10 (5,013 mg/g – 5,0982 mg/g), dok je pri pH 4,0 adsorbovano 3,835 mg/g. Manji adsorpcioni kapacitet pri pH<7,0 se može objasniti pozitivnim naelektrisanjem površine K-nZVI, pri pH<pH<sub>PZC</sub>, tj. od pH 7,0 koliko je pH<sub>PZC</sub> iznosilo za K-nZVI. Adsorbovana količina As(III) na B-nZVI se, kao i u slučaju primenjenog K-nZVI, povećavala sa povećanjem pH, od 4,839 mg/g pri pH 4,0 do 5,816 mg/g pri pH 10. CMC-nZVI je najviše adsorbovao As(III) pri pH 8,0 4,350 mg/g. Adsorpcioni kapacitet CMC-nZVI se povećavao povećanjem pH rastvora do pH 8,0, a na pH 10 se smanjio i znosio manje nego pri PH 4,0 i 7,0, samo 0,766 mg/g.



Slika 35. pH efekat pri adsorpciji As(III) na stabilisanim nanomaterijalima

Slika 36. pokazuje da su adsorbovane količine As(III) ostale skoro konstantne pri pH 4,0-8,0, što je u skladu sa prethodnom literaturom gde je dokumentovana slična pH zavisnost adsorpcije As(III) na nZVI (Bhowmick et al, 2014, Kanel et al. 2005, Wang et al., 2014). U pH opsegu od 4,0 do 8,0, adsorbovana količina As(III) je ostala skoro stabilna i iznosila oko 300 mg/g OL-nZVI, 200 mg/g ML-nZVI i 250 mg/g CH-nZVI. Adsorpcija As(III) na OL-nZVI se povećavala sa povećanjem pH vrednosti, kada je pH bilo 10, adsorpcioni kapacitet OL-nZVI je iznosio 374,4 mg/g (tabela P-6), dok se adsorpcija As(III) na ML-nZVI i CH-nZVI smanjila povećanjem pH Vrednosti. „Zeleni” nanomaterijali mogu efikasno ukloniti As(III) u pH opsegu od 4,0 do 8,0, dok OL-nZVI može ukloniti As(III) u širem opsegu pH, 4,0-

10,0. Ova varijacija optimalne pH vrednosti može biti uzrokovana različitim mehanizmima sorpcije As(III) na „zelenim“ nZVI.



Slika 36. pH efekat pri adsorpciji Pb(II) na „zelenim“ nanomaterijalima

Predpostavlja se da se adsorpcija arsenita na površini nZVI odvija kroz tri koraka: migracija do površine, disocijacija (ili deprotonizacija) kompleksnih arsenita iz vode i površinska kompleksacija (Zhu *et al.*, 2009). Migracija na površinu je preduslov reakcije adsorpcije i uglavnom je kontrolisana elektrostatičkim napadom ili odbijanjem arsenita iz vode sa površinom adsorbenta. Na  $\text{pH} < 9,1$  neutralna  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  i pri  $9,1 < \text{pH} < 12,1$  anjon  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  su dominantni oblici arsenita u vodi. Arseniti u vodi mogu podleći procesu disocijacije/deprotonizacije pre kompleksiranja sa površinom, zbog toga što arseniti iz vode nemaju direktnu vezu sa arsenitima adsorbovanim na površini nZVI. Pri  $\text{pH} < 9,1$  neutralni molekul  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  je dominantni oblik arsenita i adsorpcija arsenita je uglavnom kontrolisana deprotonizacijom  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , dok elektrostatički napadi ili odbijanja ne igraju važnu ulogu dokle god je arsenit prisutan uglavnom u obliku neutralnog molekula. Otuda su, pH tačka nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) adsorbenta i oblika arsenita u vodi, glavni faktori koji utiču na adsorpciju. Čvrsta površina je pozitivno naelektrisanja pri pH nižim od  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a negativno naelektrisanja pri višim pH vrednostima od  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , što rezultuje povećanju elektrostatičkog napada ili odbijanja sa anjonskim oblicima arsena, otuda dolazi do veće ili manje adsorpcije. Za razliku od toga, povećanje adsorpcije As(III) na „zelenim“ nZVI u alkalnoj sredini pokazuje da elektrostatički faktori ne kontrolišu u potpunosti adsorpciju na

„zelenim“ nZVI. Adsorpcija As(III) formira koroziju na nZVI u obliku kompleksa (Wang et al., 2014), kada je pH veća od 9,1  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  je dominantan oblik As(III) dok su korozioni produkti površine nZVI takođe negativni ( $\text{Fe(III)-O}^-$ ) i uzrokuju elektrostatičku repulziju tj. odbijanje. Povećanje adsorpcije As(III) na OL-nZVI iznad pH 8,0 ukazuje na to da je metod kontrolisan površinskim kompleksiranjem. Slični rezultati su prikazani u prethodnoj literaturi (Chandra et al., 2010; Kanel et al., 2005; Zhu et al., 2009; Wang et al., 2014).

#### **4.2.3. Uticaj početne koncentracije metala na adsorpciju i adsorpcione izoterme**

Adsorpcione izoterme mogu objasniti vezu između adsorbata i adsorbenta i obezbediti parameter za modelovanje odgovarajućeg adsorcionog modela. Langmuirov i Freundlichov adsorpcioni model su primenjeni za opisivanje adsorpcije Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i As(III) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI. Dok Langmuirov model pretpostavlja jednoslojnu adsorpciju sa određenim brojem identičnih adsorpcionih mesta, Freundlichov model je empirijski i uvodi višeslojnu adsorpciju.

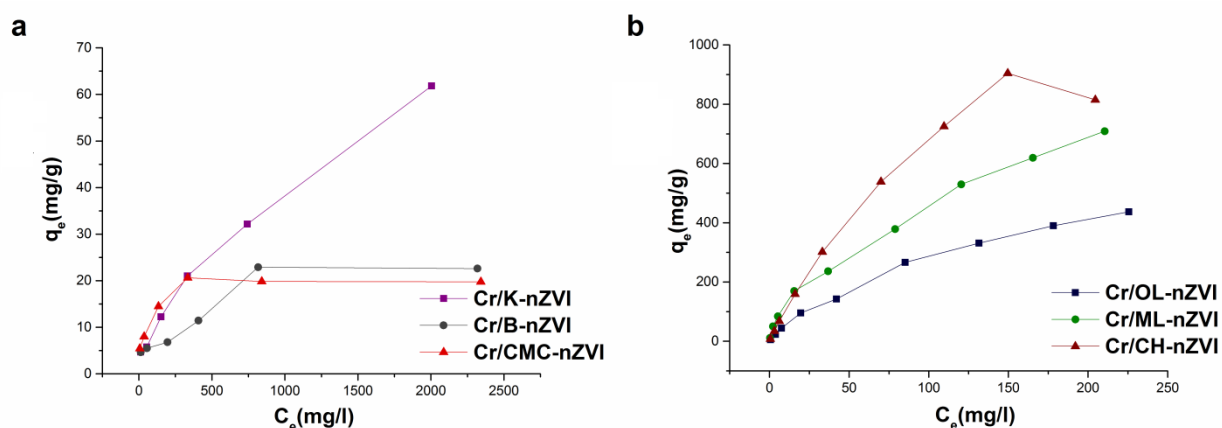
Početna koncentracija metala u vodenim rastvorima značajno utiče na adsorpcione procese. Pri nižim početnim koncentracijama odnos metalnih katjona i mase adsorbensa je nizak i adsorpcija ne zavisi u tolikoj meri od početne koncentracije (Malamis and Katsou, 2013).

Adsorpcija je ispitivana na početnim koncentracijama metala od 50 mg/l do 2500 mg/l prilikom ispitivanja stabilisanih nanomaterijala, pri dozi nanomaterijala od 2 ml, osim u slučaju ispitivanja adsorpcije Cd(II), Cu(II) i Ni(II) na K-nZVI i B-nZVI gde je primenjena doza iznosila 4 ml, zbog prethodno udvrđene manje adsorpcije ovih metala na navedenim nanomaterijalima. Početne koncentracije metala prilikom ispitivanja adsorpcije „zelenih“ nanomaterijala su iznosile od 1 mg/l do 250 mg/l, a primenjena doza „zelenog“ nanomaterijala je iznosila 2 ml. Modelovanje je izvršeno na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata koji su prikazani u tabelama u Prilogu (tabele P-7 – P-43).

##### **4.2.3.1. Uticaj početne koncentracije Cr(VI) na adsorpciju i adsorpcione izoterme**

Parametri adsorpcionih izotermi (slika 37a i b) pokazuju da CH-nZVI ima najveći kapacitet za adsorpciju Cr(VI) iz vode. Maksimalni adsorpcioni kapacitet CH-nZVI iznosi 1404 mgCr(VI)/g CH-nZVI (tabela 26). ML-nZVI i OL-nZVI su pokazali nešto niži adsorpcioni kapacitet za Cr(VI), a maksimalni teorijski adsorpcioni kapaciteti za ova dva ispitivana materijala iznose 819,7 mg/g i 613, 5 mg/g. I ovde se može primetiti veći adsorpcioni kapacitet „zelenih“ nanomaterijala u poređenju sa stabilisanim

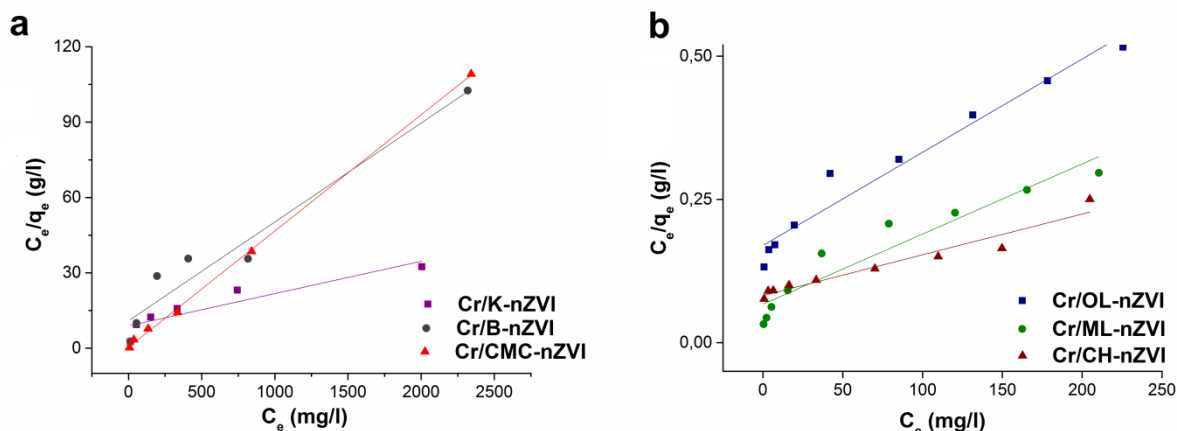
nanomaterijalima. Sa slike 37a. može se videti da je maksimalni eksperimentalni adsorpcioni kapacitet imao K-nZVI, a teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet K-nZVI za Cr(VI) iznosi 77,82 mgCr/g K-nZVI. B-nZVI i CMC-nZVI imaju manji asorpcioni kapacitet od K-nZVI i maksimalni teorijski adsorpcioni kapacitet B-nZVI iznosi 25,41 mg/g, a CMC-nZVI 20,08 mg/g. Iz eksperimentalnih rezultata predstavljenih u tabelama P-7 - P-12 možemo videti da je od svih ispitivanih nanomaterijala samo CMC-nZVI postigao maksimum adsorpcije i u toku eksperimenta prilikom ispitivanja početne koncentracije Cr(VI) od 500 mg/l, dok su maksimalni adsorpcioni kapaciteti ostalih ispitivanih nanomaterijala, dobijeni eksperimentalnim putem, bliski teorijskim vrednostima maksimalnog adsorpcionog kapaciteta.



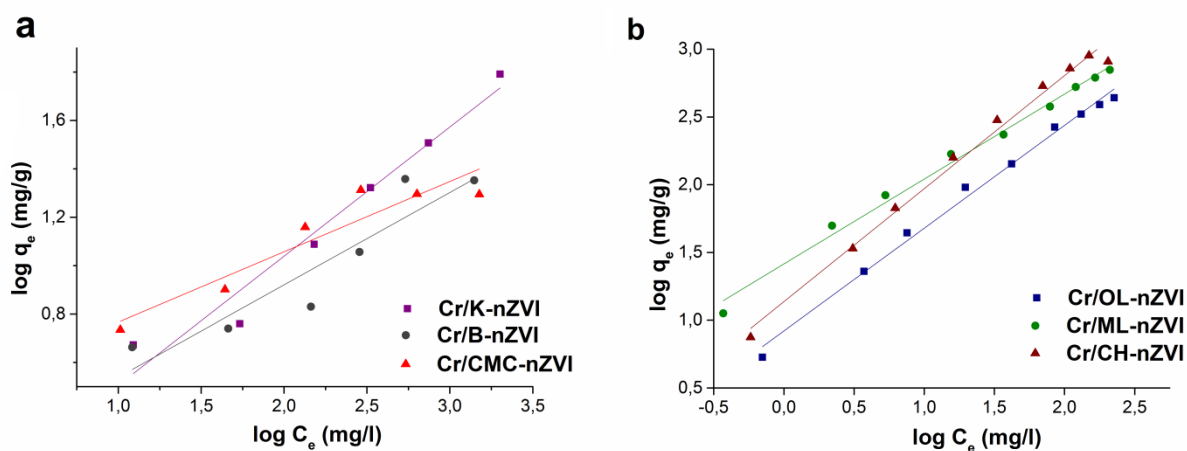
Slika 37. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju Cr(VI) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Dobijeni rezultati adsorpcionih kapaciteta ispitivanih nanomaterijala su mnogo veći od adsorpcionih kapaciteta sličnih adsorbenasa prethodno ispitivanih: nZVI u kori narandže (5,37 mg/g) (Lopez-Tellez et al., 2011), nZVI stabilisan montmorilonitom (19 mg/g) (Wu et al., 2015), B-nZVI (4,2 mg/g; 7,3 mg/g) (Li et al., 2012; Shi et al., 2011a), OH-Al-B-nZVI ( $\approx 1$  mg/g) (Zhang et al., 2012).

U tabelama P-7, P-8, P-9, P-10, P-11 i P-12 su prikazani eksperimentalni rezultati adsorpcije hroma na ispitivanim nanomaterijalima na osnovu kojih su konstruisani grafici za Langmuirov i Freundlichov adsorpcioni model (slike 38 i 39).



Slika 38. Langmuirove adsorpcione izoterme za Cr(VI) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI



Slika 39. Freundlichove adsorpcione izoterme za Cr(VI) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI

Poređenjem korelacionih faktora dobijenih iz Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcionog modela (tabela 26) može se zaključiti da se adsorpcija Cr(VI) na K-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI bolje opisuje Freundlichovim modelom adsorpcije, dok se adsorpcija Cr(VI) na B-nZVI i CMC-nZVI bolje opisuje Langmuirovim modelom. Ispitivane adsorpcije su favorizovane, što potvrđuju koeficijenti  $1/n$ , manji od 1, u slučaju adsorpcija koje se bolje opisuju Freundlichovim modelom, i separacioni faktori  $R_L$ , manji od 1, u slučaju adsorpcija opisanih Langmuirovim modelom.

Slični adsorpcioni rezultati predstavljeni u radovima drugih autora: *Lv et al.* (2014) opisuju adsorpciju Cr(VI) na nZVI@MG Langmuirovim modelom, kao i *Chang et al.* (2014) adsorpciju Cr(VI) na NZVI pripremljenim redukcijom sa sintetičkim goetitom, a na NZVI pripremljenim redukcijom sa prirodnim goetitom Freundlichovim modelom.



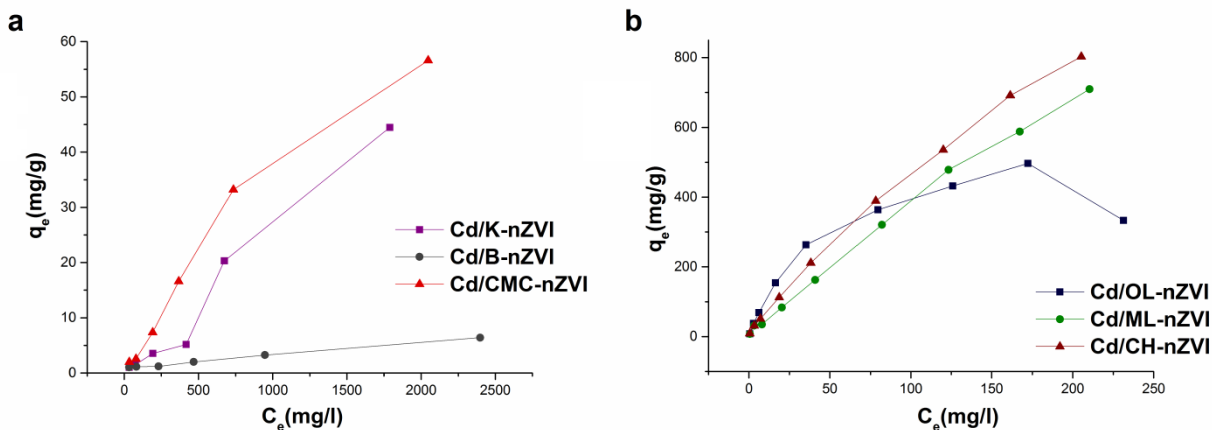
**Tabela 26.** Adsorpcioni podaci iz Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcionog modela za adsorpciju Cr(VI) na ispitivanim nanomaterijala

Adsorpcioni parametri	Adsorpcija Cr(VI)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
<b>Langmuirov model</b>						
$q_m$ (mg/g)	77,82	25,41	20,08	613,5	819,7	1404
$K_L$ (l/g)	0,122	0,0909	0,744	5,894	14,78	12,06
$\alpha_L$ (mg/g)	0,00144	0,00358	0,0370	0,00961	0,0180	0,00859
$R_L$	0,933-	0,848-	0,215-	0,990-	0,982-	0,991-
	0,217	0,101	0,00545	0,294	0,181	0,318
$R^2$	0,928	<b>0,974</b>	<b>1,00</b>	0,981	0,956	0,971
<b>Freundlichov model</b>						
$K_F$ (l/g)	0,937	1,521	3,734	7,630	26,17	13,77
$1/n$	0,534	0,350	0,246	0,820	0,627	0,824
$R^2$	<b>0,959</b>	0,932	0,941	<b>0,997</b>	<b>0,996</b>	<b>0,995</b>

#### 4.2.3.2. Uticaj početne koncentracije Cd(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme

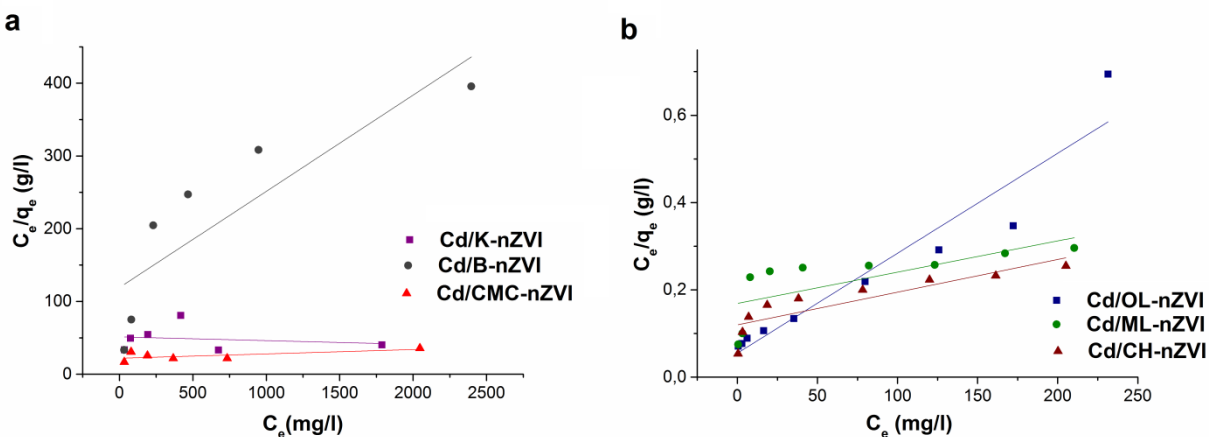
Predstavljeni eksperimentalni adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala za adsorpciju Cd(II) na slici 40. pokazuju da je od stabilisanih nanomaterijala maksimalni adsorpcioni kapacitet imao CMC-nZVI, a od nanomaterijala sintetisanih „zelenom” metodom CH-nZVI. Teorijski maksimalni adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala su predstavljeni u tabeli 27 i u poređenju sa eksperimentalno dobijenim adsorpcionim kapacitetima imaju slične vrednosti, ali tokom eksperimenta nije postignut maksimalni adsorpcioni kapacitet ni jednog primenjenog materijala. Tokom eksperimenta veći adsorpcioni kapacitet je pokazao CMC-nZVI, od 56,60 mg/g pri ispitivanoj koncentraciji Cd(II) od 2500 mg/l u odnosu na druga dva ispitivana stabilisana nanomaterijala, međutim, poređenjem teorijskih maksimalnih adsorpcionih kapaciteta primećuje se da najveći maksimalni adsorpcioni kapacitet ima K-nZVI, 194,9 mg/g, što tokom eksperimenta nije dokazano. Isto se može zaključiti i poređenjem eksperimentalnih i teorijskih adsorpcionih kapaciteta „zelenih” nanomaterijala, gde je u toku eksperimenta najveći adsorpcioni kapacitet za adsorpciju Cd(II) pokazao CH-nZVI, a teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet CH-nZVI iznosi 1335 mg/g što je manje u poređenju sa teorijskim maksimalnim adsorpcionim kapacitetom ML-nZVI od 1396 mg/g, što ujedno predstavlja ML-nZVI materijalom sa najvećim adsorpcionim kapacitetom za adsorpciju Cd(II) od svih ispitivanih nanomaterijala. U poređenju CH-nZVI sa drugim nanomaterijalima ispitivanim od strane drugih autora: nanohidroksiapatit (142,86 mg/g) (Mobasherpour et al., 2011), CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-nZVI (13,87) (Tu et al., 2012), nZVI (769,2 mg/g) (Boparai et al., 2011) ili bioadsorbensima

(Yin *et al.*, 2001) i aktivnim ugljevima (Mohan i Singh, 2002), adsorpcioni kapacitet CH-nZVI je mnogo veći za adsorpciju Cd(II) iz vode.

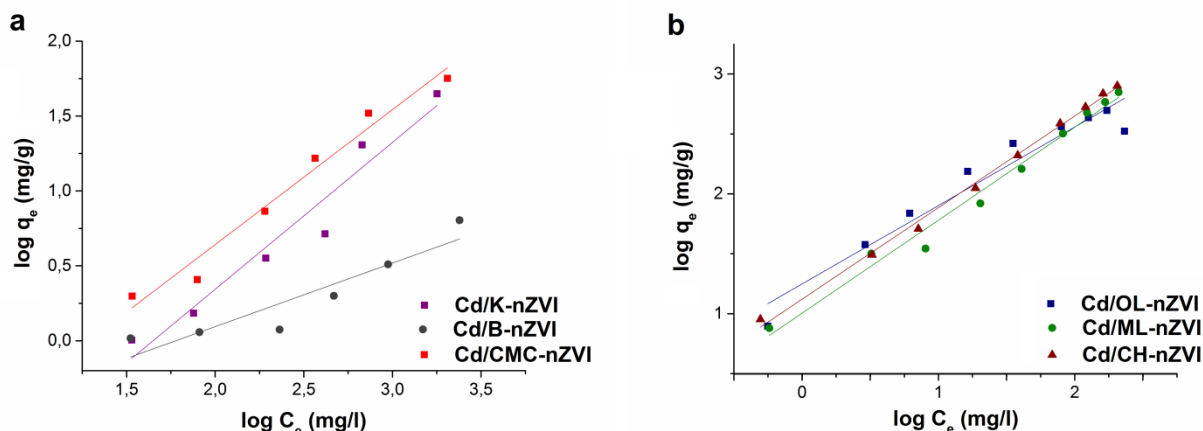


Slika 40. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju Cd(II) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Modelovanjem adsorpcionih izoterma (slike 41 i 42) i poređenjem korelacionih faktora iz tabele 27, utvrđeno je da se adsorpcija Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima opisuje Freundlichovim adsorpcionim modelom i da su Freundlichovi koeficijenti  $1/n$  manji od 1 što ukazuje na hemisorpciju i favorizovanu adsorpciju na ispitivanim nanomaterijalima.



Slika 41. Langmuirove adsorpcione izoterme za Cd(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI



Slika 42. Freundlichove adsorpcione izoterme za Cd(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI

Do sada ispitivani nanomaterijali za adsorpciju Cd(II) pokazali su slične rezultate, npr. *Alimohammadi et al.* (2013) su opisali adsorpciju Cd(II) Freundlichovim modelom. Drugi autori su pokazali da se adsorpcija Cd(II) na sličnim adsorbensima opisuje bolje Langmuir-ovim modelom adsorpcije, kao npr. adsorpcija Cd(II) na  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nZVI (*Tu et al.*, 2012) i nanohidroksiapatitu (*Mobasherpour et al.*, 2011), a *Boparai et al.* (2011) pokazali da se adsorpcija Cd(II) na nZVI jednako dobro opisuje i Langmuirovim i Freundlichovim modelom adsorpcije.

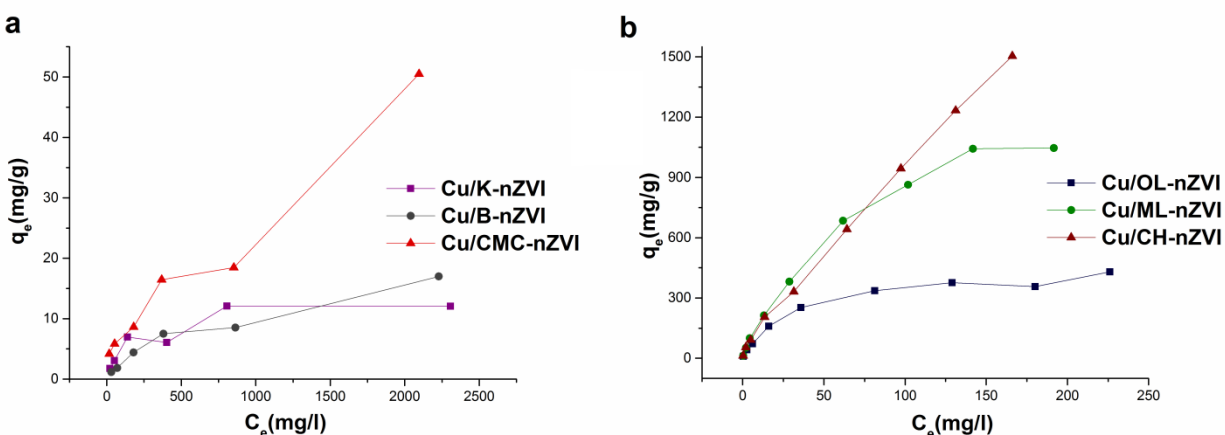
Tabela 27. Adsorpcioni podaci iz Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcionog modela za adsorpciju Cd(II) na ispitivanim nanomaterijala

Adsorpcioni parametric	Adsorpcija Cd(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
<b>Langmuirov model</b>						
$q_m$ (mg/g)	194,9	8,004	166,7	436,7	1396	1335
$K_L$ (l/g)	0,019	0,0089	0,045	18,26	5,902	8,297
$\alpha_L$ (mg/g)	0,0001	0,0011	0,00027	0,0418	0,00423	0,00622
$R_L$	0,308-	0,513-	0,692-	0,960-	0,996-	0,994-
	0,0088	0,021	0,043	0,0873	0,486	0,391
$R^2$	0,189	0,863	0,667	0,958	0,710	0,874
<b>Freundlichov model</b>						
$K_F$ (l/g)	0,0241	0,177	0,0695	17,72	10,15	13,30
$1/n$	0,980	0,424	0,901	0,655	0,776	0,765
$R^2$	<b>0,973</b>	<b>0,928</b>	<b>0,986</b>	<b>0,971</b>	<b>0,992</b>	<b>0,998</b>

### 4.2.3.3. Uticaj početne koncentracije Cu(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme

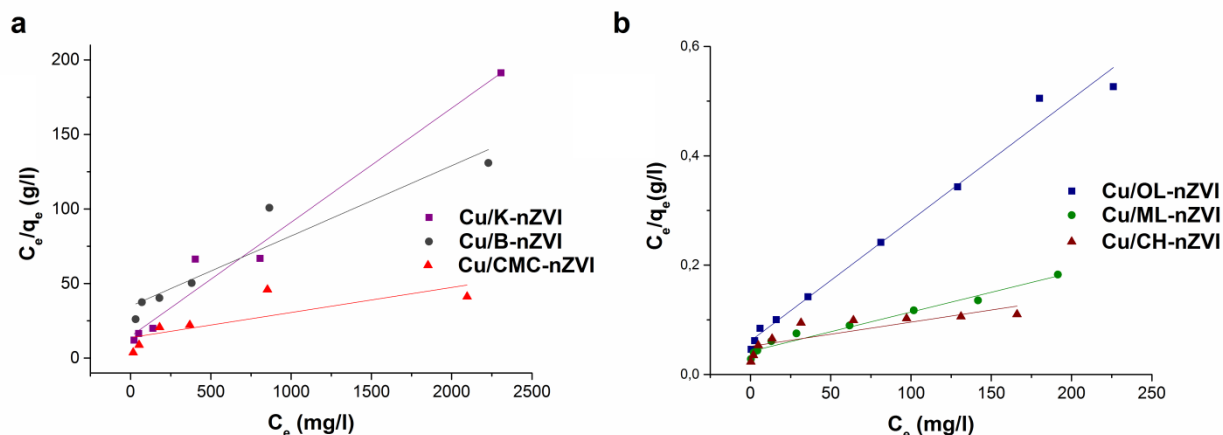
Eksperimentalni rezultati korišćeni da otkriju efekat početne koncentracije na adsorpciju Cu(II) na stabilisanim i „zelenim“ nanomaterijalima prikazani su na slici 43. Najveći adsorpcioni kapacitet dobijen prilikom eksperimenta sa stabilisanim nanomaterijalima pokazao je CMC-nZVI prilikom adsorpcije početne koncentracije Cu(II) od 2500 mg/g i iznosio je 50,50 mg/g (tabela P-21), što je slično teorijski dobijenom maksimalnom adsorpcionom kapacitetu CMC-nZVI za adsorpciju Cu(II) (tabela 28). Eksperimentalno dobijeni adsorpcioni kapaciteti K-nZVI i B-nZVI su bliske vrednosti sa teorijski dobijenim maksimalnim adsorpcionim kapacitetima K-nZVI i B-nZVI. Slični rezultati su dobijeni prilikom ispitivanja adsorpcionog kapaciteta K-nZVI za adsorpciju Cu(II) sprovedenim od strane *Üzüm et al.* (2009).

Od ispitivanih „zelenih“ nanomaterijala najveća adsorpcija je postignuta primenom CH-nZVI i maksimalni eksperimentalni adsorpcioni kapacitet CH-nZVI je iznosio 1504 mg/g pri polaznoj koncentraciji Cu(II) od 250 mg/l. Teorijski maksimalni adsorpcioni kapacitet CH-nZVI iznosi 2256 mg/g, što znači da prilikom eksperimenta nije postignuta maksimalna moguća adsorpcija Cu(II). Prilikom eksperimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI adsorpcioni kapacitet je bio bliske vrednosti sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom dobijenim teorijskim putem.

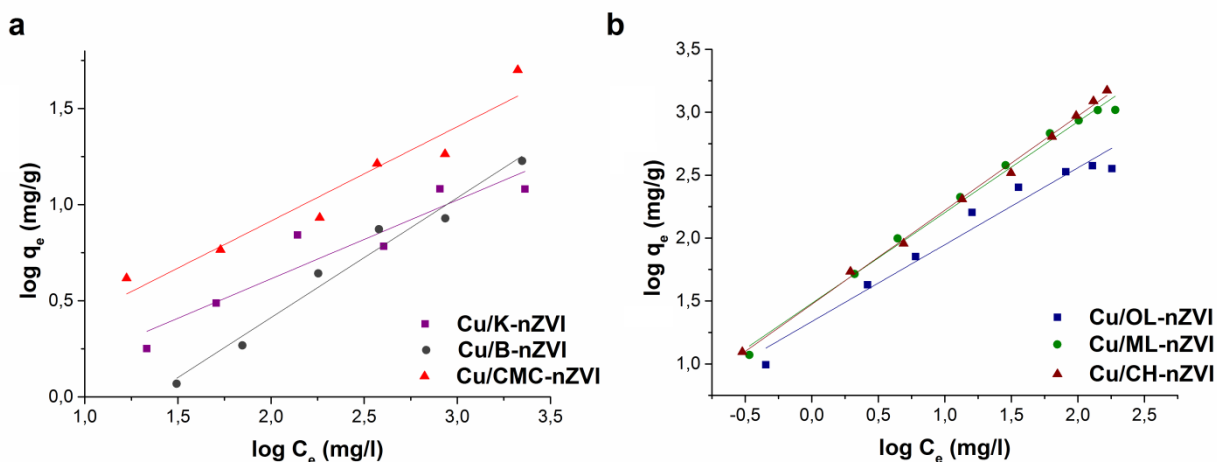


Slika 43. Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju Cu(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Langmuirov model adsorpcije (slika 44) najbolje opisuje adsorpciju jona bakra na K-nZVI i OL-nZVI. Langmuirov  $R_L$  separacioni koeficijent je manji od jedan što ukazuje na favorizovanu adsorpciju. Freundlichov model izoterme najbolje opisuje adsorpciju Cu(II) na B-nZVI, CMC-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI i eksponenti  $1/n$  ukazuju na favorizovanu adsorpciju jer je vrednost eksponenta  $1/n$  manja od jedan.



Slika 44. Langmuirove adsorpcione izoterme za Cu(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI



Slika 45. Freundlichove adsorpcione izoterme za Cu(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI

**Tabela 28.** Adsorpcioni podaci iz Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcionog modela za adsorpciju Cu(II) na ispitivanim nanomaterijala

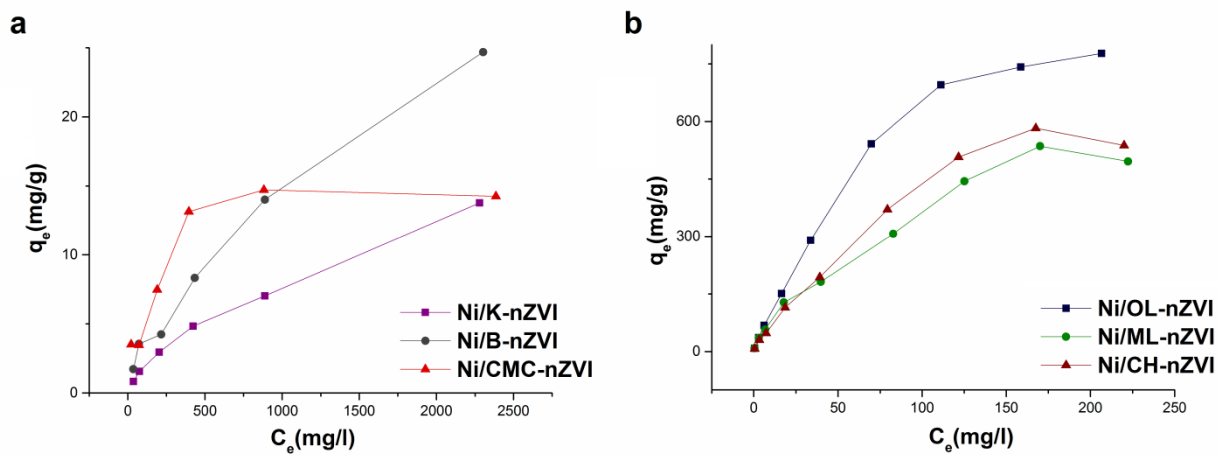
Adsorpcioni parametric	Adsorpcija Cu(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
Langmuirov model						
$q_m$ (mg/g)	13,07	21,22	59,52	452,9	1388	2256
$K_L$ (l/g)	0,0690	0,0285	0,0710	16,30	23,42	19,25
$\alpha_L$ (mg/g)	0,00524	0,00134	0,00120	0,0360	0,0169	0,00852
$R_L$	0,792-	0,937-	0,943-	0,965-	0,998-	0,992-
	0,0709	0,230	0,250	0,100	0,703	0,319
$R^2$	<b>0,987</b>	0,951	0,790	<b>0,993</b>	0,987	0,832

<b>Freundlichov model</b>						
$K_F(l/g)$	0,622	0,147	0,868	21,70	30,37	29,91
$1/n$	0,410	0,623	0,490	0,611	0,722	0,748
$R^2$	0,943	<b>0,988</b>	<b>0,919</b>	0,982	<b>0,996</b>	<b>0,999</b>

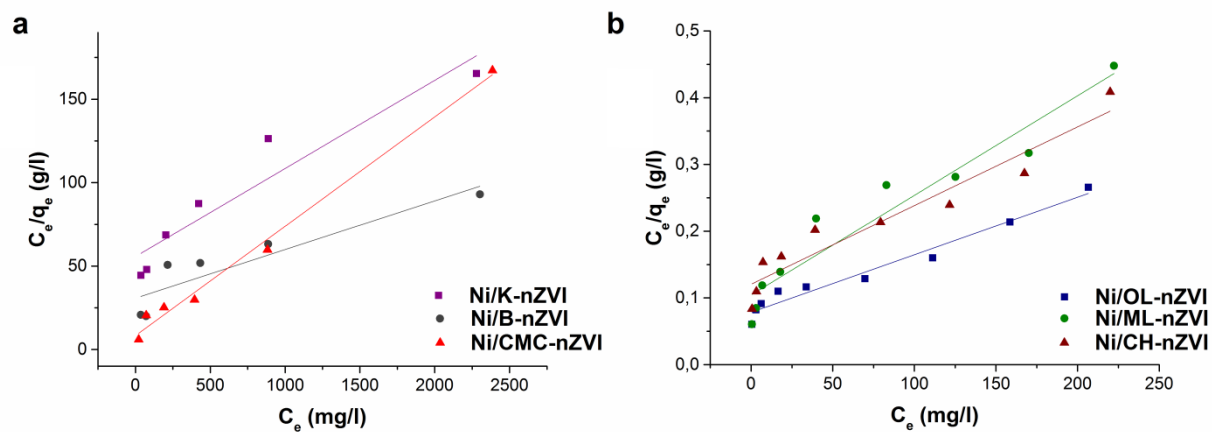
#### 4.2.3.4. Uticaj početne koncentracije Ni(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme

Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju Ni(II) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI, prikazani na slikama 46. a i b, pokazuju zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije nikla. Sa slike 46a može se videti da je maksimalni adsorpcioni kapacitet za adsorpciju Ni(II), dobijen eksperimentalnim putem, postignut primenom B-nZVI i iznosio je 24,69 mg/g (tabela P-26) pri polaznoj koncentraciji Ni(II) od 2500 mg/l što je blisko vrednosti adsorpcionog kapaciteta dobijenoj teorijskim putem za B-nZVI (tabela 29). Eksperimentalni maksimalni adsorpcioni kapacitet K-nZVI (tabela P-25) je bliske vrednosti sa teorijskim adsorpcionim kapacitetom, dok je eksperimentalni maksimalni adsorpcioni kapacitet CMC-nZVI približno isti teorijskom maksimalnom adsorpcionom kapacitetu za adsorpciju Ni(II).

I eksperimentalni i teorijski adsorpcioni kapacitet OL-nZVI je imao veće vrednosti u poređenju sa ostala dva ispitivana nanomaterijala sintetisana „zelenom” metodom. Eksperimentalno dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti „zelenih” nanomaterijala su iznosili: 777,3 mgNi/g OL-nZVI pri polaznoj koncentraciji Ni(II) od 250 mg/l, 535,8 mgNi/g ML-nZVI i 582,4 mgNi/g CH-nZVI, pri polaznim koncentracijama Ni(II) od 200 mg/l. U poređenju maksimalnih adsorpcionih kapaciteta nanomaterijala sintetisani „zelenom” metodom sa adsorpcionim kapacitetom nZVI sintetisanih metodom sa natrijum-borhidridom ( $\approx 80$  mgNi/gnZVI, pri polaznoj koncentraciji Ni(II) od 500 mg/l i dozi nZVI od 0,025 mg, *Efecan et al., 2009*), može se zaključiti da su nanomaterijali sintetisani „zelenom” metodom bolji adsorbensi.

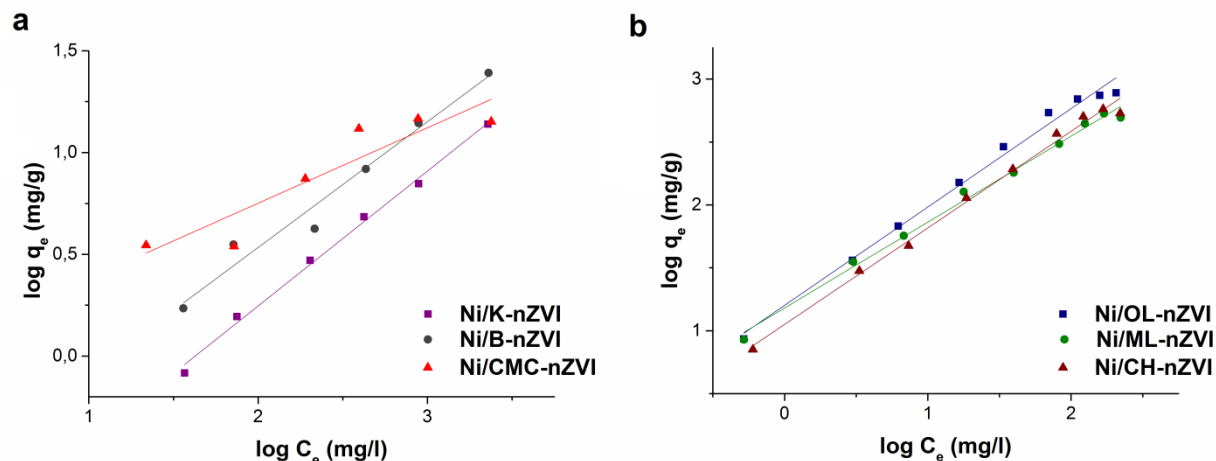


Slika 46. Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju Ni(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 47. Langmuirove adsorpcione izoterme za Ni(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI





Slika 48. Freundlichove adsorpcione izoterme za Ni(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI

Adsorpcija Ni(II) na CMC-nZVI je najbolje opisana Langmuirovim modelom izoterme i Langmuirov  $R_L$  separacioni koeficijent je manji od jedan što ukazuje na favorizovanu adsorpciju. Dok su adsorpcije Ni(II) na K-nZVI, B-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI najbolje opisane Freundlichovim modelom izoterme. Eksponenti  $1/n$  imaju vrednost manju od jedan, pa se adsorpcija smatra favorizovanom i ukazuje na hemisorpciju.

Tabela 29. Adsorpcioni podaci iz Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcionog modela za adsorpciju Ni(II) na ispitivanim nanomaterijala

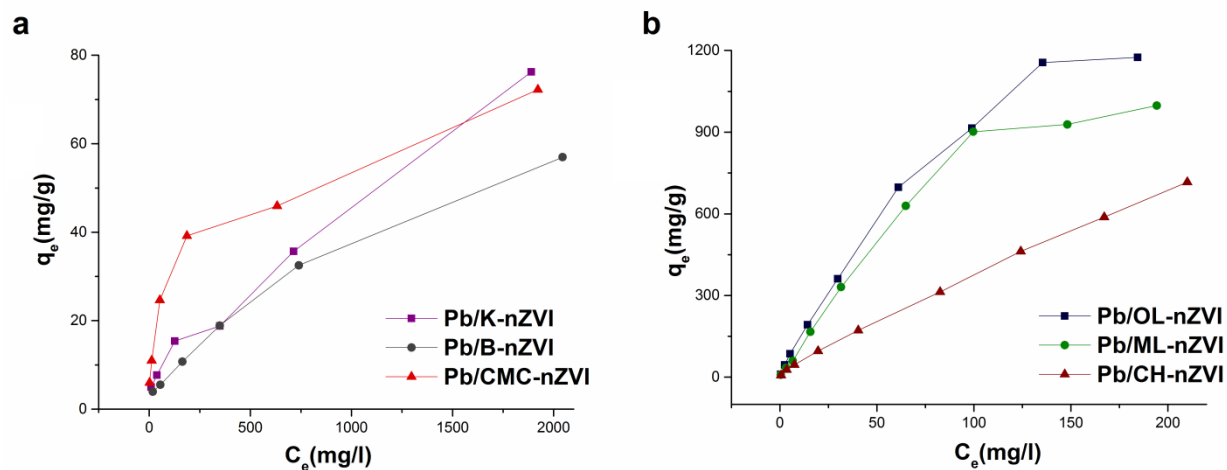
Adsorpcioni parametri	Adsorpcija Ni(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
<b>Langmuirov model</b>						
$q_m$ (mg/g)	18,94	34,29	15,26	1159	671,1	847,5
$K_L$ (l/g)	0,0180	0,0320	0,117	12,76	9,534	8,267
$\alpha_L$ (mg/g)	0,00095	0,00094	0,00770	0,0110	0,0142	0,00975
$R_L$	0,955-	0,955-	0,722-	0,994-	0,986-	0,990-
	0,296	0,299	0,0494	0,305	0,220	0,291
$R^2$	0,951	0,916	<b>0,996</b>	0,983	0,963	0,959
<b>Freundlichov model</b>						
$K_F$ (l/g)	0,0834	0,199	1,027	15,91	15,23	11,29
$1/n$	0,663	0,618	0,370	0,782	0,683	0,767
$R^2$	<b>0,998</b>	<b>0,986</b>	0,924	<b>0,995</b>	<b>0,997</b>	<b>0,992</b>

#### 4.2.3.5. Uticaj početne koncentracije Pb(II) na adsorpciju i adsorpcione izoterme

Efekat početne koncentracije Pb(II) na adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala prikazan na slici 49 ukazuje da sa povećanjem početne koncentracije olova, raste i adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala, dok efikasnost uklanjanja olova opada (tabele P-31 – P-36).

Najveći adsorpcioni kapacitet od ispitivanih stabilisanih nanomaterijala (slika 49a) je imao K-nZVI, od 76,25 mgPb(II)/g, zatim CMC-nZVI 72,25 mgPb(II)/g i B-nZVI 56,97 mg/g, pri polaznoj koncentraciji od 2500 mg/g Pb(II). Zhang *et al.* (2010) su takođe ispitivali adsorpciju Pb(II) na K-nZVI, pri polaznim koncentracijama Pb(II) od 1 do 50 mg/l, i došli do sličnih zaključaka: adsorpcioni kapacitet K-nZVI se povećavao povećanjem polazne koncentracije Pb(II) i pri polaznoj koncentraciji Pb od 50 mg, adsorpcioni kapacitet K-nZVI je iznosio oko 80 mg/g, dok je adsorpcioni kapacitet nZVI iznosio oko 50 mg/g.

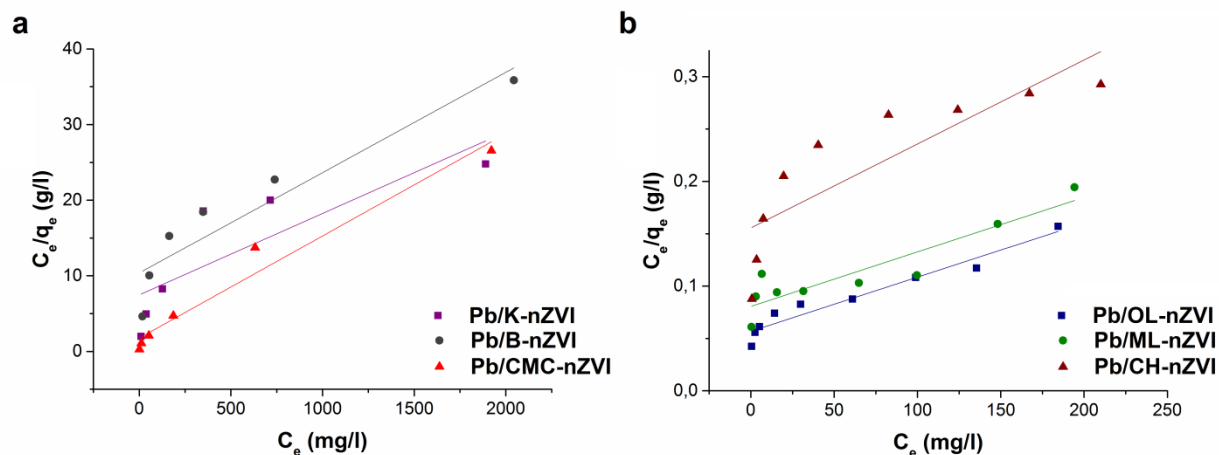
Poređenjem slike 49a i 49b može se zaključiti da je adsorpcioni kapacitet nZVI sintetisanih „zelenom“ metodom mnogo veći od adsorpcionih kapaciteta stabilisanih nanomaterijala.



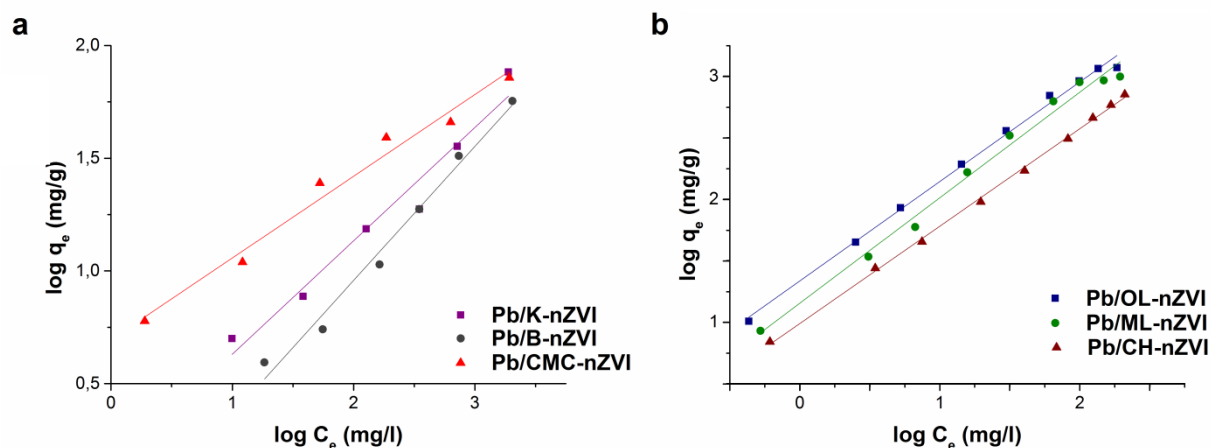
Slika 49. Parametri adsorpcionih izotermi za adsorpciju Pb(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Eksperimentalni maksimalni adsorpcioni kapaciteti „zelenih“ nanomaterijala su postignuti pri polaznoj koncentraciji Pb(II) od 250 mg/l i iznosili su: 1175 mgPb(II)/g OL-nZVI, 997,8 mgPb(II)/g ML-nZVI i 716,8 mgPb(II)/g CH-nZVI, što je veće i u poređenju sa adsorpcionim kapacitetima drugih adsorbenasa iz literature: već pomenutim K-nZVI (Zhang *et al.*, 2010), 96,2 mgPb(II)/g Z-nZVI (Kim *et al.*, 2013), 50 mg/g nZVI (Arancibia-Miranda *et al.*, 2014), oko 450 mgPb(II)/g G-nZVI pri polaznoj koncentraciji Pb(II) od 250 mg/l i dozi G-nZVI od 0,2 g/l (Jabeen *et al.*, 2013).

Na osnovu konstruisanih modela adsorpcionih izotermi (slike 50 i 51) i dobijenih korelacionih koeficijenata (tabela 30) vidi se da je adsorpcija Pb(II) na svim ispitvanim nanomaterijalima bolje opisana Freundlichovim modelom izoterme. Eksponenti  $1/n$  imaju vrednost manju od jedan, pa se adsorpcija smatra favorizovanom i ukazuje na hemisorpciju. Što je u skladu sa istraživanjima *Jabeen et al.* (2013), a nije u skladu sa istraživanjima autora *Yang et al.* (2010) *Arancibia-Miranda et al.* (2014) gde se adsorpcija Pb(II) na nZVI bolje opisuje Langmuirovim modelom adsorpcije.



Slika 50. Langmuirove adsorpcione izoterme za Pb(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI



Slika 51. Freundlichove adsorpcione izoterme za Pb(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI

**Tabela 30.** Adsorpcioni podaci iz Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcionog modela za adsorpciju Pb(II) na ispitivanim nanomaterijala

Adsorpcioni parametri	Adsorpcija Pb(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
<b>Langmuirov model</b>						
$q_m$ (mg/g)	92,76	75,41	74,02	1932	1919	1247
$K_L$ (l/g)	0,134	0,0960	0,557	17,63	12,38	6,414
$\alpha_L$ (mg/g)	0,00144	0,00127	0,00753	0,00912	0,00645	0,00514
$R_L$	0,933- 0,217	0,940- 0,240	0,726- 0,0504	0,991- 0,305	0,993- 0,383	0,995- 0,438
$R^2$	0,839	0,943	0,984	0,923	0,917	0,850
<b>Freundlichov model</b>						
$K_F$ (l/g)	1,341	0,587	4,967	21,64	14,34	9,784
$1/n$	0,503	0,595	0,363	0,809	0,858	0,792
$R^2$	<b>0,981</b>	<b>0,993</b>	<b>0,990</b>	<b>0,998</b>	<b>0,994</b>	<b>0,999</b>

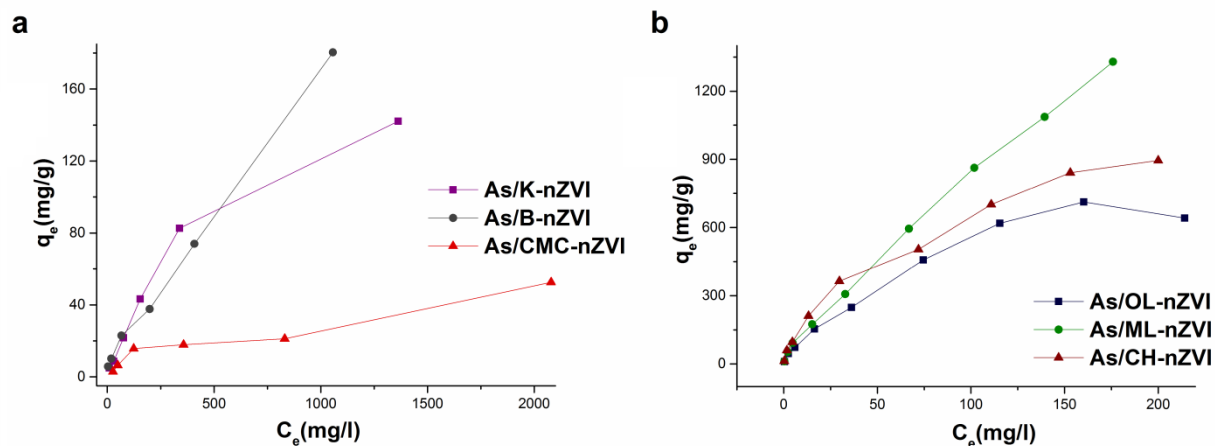
#### 4.2.3.6. Uticaj početne koncentracije As(III) na adsorpciju i adsorpcione izoterme

Iz rezultata za adsorpcione izoterme (slika 52) može se videti da najveći kapacitet adsorpcije As(III) ima ML-nZVI. Nađeno je da je maksimalni adsorpcioni kapacitet 1329 mgAs(III)/gML-nZVI (tabela P-42). Adsorpcioni kapacitet ML-nZVI i CH-nZVI je veći od adsorpcionog kapaciteta OL-nZVI za adsorpciju As(III) što ukazuje na to da As(III) mnogo lakše dolazi do reaktivnih mesta na ML-nZVI i CH-nZVI jer su čestice manje u odnosu na OL-nZVI (kao što se može videti na slici 19) i imaju veću specifičnu površinu čime nude više reaktivnih mesta, veću reaktivnost i bolju disperziju.

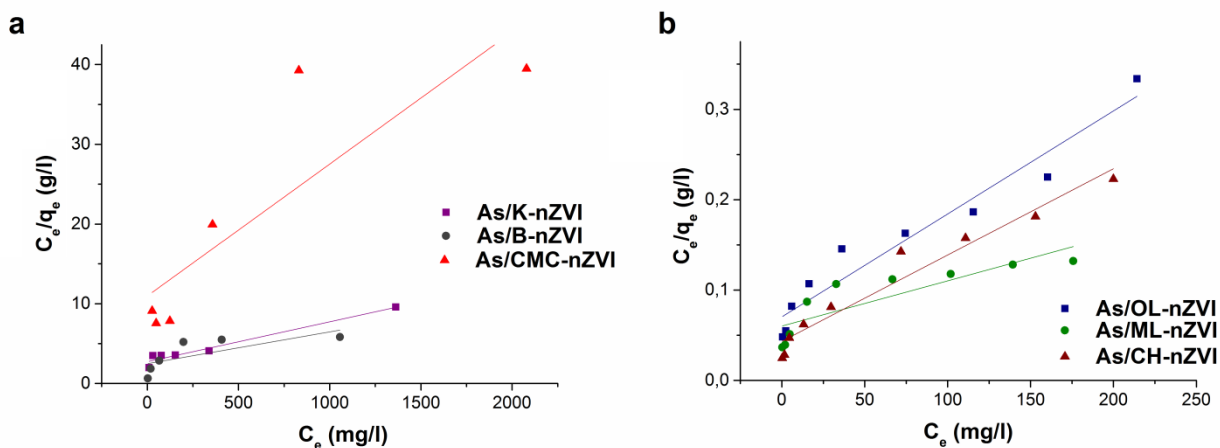
Od stabilisanih nanomaterijala najveći adsorpcioni kapacitet je zabeležen kod B-nZVI i iznosio je 180,4 mgAs/g pri polaznoj koncentraciji As(III) od 2500 mg/l. Dobijeni rezultati ukazuju na mnogo veći adsorpcioni kapacitet ispitivanih nanomaterijala u poređenju sa sličnim adsorbensima iz literature, kao što su npr. NZVI (3,5 mg/g) (Kanel et al., 2005), NZVI stabilisan aktivnim ugljem (18,2 mg/g) (Zhu et al., 2009), NZVI redukovan modifikovanim oksidom grafita (35,83 mg/g) (Wang et al., 2014), nZVI stabilisan montmorilonitom (59,9 mg/g) (Bhowmick et al., 2014).

Adsorpcioni podaci upotrebljeni za konstruisanje Langmuirovog (slika 53) i Freundlichovog modela (slika 54) i relativni parametri izračunati iz ova dva modela su prikazani u tabeli 31. Korelacioni koeficijenti ukazuju da se adsorpcija As(III) na svim ispitivanim nanomaterijalima bolje opisuje Freundlichovim modelom nego Langmuirovim. Vrednosti  $1/n$  su niže od 1 što znači da je adsorpcija favorizovana.

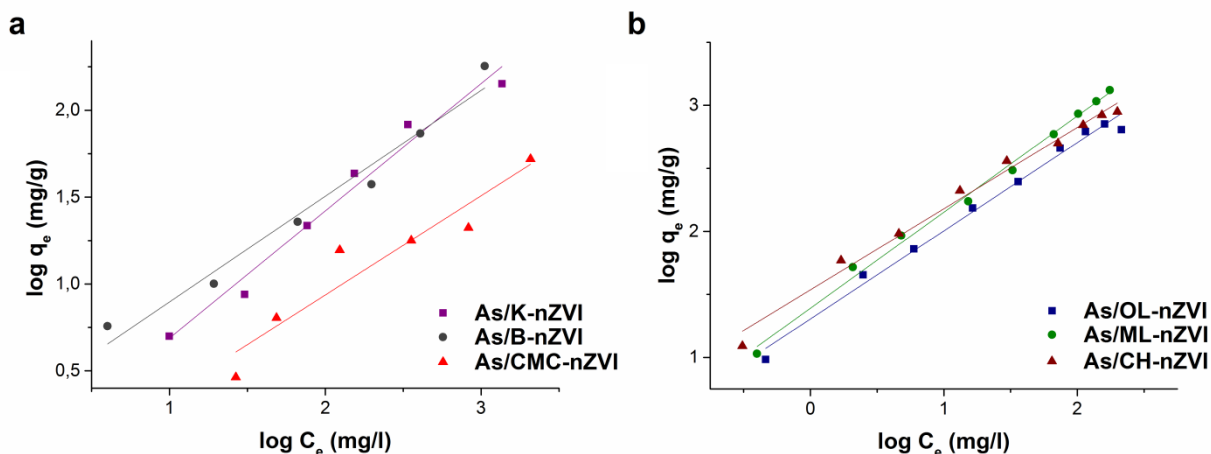
Wang et al. (2014) i Lopez- Tellez et al. (2011) su u svojim radovima predstavili da se adsorpcija As(III) na NZVI redukovanim modifikovanim oksidom grafita i nZVI u kori narandže bolje opisuje Langmuirovim modelom.



Slika 52. Parametri adsorpcionih izoterami za adsorpciju As(III) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 53. Langmuirove adsorpcione izoterme za As(III) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI



Slika 54. Freundlichove adsorpcione izoterme za As(III) na: a) K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI, CH-nZVI

Tabela 31. Adsorpcioni podaci iz Langmuirovog i Freundlichovog adsorpcionog modela za adsorpciju As(III) na ispitivanim nanomaterijala

Adsorpcioni parametri	Adsorpcija As(III)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
<b>Langmuirov model</b>						
$q_m$ (mg/g)	200	251	60,42	877,2	1999	1047
$K_L$ (l/g)	0,366	0,396	0,0910	14,23	16,55	22,94
$\alpha_L$ (mg/g)	0,00183	0,00158	0,00150	0,0162	0,00828	0,0219
$R_L$	0,916-	0,927-	0,930-	0,984-	0,992-	0,979-
	0,179	0,202	0,210	0,198	0,326	0,154
$R^2$	0,982	0,746	0,859	0,971	0,857	0,976
<b>Freundlichov model</b>						
$K_F$ (l/g)	0,903	1,947	0,624	20,19	24,70	34,51
$1/n$	0,732	0,609	0,571	0,699	0,762	0,644
$R^2$	<b>0,988</b>	<b>0,985</b>	<b>0,954</b>	<b>0,995</b>	<b>0,997</b>	<b>0,994</b>

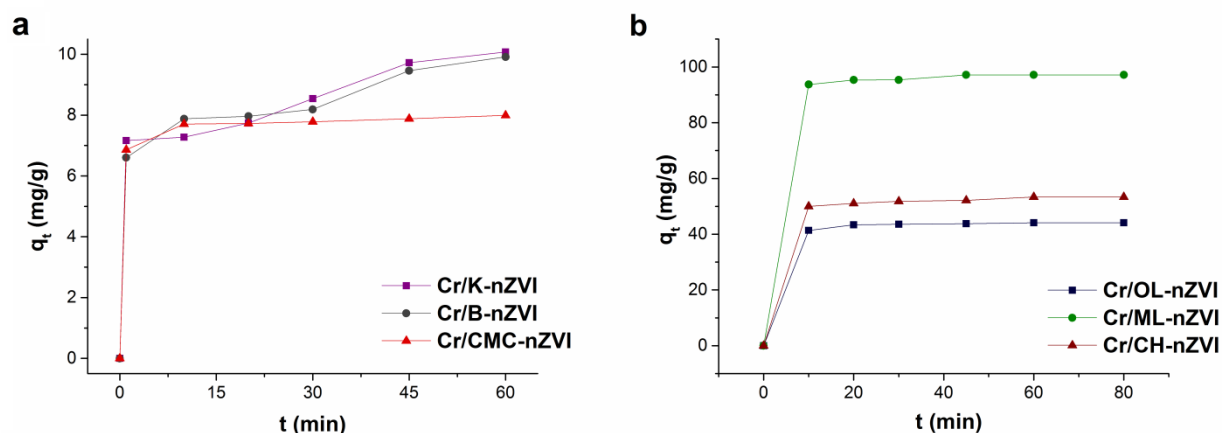
#### 4.2.4. Kinetika adsorpcije metala na stabilisanim i „zelenom“ sintezom produkovanim nano Fe(0)

U cilju opisivanja kinetike adsorpcije metala na stabilisanim i „zelenom“ sintezom produkovanim nano Fe(0) materijalima, upotrebljeni su pseudo-prvi kinetički model i pseudo-drugi kinetički model. Modelovanje je izvršeno na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata prikazanih u Prilogu u tabelama od P-44 do P-80.

#### 4.2.4.1. Kinetika adsorpcije Cr(VI) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri Cr(VI) prikazani su na slici 55. a i b i pokazuju da je vreme ravnoteže brzo postignuto, već nakon 10 min i u slučaju adsorpcije Cr(VI) na CMC-nZVI i „zelenom“ sintezom produkovanim nanomaterijalima, nakon čega je adsorpcija ostala skoro konstantna, dok je adsorbovana količina Cr(VI) na K-nZVI i B-nZVI polako rasla do 45 min.

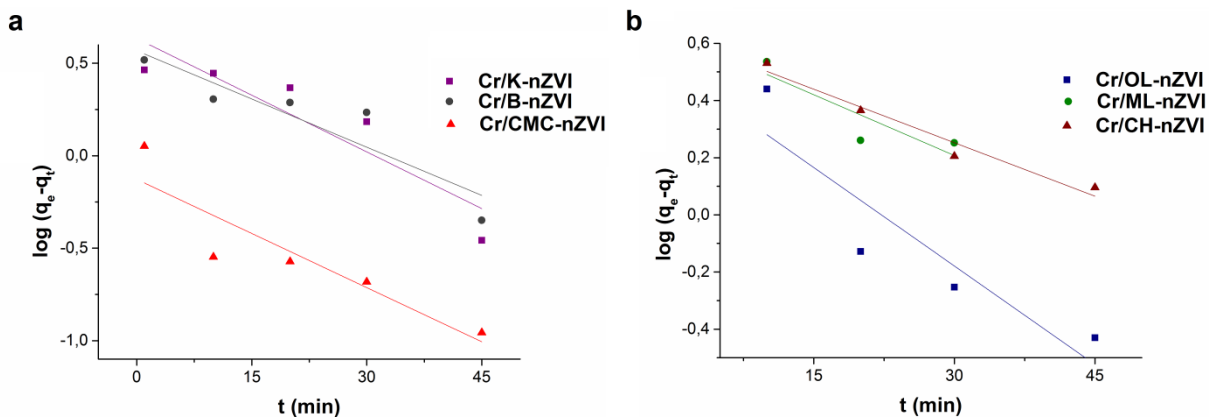
Slični rezultati su predstavljeni u studijama *Huang et al.* (2014b), *Lv et al.* (2014), *Fu et al.* (2013), *Zhang et al.* (2013), *Li et al.* (2012) i *Shi et al.* (2011a) pri ispitivanju kontaktnog vremena na adsorpciju Cr(VI) na nZVI i nZVI stabilisanim ugljeničnim vlaknima, nZVI stabilisanim smolom, nZVI na magnetnom Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/grafenu i nZVI stabilisanim montmorilonitom i bentonitom, gde je ravnoteža reakcije postignuta već u prvih 20-30 min kontaktnog vremena, što predstavlja kraće reakciono vreme za postizanje ravnoteže nego što su prikazali *Wu et al.* (2015) u svojoj studiji pri ispitivanju uticaja kontaktnog vremena na adsorpciju Cr(VI) na nZVI stabilisanom montmorilonitom, gde je ravnoteža postignuta nakon 60 min.



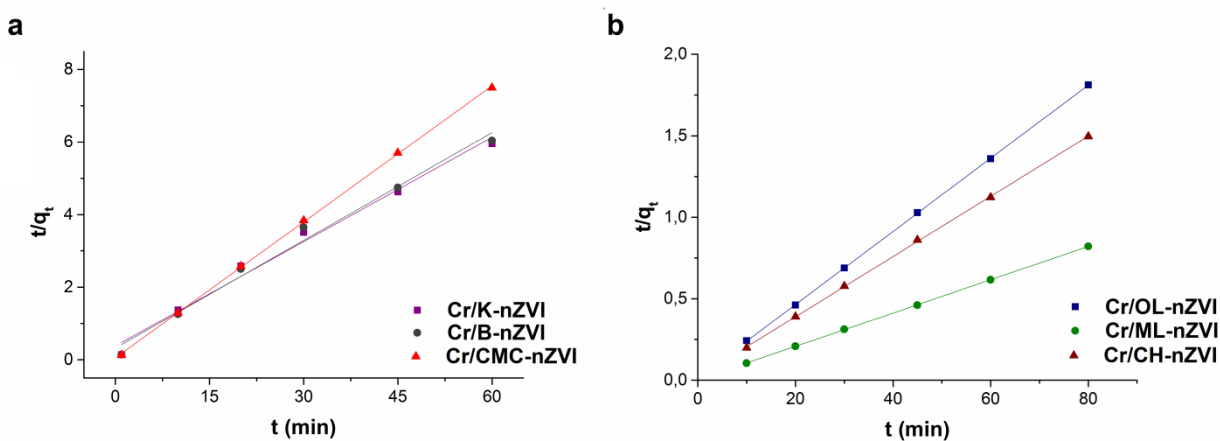
Slika 55. Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Cr(VI) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Iz izračunatih (cal) parametara (tabela 32) se može videti da se pseudo-drugi kinetički model bolje slaže sa eksperimentalno (exp) dobijenim podacima u odnosu na pseudo-prvi kinetički model i koeficijenti  $R^2$  su veći nego kod pseudo-prvog kinetičkog modela. Vrednosti su približno iste za Cr(VI) na svim ispitivanim nanomaterijalima. Što se vidi i sa slika 56 i 57 gde su predstavljene krive zavisnosti  $t$  od  $\log(q_e - q_t)$  za pseudo-prvi kinetički model i krive zavisnosti  $t$  od  $t/q_t$  za pseudo-drugi kinetički model adsorpcije.





Slika 56. Pseudo-prvi kinetički model adsorpcije Cr(VI) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 57. Pseudo-drugi kinetički model adsorpcije Cr(VI) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

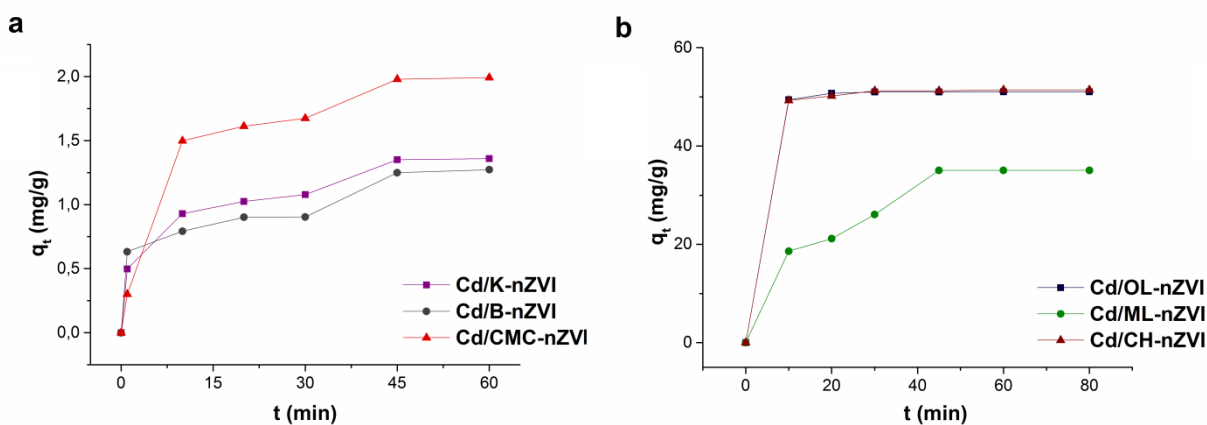
Rezultati kinetike adsorpcije ukazuju da adsorpcija Cr(VI) na ispitivanim nanomaterijalima prati pseudo-drugi kinetički model, kao i brojne studije (Lv *et al.*, 2014; Fu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013), dok nekoliko studija pokazuje da adsorpcija Cr(VI) na nanomaterijalima bolje prati pseudo-prvi kinetički model (Ponder *et al.*, 2000; Shi *et al.*, 2011a).

**Tabela 32.** Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Cr(VI) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri	Adsorpcija Cr(VI)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
Exp. $q_e$ (mg/g)	10,07	9,912	7,993	44,15	97,17	53,41
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0204	0,0174	0,0195	0,216	0,198	0,202
$q_e, cal1$	0,198	0,244	0,900	0,0230	0,0142	0,0125
$R^2$	0,912	0,918	0,907	0,911	0,879	0,981
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,0241	0,0299	0,258	0,0338	0,0194	0,0159
$q_e, cal2$	10,43	10,10	8,004	44,54	97,94	54,11
$R^2$	<b>0,993</b>	<b>0,994</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

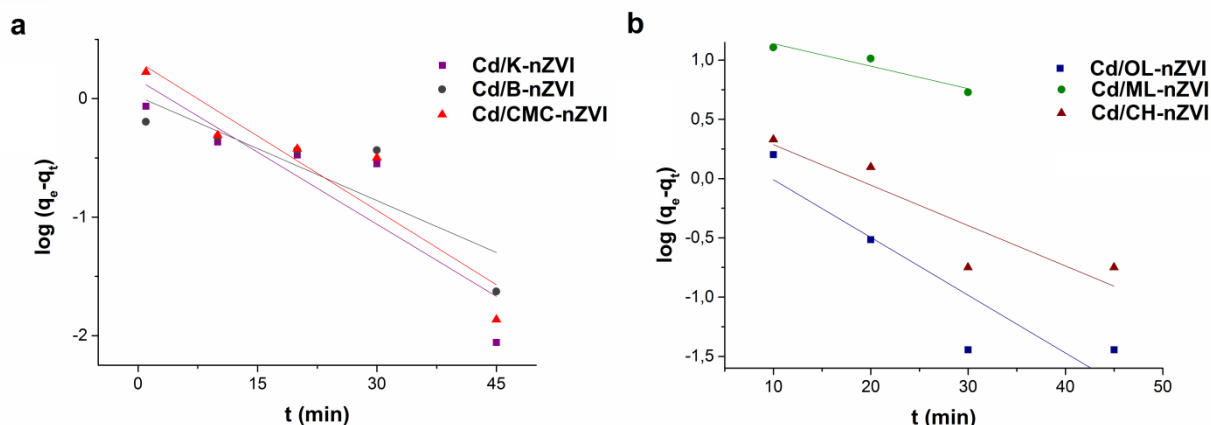
#### 4.2.4.2. Kinetika adsorpcije Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima

Na slici 58. predstavljeni adsorpcioni kinetički parametri pokazuju da je adsorpcija Cd(II) postigla ravnotežu nakon 45 min u slučaju adsorpcije Cd(II) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI (slika 58a) i ML-nZVI (slika 58b), dok je u slučaju ispitivanih OL-nZVI i CH-nZVI ravnoteža postignuta već u prvih 10 min nakon čega je adsorpcija ostala približno konstantna. Boparai et al. (2011) i Mobasherpour et al. (2011) su ispitivali kinetiku adsorpcije Cd(II) na nZVI i nano kristalnom hidroksiapatitu i došli do zaključka da se ravnoteža reakcije uspostavlja već u prvih 15 min.

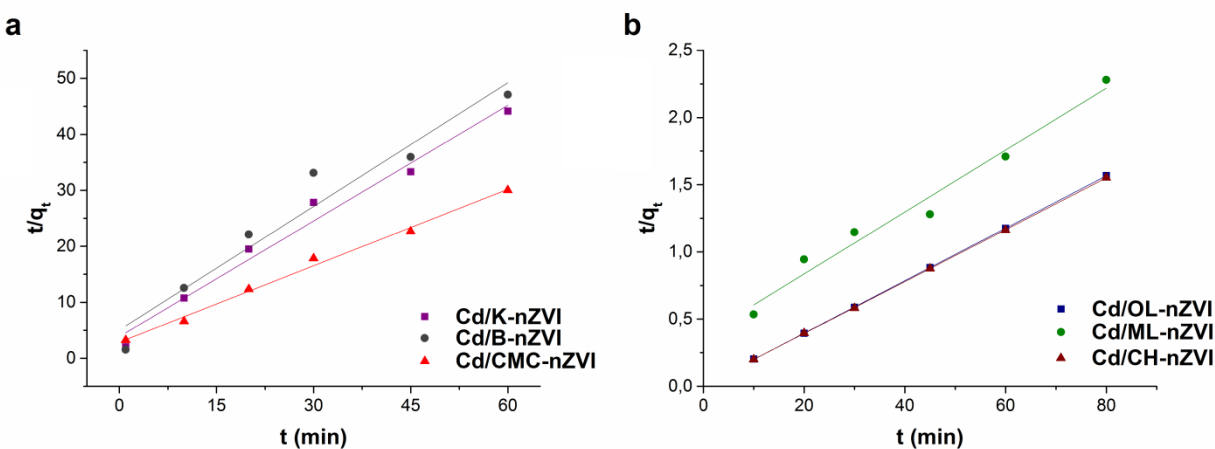


Slika 58. Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Cd(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Pseudo-prvi kinetički model, prikazan na slici 59. i pseudo-drugi kinetički model, prikazan na slici 60, kao i korelacioni koeficijenti  $R^2$  prikazani u tabeli 33, ukazuju da se adsorpcija Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima bolje slaže sa pseudo-drugim kinetičkim modelom, nego sa pseudo-prvim kinetičkim modelom adsorpcije.



Slika 59. Pseudo-prvi kinetički model adsorpcije Cd(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 60. Pseudo-drugi kinetički model adsorpcije Cd(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Iz izračunatih (cal) parametara (tabela 33) se može videti da se pseudo-drugi kinetički model bolje slaže sa eksperimentalno (exp) dobijenim podacima u odnosu na pseudo-prvi kinetički model, i da su vrednosti približno iste za Cd(II) na svim ispitivanim nanomaterijalima.

Rezultati kinetike adsorpcije ukazuju da adsorpcija Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima prati pseudo-drugi kinetički model, što znači da se Cd(II) adsorpcuje na površini ispitivanih nanomaterijala preko hemijske interakcije, kao što su pokazale i brojne

ranije objavljene studije (Ihsanullah et al., 2015; Wu et al., 2015; Chand et al., 2014; Salah et al., 2014; Chowdhury i Yanful, 2013; Boparai et al., 2011; Al-Anber i Matouq, 2009; Alemayehu i Lennartz, 2009; Soltani et al., 2009; Perez-Marin et la., 2007).

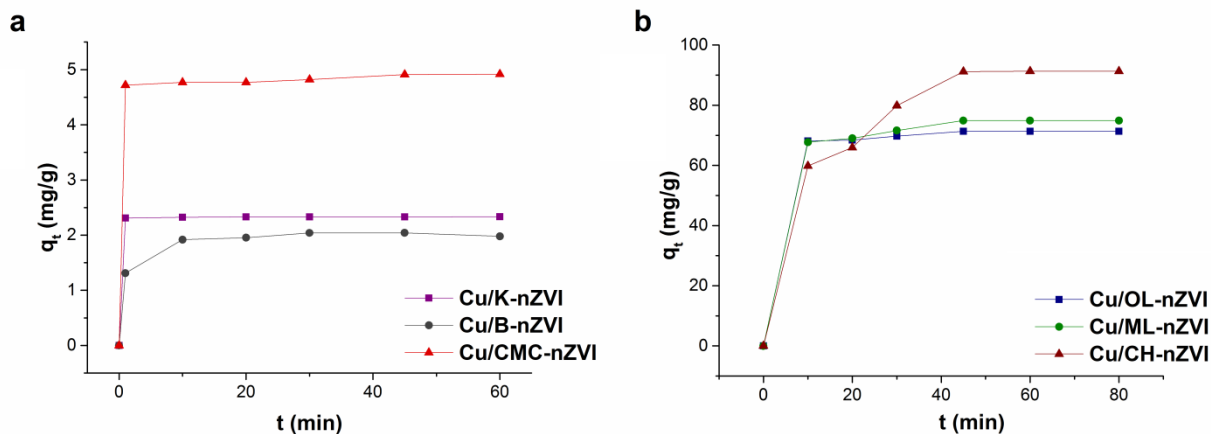
**Tabela 33.** Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri	Adsorpcija Cd(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
Eksp. $q_e$ (mg/g)	1,360	1,273	1,993	51,02	35,05	51,43
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0406	0,0293	0,0419	0,0487	0,0190	0,0341
$q_e, cal1$	0,802	1,6927	0,500	0,320	0,124	0,201
$R^2$	0,894	0,864	0,927	0,910	0,961	0,904
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,123	0,106	0,0708	0,0836	0,00140	0,0390
$q_e, cal2$	1,452	1,359	2,196	51,20	43,42	51,81
$R^2$	<b>0,990</b>	<b>0,975</b>	<b>0,997</b>	<b>1</b>	<b>0,987</b>	<b>1</b>

#### 4.2.4.3. Kinetika adsorpcije Cu(II) na ispitivanim nanomaterijalima

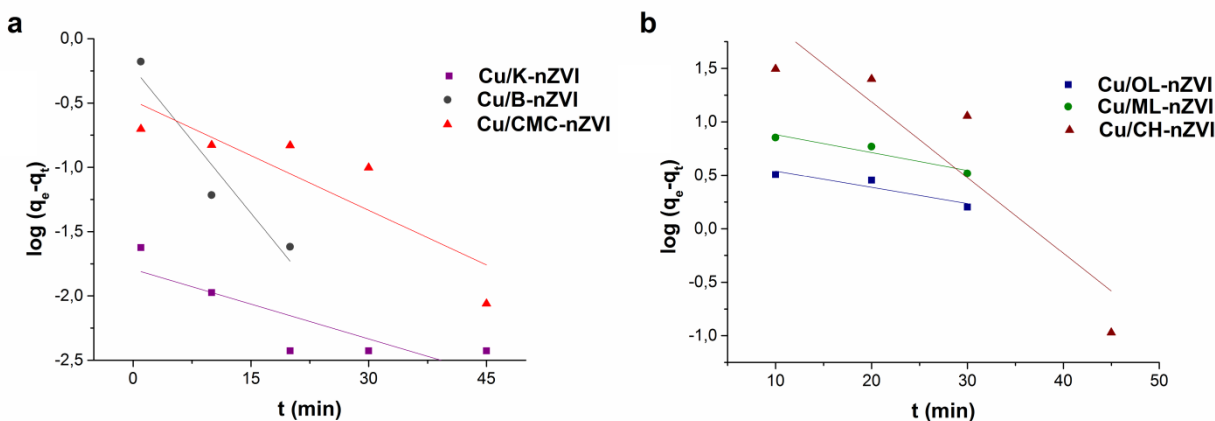
Parametri kinetike adsorpcije Cu(II) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI prikazani na slici 61a i b, pokazuju da je ravnoteža reakcije brže postignuta kod stabilisanih nanomaterijala, već posle 1 min pri adsorpciji Cu(II) na K-nZVI i CMC-nZVI, 10 min pri adsorpciji Cu(II) na B-nZVI i OL-nZVI i ML-nZVI, dok je ravnoteža reakcije pri adsorpciji Cu(II) na CH-nZVI postignuta nakon 45 min.

Slični rezultati za kinetiku adsorpcije Cu(II) na različitim adsorbensima su prikazani u ranije objavljenim studijama (Sun et al., 2014; Üzümlü et al., 2009; Karabelli et al., 2008, Zou et al., 2009).

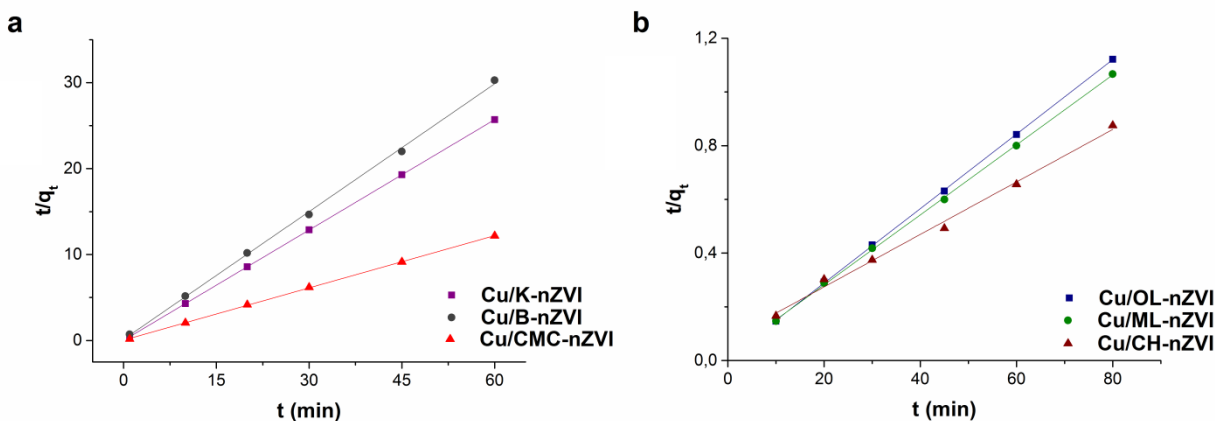


Slika 61. Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Cu(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Adsorpcioni kinetički parametri predstavljeni u tabeli 34, a dobijeni modelovanjem pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela (slike 62 i 63), ukazuju da adsorpcija Cu(II) na ispitivanim nanomaterijalima prati pseudo-drugi kinetički model. Korelacioni koeficijenti  $R^2$  prikazani u tabeli 34 su veći za pseudo-drugi kinetički model nego za pseudo-prvi kinetički model, a izračunati parametri (cal) za pseudo-drugi kinetički model se bolje slažu sa eksperimentalno (exp) dobijenim parametrima. Vrednosti izračunatih i eksperimentalno dobijenih vrednosti imaju slične vrednosti.



Slika 62. Pseudo-prvi kinetički model adsorpcije Cu(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 63. Pseudo-drugi kinetički model adsorpcije Cu(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Slaganje eksperimentalno dobijenih podataka za adsorpciju Cu(II) na različitim adsorbensima sa pseudo-drugim kinetičkim modelom prikazano je u brojnim studijama (Komy et al., 2014; Xia et al., 2014; Demirbas et al., 2009; Feng et al., 2009; Zou et al., 2009) mada su neke studije pokazale bolje slaganje sa pseudo-prvim adsorpcionim kinetičkim modelom (Bakhtiari i Azizian, 2015; Thirugnanasambandhama i Sivakumar, 2015).

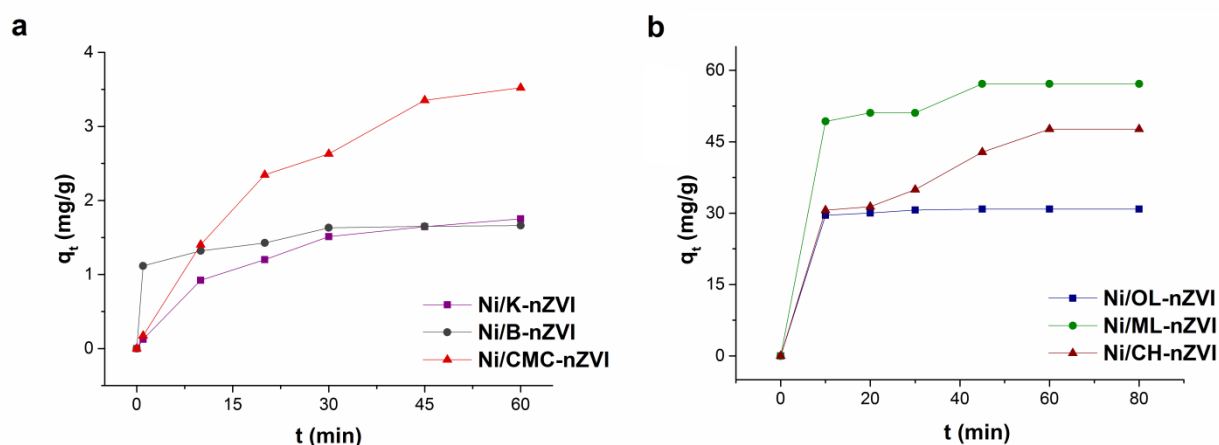
**Tabela 34.** Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Cu(II) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri	Adsorpcija Cu(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
Exp. $q_e$ (mg/g)	1,978	2,336	4,919	71,31	74,91	91,31
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0180	0,0751	0,0284	0,0152	0,0167	0,0708
$q_e, cal1$	0,2534	0,6467	0,3185	0,1603	0,0215	0,4159
$R^2$	0,848	0,961	0,876	0,934	0,961	0,911
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	12,46	1,453	0,5331	0,0171	0,00752	0,00119
$q_e, cal2$	2,336	2,018	1,43	72,15	76,80	102,4
$R^2$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,997</b>

#### 4.2.4.4. Kinetika adsorpcije Ni(II) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri Ni(II) na K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI, prikazani na slici 64a, ukazuju da je reakciona ravnoteža postignuta već nakon 1 min u slučaju adsorpcije Ni(II) na B-nZVI, 30 min na K-nZVI i 45 min na CMC-nZVI, nakon čega je proces adsorpcije Ni(II) na stabilisanim nanomaterijalima ostao približno konstantan.

Na slici 64.b se vidi da kinetička ravnoteža kod adsorpcije Ni(II) na OL-nZVI postignuta u prvih 10 min, nakon čega je adsorpcija ostala konstantna. Kinetička ravnoteža pri adsorpciji Ni(II) na ML-nZVI je postignuta nakon 45 min, dok je na CH-nZVI postignuta posle 60 min.

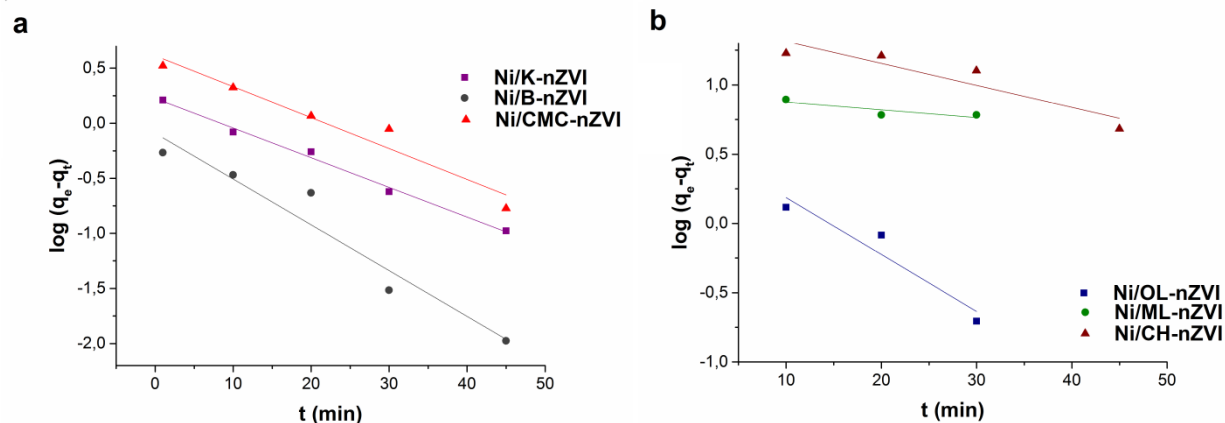


Slika 64. Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Ni (II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

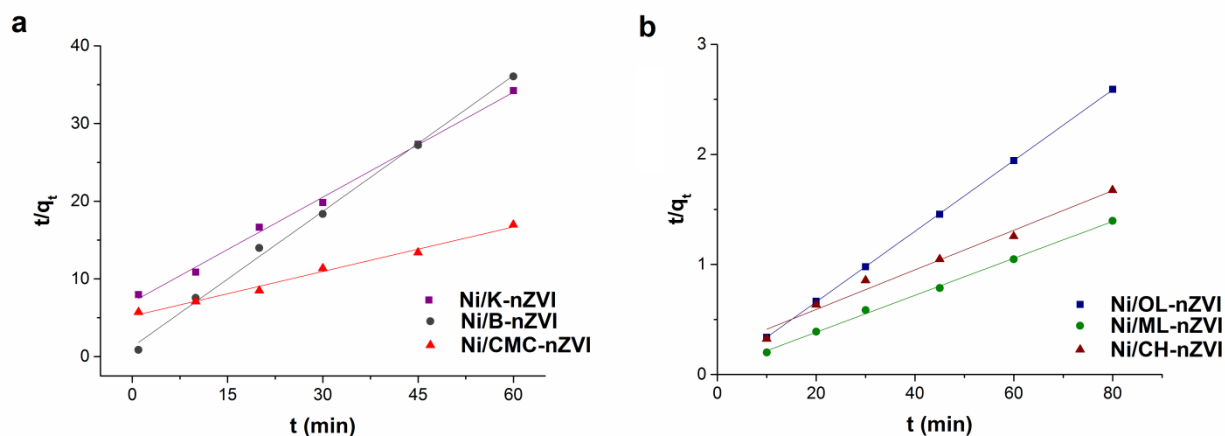
Slika 66. i tabela 35 pokazuju da se kinetika adsorpcije Ni(II) na stabilisanim i „zelenom“ sintezom produkovanim nanomaterijalima bolje opisuje pseudo-drugim kinetičkim modelom, što se vidi i poređem koeficijenata  $R^2$ . Izračunate vrednosti  $q_e$  (cal) su približno iste eksperimentalno dobijenim  $q_e$ (exp) za adsorpciju Ni(II) na ispitivanim nanomaterijalima.

Bolja korelacija pseudo-drugog kinetičkog modela sa eksperimentalnim podacima prikazana je i u drugim radovima, prilikom adsorpcije Ni(II) na različitim adsorbensima (Kyzas et al., 2015; Mangaleshwaran et al., 2015; Xia et al., 2014; Kumar et al., 2011).





Slika 65. Pseudo-prvi kinetički model adsorpcije Ni(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 66. Pseudo-drugi kinetički model adsorpcije Ni(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

**Tabela 35.** Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Ni(II) na ispitivanim nanomaterijalima

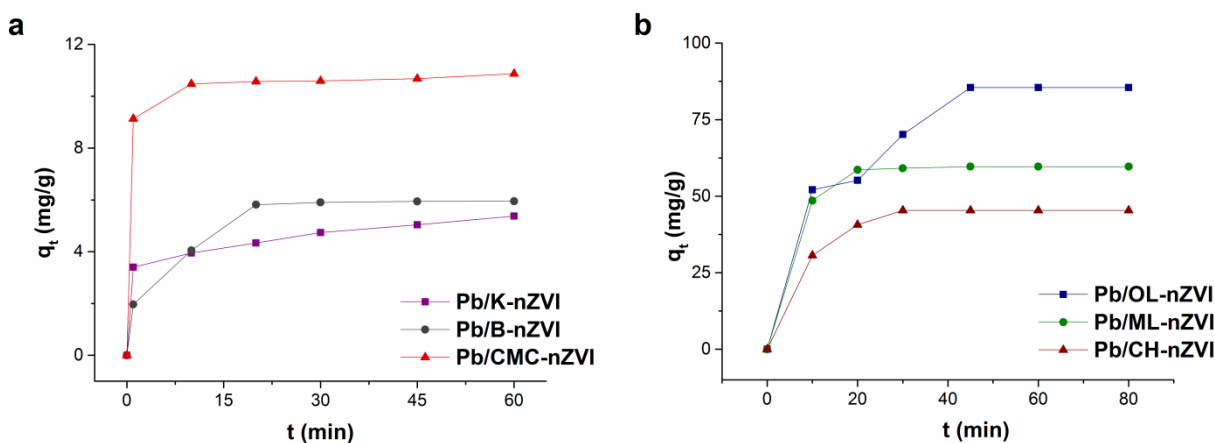
Adsorpcioni kinetički parametri	Adsorpcija Ni(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
Eksp. $q_e$ (mg/g)	1,753	1,662	3,523	30,88	57,17	47,67
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0269	0,0416	0,0281	0,0411	0,0056	0,0159
$q_e, cal1$	0,6452	1,058	0,2107	0,2235	0,0296	0,1686
$R^2$	0,996	0,968	0,974	0,959	0,866	0,928
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,02882	0,2698	0,006957	0,06112	0,00555	0,00139
$q_e, cal2$	2,222	1,717	5,230	31,12	59,56	55,55
$R^2$	<b>0,999</b>	<b>0,999</b>	<b>0,995</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,991</b>

#### 4.2.4.5. Kinetika adsorpcije Pb(II) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri prikazani na slikama 67. a i b pokazuju veoma brzu ravnotežnu reakciju u slučaju adsorpcije Pb(II) na K-nZVI, skoro već u toku prvog minuta reakcije, nakon 10 min je postignuta i ravnoteža reakcije pri adsorpciji Pb(II) na CMC-nZVI, nakon 20 min pri adsorpciji na B-nZVI i ML-nZVI, 30 min na CH-nZVI i 45 min pri adsorpciji Pb(II) na OL-nZVI.

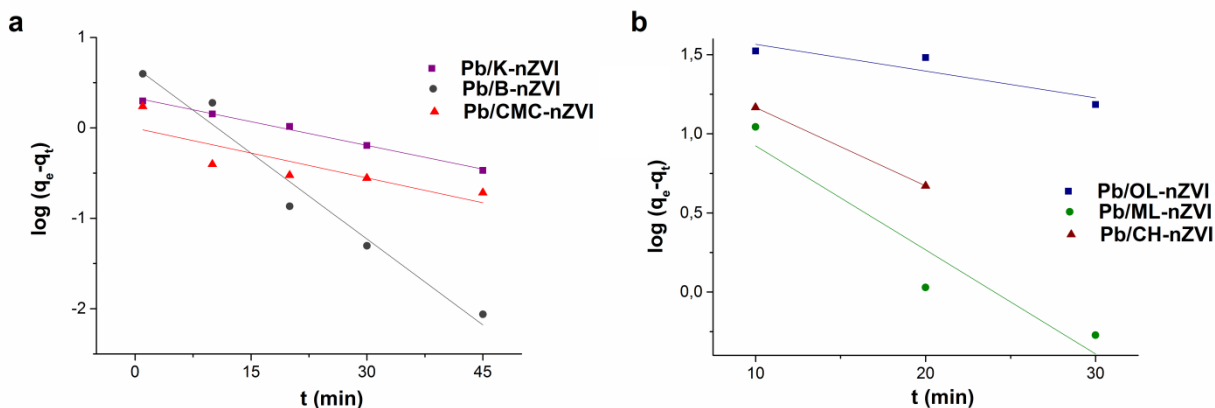
Kinetika adsorpcije Pb(II) na ispitivanim nanomaterijalima prati pseudo-drugi kinetički model, što se vidi poređenjem korelacionih faktora prikazanih u tabeli 36, a dobijenih iz krivih pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela (slike 68 i 69).

Izračunati parametri (cal) u poređenju sa eksperimentalno dobijenim (exp) parametrima imaju približne vrednosti.

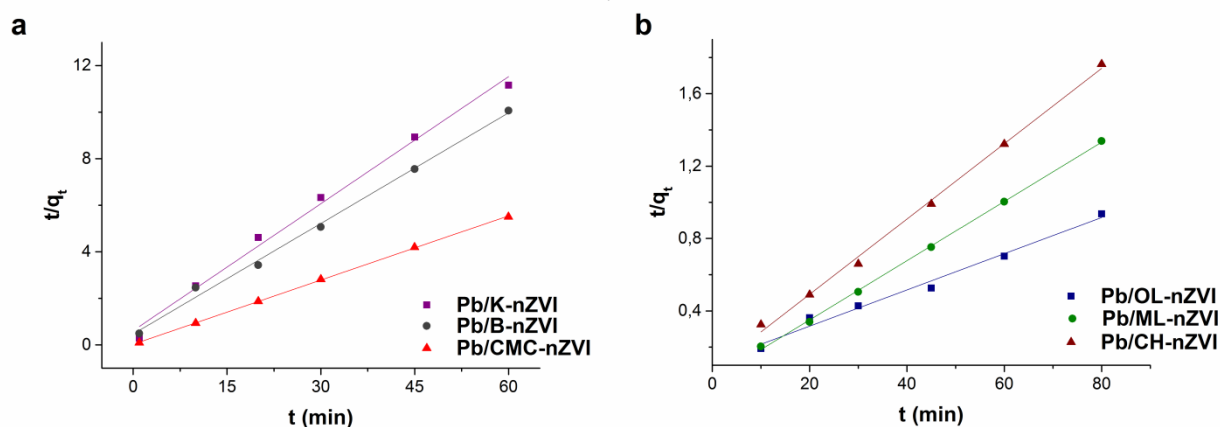


Slika 67. Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Pb(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Rezultati prikazani u brojnim studijama pokazuju bolju korelaciju pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Pb(II) na različitim adsorbensima sa eksperimentalno dobijenim podacima (Aby-Zurayk et al., 2015; Duan et al., 2015; Yari et al., 2015; Aracibia-Miranda, 2014; Ghasemi et al., 2014; Jabeen et al., 2013; Xu et al., 2012; Kul i Koyuncu, 2010; Jiang et al., 2009; Mohapatra et al., 2009; Özacar et al., 2008; Zou et al., 2006).



Slika 68. Pseudo-prvi kinetički model adsorpcije Pb(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 69. Pseudo-drugi kinetički model adsorpcije Pb(II) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

**Tabela 36.** Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju Pb(II) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri	Adsorpcija Pb(II)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
Eksp. $q_e$ (mg/g)	5,376	5,953	10,87	47,69	59,68	45,34
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0175	0,0633	0,0183	0,0169	0,0658	0,0495
$q_e, cal1$	0,4794	0,1710	3,7243	0,2392	0,1999	0,2212
$R^2$	0,998	0,984	0,851	0,917	0,954	1
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,05402	0,05265	0,1994	0,00086	0,01097	0,00557
$q_e, cal2$	5,499	6,314	10,87	100,0	61,12	48,10
$R^2$	<b>0,996</b>	<b>0,998</b>	<b>1</b>	<b>0,993</b>	<b>1</b>	<b>0,999</b>

#### 4.2.4.6. Kinetika adsorpcije As(III) na ispitivanim nanomaterijalima

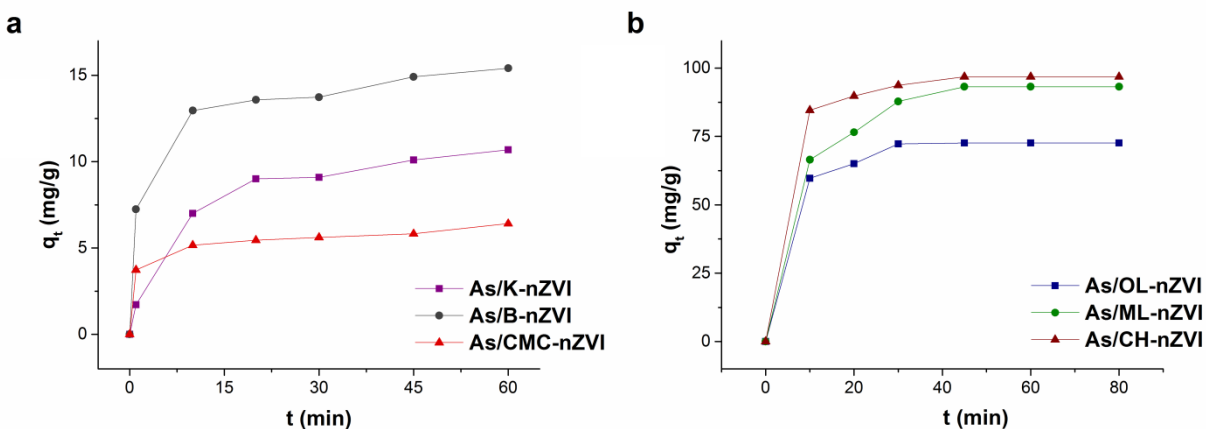
Adsorpcioni kinetički parametri As(III) na K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI, prikazani na slici 70a ukazuju da je reakciona ravnoteža postignuta već nakon 10 min u slučaju adsorpcije As(III) na B-nZVI i CMC-nZVI i u prvih 20 min na K-nZVI, nakon čega je proces adsorpcije As(III) na stabilisanim nanomaterijalima ostao približno konstantan.

Slika 72a i tabela 37 pokazuju da se kinetika adsorpcije As(III) na stabilisanim nanomaterijalima bolje opisuje pseudo-prvim kinetičkim modelom, što se vidi i poređenjem koeficijenata  $R^2$ . Izračunate vrednosti  $q_e(\text{cal})$  su približno iste  $q_e(\text{exp})$  za As(III).

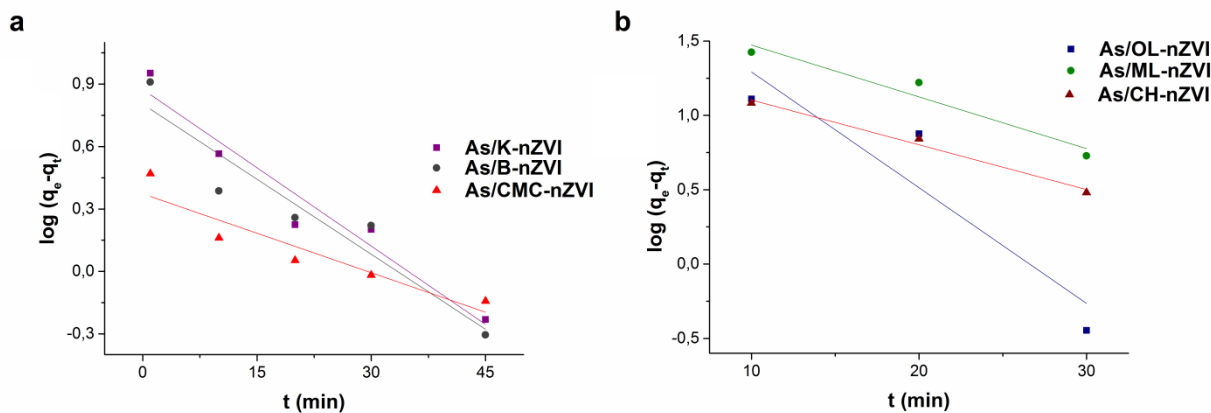
Adsorpcioni kinetički parametri As(III) na OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI su predstavljeni na slici 70b, sa koje se vidi da je ravnoteža reakcije postignuta od 10 do 45 min reakcionog vremena. Adsorpcioni proces je bio brz u prvih 30 min u slučaju adsorpcije As(III) na OL-nZVI i na CH-nZVI i u prvih 45 u slučaju adsorpcije As(III) na ML-nZVI, nakon čega je ostao skoro konstantan.

Slika 72b pokazuje zavisnost  $t/q_t$  od  $t$  za As(III) i vrednosti  $q_e$  i  $k_2$  su izračunate iz nagiba i odsečka krive (tabela 37).

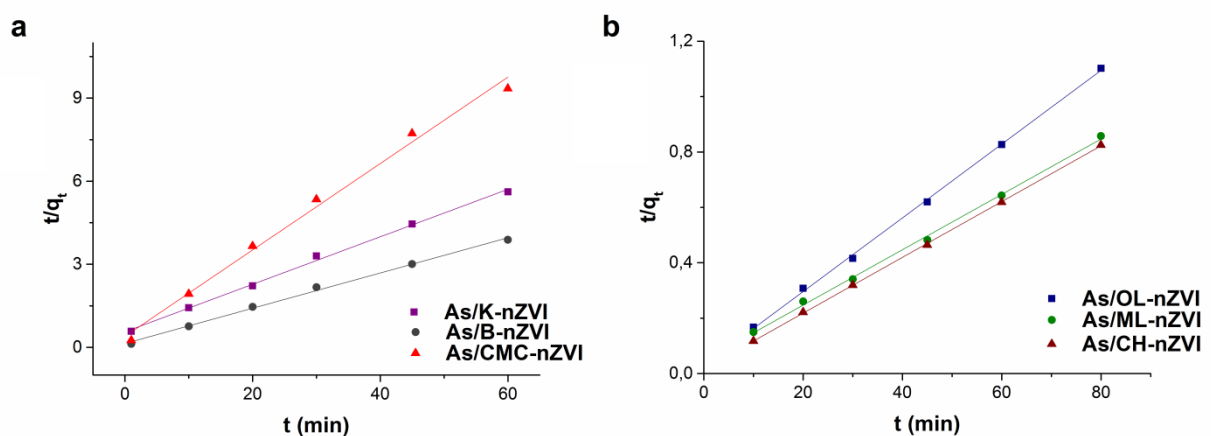
Iz izračunatih (cal) parametara (tabela 37) se može videti da se pseudo-drugi kinetički model bolje slaže sa eksperimentalno dobijenim (exp) podacima u odnosu na pseudo-prvi kinetički model (slika 71b), koeficijenti  $R^2$  su veći nego za pseudo-prvi kinetički model. Izračunate vrednosti  $q_e(\text{cal})$  su približno iste  $q_e(\text{exp})$  za As(III).



Slika 70. Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju As(III) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 71. Pseudo-prvi kinetički model adsorpcije As(III) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI



Slika 72. Pseudo-drugi kinetički model adsorpcije As(III) na: a) K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI; b) OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI

Rezultati adsorpcione kinetike ukazuju da adsorpcija As(III) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI prati pseudo-drugi kinetički model, kao i brojne studije koje su ispitivale kinetiku adsorpcije As(III) na različitim adsorbensima (Bhowmick *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014).

Postoji nekoliko radova u kojima je dokazano da adsorpcija As(III) na različitim stabilisanim nanomaterijalima prati pseudo-prvi kinetički model (Kanel *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2014).

**Tabela 37.** Adsorpcioni kinetički parametri za adsorpciju As(III) na ispitivanim nanomaterijalima

Adsorpcioni kinetički parametri	Adsorpcija As(III)					
	K-nZVI	B-nZVI	CMC-nZVI	OL-nZVI	ML-nZVI	CH-nZVI
Exp. $q_e$ (mg/g)	10,68	15,40	6,411	72,58	93,19	96,77
<b>Pseudo-prvi red</b>						
$k_1$	0,0251	0,0240	0,0135	0,0779	0,0348	0,0301
$q_e, cal1$	0,0583	0,0939	0,4871	0,3161	0,2606	0,1482
$R^2$	0,972	0,951	0,935	0,927	0,973	0,994
<b>Pseudo-drugi red</b>						
$k_2$	0,01314	0,02631	0,05992	0,00595	0,00207	0,00576
$q_e, cal2$	11,65	15,72	6,409	75,13	100,0	99,30
$R^2$	<b>0,999</b>	<b>0,999</b>	<b>0,996</b>	<b>1</b>	<b>0,999</b>	<b>1</b>

## 5. ZAKLJUČAK

Pripremljeni nanomaterijali, nano Fe(0) stabilisano kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom, kao i nano Fe(0) pripremljeno „zelenom“ sintezom iz ekstrakta lišća hrasta, duda i višnje, pokazali su se efikasnim adsorbensima za adsorpciju Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i As(III) iz vode.

Karakterizacijom pripremljenih nanomaterijala pokazano je da se tokom sinteze nano Fe(0) natrijum borhidridom i stabilizacije kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom, formiraju nano čestice Fe(0) veličine 20 do 90 nm, dok su veličine čestica nano Fe(0) sintetisanih „zelenom“ metodom iznosile 10-30 nm i okarakterisane su kao nano čestice sfernog oblika, različitih veličina bez značajane aglomeracije.

Na osnovu ispitivanja uticaja **doze nanomaterijala** na efikasnosti uklanjanja odabranih metala iz vode primenom stabilisanih i „zelenih“ nanomaterijala može se zaključiti da se povećanjem doze nanomaterijala povećava efikasnost uklanjanja. Najveće efikasnosti su postignute pri većim dozama. Prilikom primene stabilisanih nanomaterijala, koncentracije 14.00 gFe(0)/l, postignute su visoke efikasnosti uklanjanja, već pri dozama od 2 ml, dok je efikasnost uklanjanja primenom „zelenih“ nanomaterijala koncentracije 1,395 gFe(0)/l bila niža. Efikasnosti uklanjanja odabranih metala primenom doze od 2 ml nanomaterijala opadale su sledećim redom:

- K-nZVI: Pb > As > Cr > Cu > Ni > Cd
- B-nZVI: As > Cr > Pb > Cu > Ni > Cd
- CMC-nZVI: Pb > Cr > Cu > Ni > As > Cd
- OL-nZVI: Cd > Pb > Cu > As > Ni > Cr
- ML-nZVI: Cu > As > Pb > Ni > Cr > Cd
- CH-nZVI: As > Cu > Cr > Ni > Cd > Pb

Za uklanjanje Cr(VI) najefikasnije su se pokazali nZVI stabilisano bentonitom i karboksimetil celulozom sa efikasnošću uklanjanja većom od 99% pri dozi nanomaterijala od 16 ml, dok je pri istoj dozi najmanje efikasno bilo nZVI sintetisano ekstraktom hrasta sa efikasnošću uklanjanja od 65,90%.

Cd(II) je najefikasnije uklonjen primenom stabilisanih nanomaterijala pri dozi od 16 ml CMC-nZVI i efikasnost je iznosila 83,18%, dok je Cd(II) najefikasnije uklonjen primenom „zelenog“ nanomaterijala OL-nZVI i efikasnost je iznosila 71,80% pri istoj dozi.

K-nZVI je najefikasnije uklonilo bakar(II) iz vode, preko 80%, a podjednako dobra efikasnost je postignuta i primenom ostalih nanomaterijala.



Za uklanjanje nikla(II) CMC-nZVI se pokazao kao najefikasniji materijal, uklonivši 82,02% pri dozi od 16ml, B-nZVI i OL-nZVI su pokazali istu efikasnost uklanjanja Ni(II) iz vode, oko 76%, dok su se ostali materijali pokazali kao neznatno manje efikasni.

Olovo (II) je najbolje uklonjeno primenom CMC-nZVI i K-nZVI, sa efikasnošću oko 99% pri dozi od 16ml, dok je As(III) najefikasnije uklonjen primenom B-nZVI, sa efikasnošću većom od 99%.

**pH vrednost** rastvora ima značajan uticaj na adsorpciju metala, zbog sorpcije metala, površinskog naelektrisanja i hemije funkcionalnih grupa na adsorbensu. Prilikom ispitivanja uticaja pH vrednosti na uklanjanje metala iz vode primenom ispitivanih nanomaterijala, određeni su optimalni opsezi pH vrednosti pri kojima se postiže najveća adsorpcija metala na ispitivanim nanomaterijalima:

- adsorpcija Cr(VI) na stabilisanim nanomaterijalima se najefikasnije postiže u pH opsegu 7,0-8,0, dok je na nanomaterijalima sintetisanim „zelenom“ metodom pH opseg nešto veći od 4,0 do 8,0;
- optimalni opseg pH vrednosti pri kojem se Cd(II) najbolje adsorbuje na ispitivanim nanomaterijalima je od 7,0 do 10 za K-nZVI, od 7,0 do 8,0 za B-nZVI i CMC-nZVI, dok je optimalna pH vrednost za adsorpciju Cd(II) na „zelenim“ nanomaterijalima pri pH 7,0;
- maksimalna adsorpcija Cu(II) se postiže u opsegu pH vrednosti od 7,0 do 10 na stabilisanim nanomaterijalima, dok je na nanomaterijalima sintetisanim „zelenom“ metodom maksimalna adsorpcija postignuta pri pH 7,0;
- adsorpcija Ni(II) na stabilisnim nanomaterijalima je postigla maksimum pri pH opsegu od 8,0 do 10, a na „zelenom“ sintezom produkovanim nanomaterijalima pri pH 7,0 – 8,0;
- Pb(II) se najbolje adsorbovalo na K-nZVI i B-nZVI pri pH vrednostima od 7,0 do 10, dok je na CMC-nZVI adsorpcija podjednako dobra bila pri svim ispitivanim pH vrednostima (4,0 do 10). Na „zelenim“ nanomaterijalima maksimalna adsorpcija je postignuta pri pH opsegu od 7,0 do 10;
- maksimalna adsorpcija As(III) na K-nZVI i B-nZVI je postignut pri pH vrednostima od 7,0 do 10, na CMC-nZVI pri pH 7,0-8,0, dok je na „zelenim“ nanomaterijalima adsorpcija As(III) postigla podjednake vrednosti i pri nižim pH vrednostima (4,0) pa je optimalni opseg adsorpcije As(III) na OL-nZVI i ML-nZVI iznosio od 4,0 do 8,0, a na CH-nZVI od 4,0 do 10,0.

Veza između metala i ispitivanih nanomaterijala objašnjena je modelovanjem Langmuir-ove i Freunlich-ove **adsorpcione izoterme**. Poređenjem korelacionih faktora opisane adsorpcije Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i As(III) na stabilisanim i „zelenom“ sintezom produkovanim nanomaterijalima pokazale su da je:

- ⇒ Adsorpcija Cr(VI) na K-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI bolje je opisana Freundlich-ovim modelom adsorpcije i Freundlich-ovi koeficijenti  $1/n$  su iznosili manje od 1 što ukazuje na hemisorpciju, dok je adsorpcija Cr(VI) na B-nZVI i CMC-nZVI bolje opisana Langmuir-ovim modelom i separacioni faktori  $R_L$  ukazuje da je adsorpcija favorizovana. Najveći kapacitet adsorpcije Cr(VI) pokazao je CH-nZVI 904,1 mg/g prilikom adsorpcije Cr(VI) početne koncentracije od 200 mg/l.
- ⇒ Adsorpcija Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima opisana Freundlich-ovim adsorpcionim modelom i Freundlich-ovi koeficijenti  $1/n$  su manji od 1 što ukazuje na hemisorpciju i favorizovanu adsorpciju na ispitivanim nanomaterijalima. CH-nZVI je pokazao najveći adsorpcioni kapacitet za adsorpciju Cd(II) tokom eksperimenta, od 802,9 mgCd(II)/g prilikom ispitivane početne koncentracije Cd(II) od 250 mg/l.
- ⇒ Langmuir-ov model adsorpcije najbolje opisao adsorpciju jona bakra na K-nZVI i OL-nZVI pri čemu je Langmuir-ov  $R_L$  separacioni koeficijent bio manji od jedan što ukazuje na favorizovanu adsorpciju, dok je Freundlich-ov model izoterme najbolje opisao adsorpciju Cu(II) na B-nZVI, CMC-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI i eksponenti  $1/n$  su ukazali na favorizovanu adsorpciju jer im je vrednost manja od jedan. Prilikom eksperimenta najveći adsorpcioni kapacitet je pokazao CH-nZVI pri adsorpciji 250 mg/l Cu(II) i iznosio je 1504 mg/g, ali prilikom eksperimenta nije postignut maksimalni teorijski adsorpcioni kapacitet od 2256 mgCu/gCH-nZVI.
- ⇒ Adsorpcija Ni(II) na CMC-nZVI najbolje opisana Langmuir-ovim modelom izoterme i Langmuir-ov  $R_L$  separacioni koeficijent je manji od jedan što ukazuje na favorizovanu adsorpciju. Dok su adsorpcije Ni(II) na K-nZVI, B-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI najbolje opisane Freundlich-ovim modelom izoterme. Eksponenti  $1/n$  imaju vrednost manju od jedan, pa se adsorpcija smatra favorizovanom i ukazuje na hemisorpciju. Maksimalni eksperimentalni adsorpcioni kapacitet za adsorpciju Ni(II) iz vode polazio je OL-nZVI i iznosio je 777,3 mg/g pri ispitivanju adsorpcije Ni(II) od 250 mg/l.
- ⇒ Adsorpcija Pb(II) na svim ispitivanim nanomaterijalima bolje opisana Freundlich-ovim modelom izoterme. Eksponenti  $1/n$  imaju vrednost manju od jedan, pa se adsorpcija smatra favorizovanom i ukazuje na hemisorpciju, a maksimalni adsorpcioni kapacitet za adsorpciju Pb(II) pokazao je OL-nZVI za početnu koncentraciju Pb(II) od 250 mg/l i iznosio je 1175 mg/g.
- ⇒ Poređenjem korelacioni koeficijenata utvrđeno da se adsorpcija As(III) na svim ispitivanim nanomaterijalima bolje opisuje Freundlich-ovim modelom nego Langmuir-ovim. Vrednosti  $1/n$  su niže od 1 što znači da je adsorpcija favorizovana. Maksimalni eksperimentalni adsorpcioni kapacitet za

adsorpciju As(III) je iznosio 1329 mg/g prilikom adsorpcije 250 mg/l As(III) na ML-nZVI.

Veće adsorpcione kapacitete prilikom adsorpcije svih ispitivanih metala pokazali su nanomaterijali produkovani „zelenom“ sintezom u odnosu na stabilisane nanomaterijale, što je povezano sa veličinom čestica, tj. manje nanočestice nanomaterijala produkovanih „zelenom“ sintezom imaju veću specifičnu površinu i samim tim mogu ponuditi više reaktivnih mesta, veću reaktivnost i bolju disperziju.

**Ispitivanje kinetike adsorpcije** Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i As(III) na ispitivanim stabilisanim i „zelenom“ sintezom produkovanim nanomaterijalima pokazalo je veoma brzu reakciju adsorpcije metala na ispitivanim nanomaterijalima i bolje slaganje eksperimentalno dobijenih podataka sa pseudo-drugim kinetičkim modelom.

- Adsorpcioni kinetički parametri Cr(VI) pokazuju da je vreme ravnoteže brzo postignuto, već nakon 10 min i u slučaju adsorpcije Cr(VI) na CMC-nZVI i „zelenom“ sintezom produkovanim nanomaterijalima, nakon čega je adsorpcija ostala skoro konstantna, dok je adsorbovana količina Cr(VI) na K-nZVI i B-nZVI polako rasla do 45 min.
- Adsorpcija Cd(II) na ispitivanim nanomaterijalima je postigla ravnotežu nakon 45 min u slučaju adsorpcije Cd(II) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI i ML-nZVI, dok je u slučaju ispitivanih OL-nZVI i CH-nZVI ravnoteža postignuta već u prvih 10 min nakon čega je adsorpcija ostala približno konstantna.
- Ravnoteža reakcije prilikom adsorpcije Cd(II) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI i ML-nZVI postignuta je nakon 45 min, dok je u slučaju ispitivanih OL-nZVI i CH-nZVI ravnoteža postignuta već u prvih 10 min.
- Adsorpcija Cu(II) na K-nZVI, B-nZVI, CMC-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI i CH-nZVI postigla je ravnotežu već posle 1 min, na B-nZVI i OL-nZVI i ML-nZVI ravnoteža je postignuta nakon 10 min reakcije, dok je pri adsorpciji Cu(II) na CH-nZVI postignuta nakon 45 min.
- Adsorpcioni kinetički parametri Ni(II) na K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI ukazuju da je reakciona ravnoteža postignuta već nakon 1 min u slučaju adsorpcije Ni(II) na B-nZVI, 30 min na K-nZVI i 45 min na CMC-nZVI, nakon čega je proces adsorpcije Ni(II) na stabilisanim nanomaterijalima ostao približno konstantan. Kinetička ravnoteža kod adsorpcije Ni(II) na OL-nZVI postignuta je u prvih 10 min, na ML-nZVI je postignuta nakon 45 min, dok je na CH-nZVI postignuta posle 60 min.
- Veoma brza ravnotežna reakcija je primećena u slučaju adsorpcije Pb(II) na K-nZVI, u toku prvog minuta reakcije, nakon 10 min je postignuta i ravnoteža reakcije pri adsorpciji Pb(II) na CMC-nZVI, nakon 20 min pri adsorpciji na B-nZVI i ML-nZVI, 30 min na CH-nZVI i 45 min pri adsorpciji Pb(II) na OL-nZVI.

→ Adsorpcioni kinetički parametri As(III) na K-nZVI, B-nZVI i CMC-nZVI ukazuju da je prilikom adsorpcije na stabilisanim nanomaterijalima reakciona ravnoteža postignuta već nakon 10 min u slučaju ispitivanih B-nZVI i CMC-nZVI i u prvih 20 min na K-nZVI, dok je adsorpcioni proces bio neznatno sporiji na nanomaterijalima sintetisanim „zelenom“ metodom i postigao ravnotežu u prvih 30 min prilikom adsorpcije As(III) na OL-nZVI i na CH-nZVI, i u prvih 45 u slučaju adsorpcije As(III) na ML-nZVI, nakon čega je ostao skoro konstantan.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da se efikasna adsorpcija većih koncentracija Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i As(III) iz vode može postići primenom manjih doza nanomaterijala, u odnosu na primenjene u dosadašnjim istraživanjima, za veoma kratko vreme reakcije, bez korekcije pH vrednosti prirodnih ili otpadnih voda, pri čemu ispitivani nanomaterijali predstavljaju adsorbense niske cene, naročito „zeleni“ nanomaterijali, koji uz to predstavljaju i ekološke materijale. Prednost primene nano Fe(0) sintetisanog „zelenom“ metodom iz lišća drveća se ogleda i u lakoj dostupnosti materijala za sintezu nano Fe(0) kao i niskoj ceni korišćenog Fe(III) rastvora iz  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , koja je mnogo niža u poređenju sa hemikalijama (natrijum borhidrid) koje se koriste pri konvencionalnoj metodi sinteze.

U cilju primene ispitivanih nanomaterijala u tretmanu podzemnih i otpadnih voda neophodno je sprovesti dalja istraživanja na realnim uzorcima podzemne ili otpadne vode, a s obzirom na nedovoljnu istraženost u oblasti odlaganja i regeneracije upotrebljenih nanomaterijala, naročito prilikom upotrebe nanomaterijala sintetisanih „zelenom“ metodom, neophodno je sprovesti nova istraživanja i u ovoj oblasti.

## 6. LITERATURA

1. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. i Mentasti, E. (2008) Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science* 38, 277-236.
2. Abu-Zurayk, R.A.; Bakain, R.Z.A., Hamadneh, I., Al-Dujaili, A.H. (2015) Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified diatomaceous earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamic modeling studies. *International Journal of Mineral Processing* 140, 79-87.
3. Akpor, O.B., Muchie, M. (2010) Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and applications. *International Journal of the Physical Sciences* 5(12), 1807-1817.
4. Al-Anber, Z.A., Matouq, M.A.D. (2009) Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials* 151, 194-201.
5. Alemayehu, E., Lennartz, B. (2009) Virgin volcanic rocks: Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of cadmium from water. *Journal of Hazardous Materials* 169, 395-401.
6. Alimohammadi, N., Shadizadeh, S.R., Kazeminezhad, I. (2013) Removal of cadmium from drilling fluid using nano-adsorbent. *Fuel* 111, 505-509.
7. Altenora, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J., Gaspard, S. (2009) Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials* 165, 1029-1039.
8. Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., García, A., Romero, A.H., Rubio, M.A., Altbir, D. (2014) Lead removal by nano-scale zero valent iron: Surface analysis and pH effect. *Materials Research Bulletin* 59, 341-348.
9. Arnold, W.A., Roberts, A.L. (2000) Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. *Environmental Science & Technology* 34(9), 1794-1805.
10. Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M.A., Chanéac, C., Waite, D.T., Masion, A., Woicik, J.C., Wiesner, M.R., Bottero, J.Y. (2008) Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environmental Science and Technology* 42, 6730-6735.
11. Azizian, S. (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 47-52.
12. Bakhtiari, N., Azizian, S. (2015) Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Molecular Liquids* 206, 114-118.

13. Bandosz, T.J. (urednik) (2006) *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Elsevier, UK.
14. Baltazar, S.E., García, A., Romero, A.H., Rubio, M.A., Arancibia-Miranda, N., Altbir, D. (2014) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Environmental Technology* 35, 2365–2372.
15. Belhachemi, M., Addoun, F. (2011) Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. *Applied Water Science* 1, 111-117.
16. Berge, N.D., Ramsburg, C.A. (2009) Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles. *Environmental Science and Technology* 43(13), 5060-5066.
17. Biggar, J.W., Cheung, M.W. (1973) Adsorption of picloram (4-amino- 3,5,6-trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse soils—thermodynamic approach to adsorption mechanism, *Soil Science Society of America Journal* 37, 863–868.
18. Bhattacharyya, K.G., i Gupta, S.S. (2008) Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 140, 114-131.
19. Bhowmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P., Van Rentergham, W., Van der Berge, S., Romon-Ross, G., Chatterjee, D., Iglesias, M. (2014) Montmorillonite-supported nanoscale zero-valen iron removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism, *Chemal Engineering Journal* 243, 14-23.
20. Boccardo, G., Marchisio, D.L., Sethi, R. (2014) Microscale simulation of particle deposition in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 417, 227-237.
21. Boparai, H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M. (2011) Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto zerovalent iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 186, 458-465.
22. Boxall, A.B.A., Chaudhry, Q., Sinclair, C., Jones, A., Aitken, R., Jefferson, B. Watts, C. (2007) *Current and future predicted environmental exposure to engineered nanoparticles*. Central Science Laboratory, Sand Hutton, York, UK. [http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?Document=CB01098\\_6270\\_FRP.pdf](http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?Document=CB01098_6270_FRP.pdf).
23. Brar, S.K., Verma, M., Tyagy, R.D., Surampalli, R.Y. (2010) Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. *Waste Management* 30, 504-520.
24. Bulut, E., Ozacar M., Sengil, I.A. (2008) Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 234-246.
25. Bulut, Y., Aydin, H. (2006) A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194, 259-267.
26. Calleja, M.C., Persoone, G., Geladi, P. (1994) Comparative acute toxicity of the first 50 multicentre evaluation of in vitro cytotoxicity chemicals to aquatic non-vertebrates. *Archieves of Environtal Contamation and Toxicology* 26, 69–78.



27. Calvet, R. (1989) Adsorption of organic-chemicals in soils, *Environ. Health Persp.* 83 145–177.
28. Cao, J., Zhang, W.X. (2006) Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials* B132, 213–219.
29. Carma, R.S. (2012) Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications. *Current Opinion in Chemical Engineering* 1, 123–128
30. Carucci, A., Manconi, I., Manigas, L. (2007) Use of membrane bioreactors for the bioremediation of chlorinated compounds polluted groundwater. *Water Science and Technology* 55, 209-216.
31. Celebi, O., Uzum, C., Shahwan, T., Erten, H.N. (2007) A radio tracer study of the adsorption behavior of aqueous  $Ba^{2+}$  ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 148, 761–767.
32. Ciprian, M. C., Raychoudhury, T., Ghoshal, S., Mooresa, A., (2011). Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 390, 95– 104.
33. Chand, P., Shil, A.K., Sharma, M., Pakade, Y.B. (2014) Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. *International Biodeterioration & Biodegradation* 90, 8-16.
34. Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J.W., Hwang, I.C., Kim, K.S. (2010) Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano* 4(7), 3979-3986.
35. Chang, D., Chen, T., Liu, H., Xi, Y., Qing, C., Xie, Q., Frost, R.A. (2014) A new approach to prepare ZVI and its application in removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 244, 264-272.
36. Chang, M., Kang, H. (2009) Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Environmental Science and Health* 44, 576–582.
37. Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J. (2006) Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 302, 408–416.
38. Choe, S., Lee, S.H., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J. (2001) Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe<sup>0</sup>. *Chemosphere* 42, 367–372.
39. Choi, C.-J., Dong, X.-L., Kim, B.-K. (2001) Microstructure and Magnetic Properties of Fe Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation. *Materials Transactions* 42(10), 2046-2049.



40. Choi, H., Agarwal, S., Al-Abed, S.R. (2008) Adsorption and Simultaneous Dechlorination of PCBs on GAC/Fe/Pd: Mechanistic Aspects and Reactive Capping Barrier Concept. *Environmental Science & Technology* 43(2), 488-493.
41. Chowdhury, S.R., Yanful, E.K. (2013) Kinetics of cadmium(II) uptake by mixed maghemite-magnetite nanoparticles. *Journal of Environmental Management* 129, 642-651.
42. Christian, P., Kammer, F., Baalousha, M., Hofmann, T. (2008) Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 17(5), 326-343.
43. Chrysochoou M, Johnston CP, Dahal G. (2012) A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 201, 33-42.
44. Chun, C.L., Baer, D.R., Matson, D.W., Amonette, J.E., Penn, R.L. (2010) Characterization and Reactivity of Iron Nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. *Environmental Science & Technology* 44(13), 5079-5085.
45. Coisson, M., Celegato, F., Vecchia, E.D., Sethi, R., Tiberto, P., Vinai, F. (2009) Temperature dependence of magnetic properties in Fe/Fe-O nanoparticles dispersed in water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321(14), 2276-2278.
46. Coles, C.A., Yong, R.N. (2006) Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology* 85 19-25.
47. Crane, R.A., Scott, T.B. (2012) Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* 211-212, 112-125.
48. Crimi, M.L., Siegrist, R.L. (2003) Geochemical effects on metals following permanganate oxidation of DNAPLs. *Ground Water* 41, 458-469.
49. Dalla Vecchia, E., Coisson, M., Appino, C., Vinai, F., Sethi, R. (2009a) Magnetic Characterization and Interaction Modeling of Zerovalent Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Aquifers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9(5), 3210-3218.
50. Dalla Vecchia, E., Luna, M., Sethi, R. (2009b) Transport in Porous Media of Highly Concentrated Iron Micro- and Nanoparticles in the Presence of Xanthan Gum. *Environmental Science & Technology* 43(23), 8942-8947.
51. Dalmacija B. (urednik) (2010) *Osnovi upravljanja otpadnim vodama*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
52. Dalmacija B. (urednik) (2012) *Parametri kvaliteta vode i sedimenta i tumačenje standard (imisioni standardi)*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.

53. Dalmacija, B. i Agbaba J. (urednici) (2008) *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi*, Prirodno – matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
54. Dalmacija B., Krčmar, D., Agbaba, J., Dalmacija, M., Božović, Lj., Rončević, S., Tričković, J., Pešić, V., Barši, A., Maletić, S., Watson, M.A., Ivančev-Tumbas, I., Bečelić, M., Tubić, A., Ugarčina, S., Molnar, J., Kragulj, M., Poguberović, S. (2008) Projekat: *Monitoring arsena u vodi bunara za vodosnabdevanje stanovništva na području južnog Banata*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
55. Demirbas, E., Dizge, N., Sulak, M.T., Kobya, M. (2009) Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 148, 480-487.
56. Despić, A. (2003) *Osnove elektrohemije 2000*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd
57. DeVor, R., Geiger, C.L., Clausen, C.A., Quinn, J., Milum, K.M. (2006) Emulsified nanoscale iron particles for environmental remediation of heavy metals. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* S 231, -.
58. Dong, H., Lo, I.M.C. (2013) Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron. *Water Research* 47(1), 419-427.
59. Donghe, P., Lim, S.R., Yun, Y.S., Park, J.M. (2008) Development of a new Cr(VI) biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresource Technology* 99, 8810-8818.
60. Duan, S., Tang, R., Xue, Z., Zhang, X., Zhao, Y., Zhang, W., Zhang, J., Wang, B., Zeng, S., Sun, D. (2015) Effective removal of Pb(II) using magnetic  $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$  micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 469, 211-223.
61. Efecan, N., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Lieberwirth, I. (2009) Characterization of the uptake of aqueous  $\text{Ni}^{2+}$  ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI). *Desalination* 249, 1048-1054.
62. Elliott, D.W., Zhang, W.X. (2001) Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science & Technology* 35, 4922–4926.
63. European Union (EU) (2006) Stockholm convention on persistent organic pollutants. Off. J. Eur. Union L209, 3–29.
64. Feng, N., Guo, X., Liang, S. (2009) Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1286-1292.
65. Freyria, F.S., Bonelli, B., Sethi, R., Armandi, M., Belluso, E., Garrone, E. (2011) Reactions of acid orange 7 with iron nanoparticles in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry C* 115(49), 24143-24152.
66. Friis, A.K., Heron, G., Albrechtsen, H.J., Udell, K.S., Bjerg, P.L. (2006) Anaerobic dechlorination and redox activities after full-scale electrical resistance heating (ERH) of a TCE-contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 88, 219–234.

67. Fu, F., Ma, J., Xie, L., Tang, B., Han, W., Lin, S., (2013) Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Management* 128, 822-827.
68. Gazeau, F., Shilov, V., Bacri, J.C., Dubois, E., Gendron, F., Perzynski, R., Raikher, Y.L., Stepanov, V.I. (1999) Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofluctuational effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 202(2), 535-546.
69. Geological Survey of Japan (2005) *Atlas of Eh-pH Diagrams e Intercomparison of Thermodynamic Databases*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Open File Report No.419.
70. Gerlach, R., Cunningham, A.B., Caccavo, F. (2000) Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of carbon tetrachloride by iron metal. *Environmental Science & Technology* 34, 2461–2464.
71. Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., Khosravi-fard, Y. (2014) Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2193-2199.
72. Giasuddin, A.B.M., Kanel, S.R., Choi, H. (2007) Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environmental Science & Technology* 41, 2022–2027.
73. Grieger, K.D., Fjordoge, A., Hartmann, N.B., Eriksson, E., Bjerg, P.L., Baun, A. (2010) Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for *in situ* remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 165-183.
74. Hameed, B.H., Ahmad, A.A. (2009) Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 870–875.
75. Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A. (2007) Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments* 75, 143-149.
76. Hassellöv, M., Readman, J.W., Ranville, J.F., Tiede, K. (2008) Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* 17, 344–361.
77. Hashim, M.A., Mukopadhyay, S., Sahu, J.N., Sengupta, B. (2011) Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management* 92, 2355-2388.
78. He, F., Zhao, D. (2005) Preparation and characterization of a new class of starchstabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science & Technology* 39, 3314–3320.

79. He, F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C.B. (2007) Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 29-34.
80. Hendren, C.O., Lowry, M., Grieger, K.D., Money, E.S., Johnston, J.M., Wiesner, M.R., Beaulieu, S.M. (2013) Modeling approaches for characterizing and evaluating environmental exposure to engineered nanomaterials in support of risk-based decision making. *Environmental Science & Technology* 47 (3), 1190-1205.
81. Henn, K.W., Waddill, D.W. (2006) Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation - a case study. *Remediation* 16, 57-77.
82. Heron, G., Parker, K., Galligan, J., Holmes, T.C. (2009) Thermal treatment of eight cvoc source zones to near nondetect concentrations. *Ground Water Monitoring and Remediation* 29, 56-65.
83. Ho, Y.S. (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics* 59, 171-177.
84. Ho, Y.S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials* 136, 681-689.
85. Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G. (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air and Soil Pollution* 141, 1-33.
86. Hoa, Y., Ofomaja, A.E. (2006) Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials* B129, 137-142.
87. Hoag GE, Collins JB, Holcomb JL, Hoag JR, Nadagouda MN, Varma RS. (2009) Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry* 19, 8671-7.
88. Horzum, N., Demir, M.M., Nairat, M., Shahwan, T. (2013) Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic. *RSC Advances* 3, 7828-7837.
89. Hosseini, S.M., Ataie-Ashtiani, B., Kholghi, M. (2011) Bench-scaled nano-Fe<sup>0</sup> permeable reactive barrier for nitrate removal. *Ground Water Monitoring and Remediation* 31(4), 82-94.
90. Hosseini, S.M., Tosco, T. (2013) Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. *Water Research* 47 (1), 326-338.
91. Hotze, E.M., Phenrat, T. and Lowry, G.V. (2010) Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment, *Journal of Environmental Quality*, 39, 1909-1924

92. Hrapovic, L., Sleep, B.E., Major, D.J., Hood, E.D. (2005) Laboratory study of treatment of trichloroethene by chemical oxidation followed by bioremediation. *Environmental Science & Technology* 39, 2888–2897.
93. Hu, C.Y., Lo, S.L., Liou, Y.H., Hsu, Y.W., Shih, K., Lin, C.J. (2010) Hexavalent chromium removal from near natural water by copper-iron bimetallic particles. *Water Research* 44, 3101–3108.
94. Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. (2012) Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* 211-212, 317-331.
95. Huang, L., Weng, W., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2014a) Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. *Spectromichimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 130, 295-301.
96. Huang, L., Zhou, S., Jin, F., Huang, J., Bao, N. (2014b) Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 447, 59-66.
97. Hydutsky, B.W., Mack, E.J., Beckerman, B.B., Skluzacek, J.M., Mallouk, T.E. (2007) Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures. *Environmental Science & Technology* 41(18).
98. Ihsanullah, Al-Khalidi, F.A., Abusharkh, B., Khaled, M., Atieh, M.A., Nasser, M.A., Iaoui, T., Saleh, T.A., Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K. (2015) Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acidmodified carbon based adsorbents. *Journal of Molecular Liquids* 204, 255-263.
99. Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. (urednici) (2006) *Adsorption, ion exchange and catalysis*, Elsevier.
100. ISO. International Organization for Standardization, ISO 14502-1 (2005) *Determination of substances characteristics of green and black tea — part 1: content of total polyphenols in tea — colorimetric method using Folin–Ciocalteu reagent*. p. 14.
101. Jabeen, H.m Kemp, K.C., Chandra, V. (2013) Synthesis of nano zerovalent iron nanoparticles –Graphene composite for the treatment of lead contaminated water. *Journal of Environmental Management* 130, 429-435.
102. Jamei, M.R., Khosravi, M.R., Anvaripour, B. (2014) A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles. *Ultrasonics Sonochemistry* 21(1), 226-233.
103. Jarup L. (2003) Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68, 167-182.
104. Jegadeesan, G., Mondal, K., Lalvani, S.B. (2005) Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles. *Environmental Progress* 24(3), 289-296.
105. Jiang, M.Q., Jin, X.Y., Lu, X.Q., Chen, Z.L. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252, 33-39.



106. Jiang, M.Q., Wang, Q.P., Jin, X.Y., Chen, Z.L. (2009) Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 170, 332-339.
107. Johnson, R.L., Johnson, G.O.B., Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G. (2009) Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron. *Environmental Science & Technology* 43(14), 5455- 5460.
108. Kadu, B.S., Chikate, R.C. (2013) nZVI based nanocomposites: Role of noble metal and clay support on chemisorptive removal of Cr(VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(3), 320- 327.
109. Kalaiarasi, R., Jayalakshmi, N., Venkatachalam, P. (2010) Phytosynthesis of nanoparticles and its applications. *Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology* 11, 1-16
110. Kanel, S.R., Choi, H. (2007) Transport characteristics of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media. *Water Science and Technology* 55, 157-162.
111. Kanel, S.R., Goswami, R.R., Clement, T.P., Barnett, M.O., Zhao, D. (2008) Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Environmental Science & Technology* 42(3), 896-900.
112. Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H. (2005) Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* 39, 1291-1298.
113. Kanel, S.R., Greneche, J-M., Choi, H. (2006) Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science and Technology* 40, 2045-2050
114. Kanel, S.R., Nepal, D., Manning, B., Choi, H. (2007) Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research* 9(5), 725-735.
115. Karabelli, D., Ünal, S., Shahwan, T., Eroğlu, A. E. (2011) Preparation and characterization of alumina-supported iron nanoparticles and its application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> ions. *Chemical Engineering Journal* 168, 979-984.
116. Karabelli, D., Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Scott, T.B., Hallam, K.R., Lieberwirth, I. (2008) Batch Removal of Aqueous Cu<sup>2+</sup>Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 4758-4764
117. Karlsson, M.N.A., Deppert, K., Wacaser, B.A., Karlsson, L.S., Malm, J.O. (2005) Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 80(7), 1579-1583.
118. Karn, B., Kuiken, T., Otto, M. (2009) Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Environmental Health Perspectives* 117 (12), 1823-1831.

119. Kaur C, Kapoor HC. (2001) Antioxidants in fruits and vegetables — the millennium's health. *International Journal of Food Science & Technology* 36, 703–25.
120. Keenan, C.R., Goth-Goldstein, R., Lucas, D., Sedlak, D.L. (2009) Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells. *Environmental Science & Technology* 43, 4555–4560.
121. Kharissova O.V., Rasika Dias H.V., Kharisov B.I., Pérez, B.O., Jiménez Pérez V.M. (2013) The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology* 31, 240-248.
122. Khara, D.G, Fjoordbøge A., Hartmann, N.B., Eriksson, EE., Bjerg, P.L., Baun, A. (2010) Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 165-183
123. Kim, H.J., Phenrat, T., Tilton, R.D., Lowry, G.V. (2009) Fe<sub>0</sub> nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers. *Environmental Science & Technology* 43, 3824–3830.
124. Kim, S.A., Kamala-Kannan, S., Lee, K.J., Park, Y.J., Shea, P.J., Lee, W.H., Kim, H.M., Oh, B.T. (2013) Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chem. Engineering Journal* 217, 54-60.
125. Kim, T.S., Sun, W., Choi, C.J., Lee, B.T. (2003) Microstructure of Fe nanoparticles fabricated by chemical vapor condensation. *Reviews on Advanced Materials Science* 5(5), 481-486.
126. Kirschling, T.L., Golas, P.L., Unrine, J.M., Matyjaszewski, K., Gregory, K.B., Lowry, G.V., Tilton, R.D. (2011) Microbial bioavailability of covalently bound polymer coatings on model engineered nanomaterials. *Environmental Science & Technology* 45(12), 5253-5259.
127. Kirschling, T., Gregory, K., Minkley, N., Lowry, G., Tilton, R. (2010) Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations. *Environmental Science & Technology* 44, 3474–3480.
128. Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R. (2008) Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 1825–1851.
129. Ko, C.-H., Elimelech, M. (2000) The shadow effect in colloid transport and deposition dynamics in granular porous media: measurements and mechanisms. *Environmental Science & Technology* 34, 3681-3689.
130. Kocur, C.M., O'Carroll, D.M., Sleep, B.E. (2013) Impact of nZVI stability on mobility in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 145, 17-25.
131. Komy, Z.R., Shaker, A.M., Heggy, S.E.M., El-Sayed, M.E.A. (2014) Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. *Chemosphere* 99, 117-124.



132. Kosmulski, M. (2009) pH dependent surface charge and point of zero charge. IV. Update and new approach, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337,439-448.
133. Kosmulski, M. (2014) pH dependent surface charge and point of zero charge. VI. Update, *Journal of Colloid and Interface Science*, 426,209-212.
134. Krol, M.M., Oleniuk, A.J., Kocur, C.M., Sleep, B.E., Bennett, P., Xiong, Z., O'Carroll, D.M. (2013) A field-validated model for in situ transport of polymer-stabilized nZVI and implications for subsurface injection. *Environmental Science & Technology* 47(13), 7332-7340.
135. Kuhn, L.T, Bojesen, A., Timmermann, L., Nielsen, M.M., Morup, S. (2002) Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, 13551-67.
136. Kul, A.R., Koyuncu, H. (2010) Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials* 179, 332-339.
137. Kumar, P.S., Ramalingam, S., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S. (2011) Adsorption behavior of nickel(II) onto cashewnut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal* 167, 122-131.
138. Kyzas, G.Z., Terzopoulou, Z., Nikolaidis, V., Alexopoulou, E., Bikiaris, D.N. (2015) Low-cost hemp biomaterials for nickel ions removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids* 209, 209-218.
139. Latif, B. (2006) *Nanotechnology for site remediation: fate and transport of nanoparticles in soil land water systems*. US Environmental Protection Agency, Washington D.C. [http://www.clu-in.org/download/studentpapers/B\\_Latif\\_Nanotechnology.pdf](http://www.clu-in.org/download/studentpapers/B_Latif_Nanotechnology.pdf).
140. Laumann, S., Micić, V., Lowry, G.V., Hofmann, T. (2013) Carbonate minerals in porous media decrease mobility of polyacrylic acid modified zero-valent iron nanoparticles used for groundwater remediation. *Environmental Pollution* 179(0), 53-60.
141. Lee, C., Kim, J.Y., Lee, W.I., Nelson, K.L., Yoon, J., Sedlak, D.L. (2008) Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on escherichia coli. *Environmental Science & Technology* 42, 4927-4933.
142. Li, S., Wang, W., Liu, Y., Zhang, W.-x. (2014) Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the treatment of smelting wastewater: A pilot-scale demonstration. *Chemical Engineering Journal* 254, 115-123.
143. Li, Y., Li, J., Zhang, Y. (2012) Mechanism insights into enhanced Cr(VI) removal using nanoscale zero valent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* 227-228, 211-218.

144. Li, X.Q., Cao, J.S., Zhang, W.X. (2008) Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): a study with high-resolution X-ray photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *Industrial Engineering and Chemistry Research* 47,2131–2139.
145. Li, X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X., (2006) Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State & Materials Science* 31, 111–22.
146. Li, T., Farrell, J. (2000) Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes. *Environmental Science & Technology* 34(1), 173-179.
147. Li, X.Q., Zhang, W.X. (2006) Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir* 22, 4638–4642.
148. Li, X.Q., Zhang, W.X. (2007) Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles – a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry C* 111, 6939–6946.
149. Li, Z., Greden, K., Alvarez, P., Gregory, K., Lowry, G. (2010) Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zero-valent iron (nZVI) to E. coli. *Environmental Science & Technology* 44, 3462–3467.
150. Lien, H.L., Jhuo, Y.S., Chen, L.H. (2007) Effect of heavy metals on dechlorination of carbon tetrachloride by iron nanoparticles. *Environmental Engeneering Science* 24, 21–30.
151. Lien, H.L., Zhang, W.X. (1999) Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles. *Journal of Environmental Engineering* 125, 1042–1047.
152. Lien, H.L., Zhang, W.X. (2001) Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids and Surfaces* 191, 97–105.
153. Lin, D., Tin, X., Wu, F., and Xing, B. (2010) Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment, *Journal Environmental Quality*, 39,1896–1908
154. Liu, Y.Q., Choi, H., Dionysiou, D., Lowry, G.V. (2005) Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron. *Chemistry of Materials* 17(21), 5315-5322.
155. Liu, Y., Lowry, G.V. (2006) Effect of particle age (Fe<sub>0</sub> content) and solution pH on NZVI reactivity: H<sub>2</sub> evolution and TCE dechlorination. *Environmental Science & Technology* 40(19), 6085-6090.
156. Liu, T., Zhao, L., Sun, D., Tan, X. (2010) Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 184, 724-730.
157. Lopéz-Télles, G., Barrera-Díaz, C.E., Balderas-Hernández, P., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. (2011). Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith. *Chemical Engineering Journal* 173, 480-485.

158. Lowry, G.V., Casman, E.A. (2009) *Nanomaterial transport, transformation, and fate in the environment: a risk-based perspective on research needs*. U: Linkov, I., Steevens, J. (urednici) *Nanomaterials: Risks and Benefits*. Springer, Dordrecht, pp. 125–137.
159. Lowry, G.V., Johnson, K.M. (2004) Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/ methanol solution. *Environmental Science & Technology* 38, 5208–5216.
160. Lv, X., Xue, X., Jiang, G., Wu, D., Sheng, T., Zhoi, H., Xu, X. (2014) Nanoscale zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/grapheme for chromium (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 417, 51–59.
161. Macé, C., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R., Zhang, W. (2006) Nanotechnology and groundwater remediation: a step forward in technology understanding. *Remediation* 16, 23–33.
162. Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos C. (2013) Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment* 445–446, 1–8.
163. Madhavi, V., Reddy, A.V.B., Reddy, K.G., Madhavi, G. (2012) A simple method for the determination of efficiency of stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles for detoxification of chromium (VI) in water. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 4(3), 1539–1545.
164. Malamis, S., Katsou, E. (2013) A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials* 252–253, 428–461.
165. Mangaleshwaran, L., Thirulogachandar, A., Rajasekar, V., Mutukumaran, C., Rasappan, K. (2015) Batch and fixed bed column studies on nickel(II) sorption from aqueous solution by treated polyurethane foam. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000, 1–7.
166. Manning, B.A., Kiser, J.R., Kwon, H., Kanel, S.R. (2007) Spectroscopic investigation of Cr(III)- and Cr(VI)-treated nanoscale zerovalent iron. *Environmental Science Technology* 41, 586–92.
167. Markert B., Friese K. (2000) *Trace Elements-Their Distribution and Effects in the Environment*, Elsevier Science, Amsterdam, 4, 187–213.
168. Martin, J.E., Herzing, A.A., Yan, W.L., Li, X.Q., Koel, B.E., Kiely, C.J., Zhang, W.X. (2008) Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles. *Langmuir* 24, 4329–4334.
169. Matheson, L.J., Tratnyek, P.G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science & Technology* 28(12), 2045–2053.

170. McCafferty, M. (2010) Relationship between the isoelectric point (pH<sub>pzc</sub>) and potential of zero charge (E<sub>pzc</sub>) for passive metals. *Electrochimica Acta* 55, 1630-1637.
171. Miarnda-Trivino, J.C., Coles, C.A. (2003) Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science* 23, 133-139.
172. Mitchell, J.K. (1993) *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 172.
173. Miretzky, P., Munoz, C., Cantoral-Uriza, E. (2011) Cd<sup>2+</sup> adsorption on alkaline-pretreated diatomaceous earth: equilibrium and thermodynamic studies, *Environmental Chemistry Letters* 9, 55–63.
174. Mobasherpour, I., Salahi, E., Pazouki, M. (2011) Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination* 266, 142-148.
175. Mohan, D., Singh, K.P. (2002) Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Research* 36, 2304-2318.
176. Mohapatra, M., Khatun, S., Anand, S. (2009) Kinetics and thermodynamics of lead(II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin. *Chemical Engineering Journal* 155, 184-190
177. Momčilović, M. (2012) *Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljivima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora*. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
178. Mwaanda, P., Carraway, E.R., Schlautman, M.A. (2014) The pH dependence of natural organic matter sorption to nanoparticles and its ability to stabilize nanoparticles in aqueous solutions. *European Scientific Journal*, ISSN: 1857-7881
179. Nadagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M., Varma, R.S. (2010) In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chemistry* 12, 114–22.
180. Nadagouda, M.N., Varma, R.S. (2008) Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. *Green Chemistry* 10, 859-862.
181. Narayanan, K.B., Sakthivel, N. (2010) Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Advances in Colloid Interface Science* 156, 1–13.
182. Němeček, J., Pokorný, P., Lacinová, L., Černík, M., Masopustová, Z., Lhotský, O., Filipová, A., Cathaml, T. (2015) Combined abiotic and biotic in-situ reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey: A remedial pilot study. *Journal of Hazardous Materials* 300, 670-679.

183. Noubactep, C. (2008) A critical review on the process of contaminant removal in Fe<sup>0</sup>-H<sub>2</sub>O systems, *Environmental Technology* 29, 909–920.
184. Noubactep, C. (2009) Characterizing the discoloration of methylene blue in Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O systems. *Journal of Hazardous Materials* 166, 79–87.
185. Noubactep, C., Care, S., Crane, R. (2012) Nanoscale metallic iron for environmental remediation: Perspects and limitation. *Water Air Soil Pollut* 223: 1363-1382.
186. Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C.M., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M.D. (2005) Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science & Technology* 39, 1221–1230.
187. O'Carroll, D., Sleep, B., Kro, I M., Boparai, H., Kocur, C. (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* 51, 104-122
188. O'Hannesin, S.F., Gillham, R.W. (1998) Long-term performance of an in situ 'iron wall' for remediation of VOCs. *Ground Water* 36(1), 164-170.
189. Oberdörster, E., Larkin, P., Rogers, J. (2006) *Rapid environmental impact screening for engineered nanomaterials: a case study using microarray technology*. Project on Emerging Nanotechnologies, Woodrow Wilson International Center for Scholars, June 2006, Washington D.C.
190. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (2009) Preliminary review of OECD test guidelines for their applicability to manufactured nanomaterials, July 10, Paris. [http://www.oilis.oecd.org/oilis/2009doc.nsf/LinkTo/NT000049AE/\\$FILE/JT03267900.PDF](http://www.oilis.oecd.org/oilis/2009doc.nsf/LinkTo/NT000049AE/$FILE/JT03267900.PDF).
191. Orth, W.S., Gillham, R.W. (1995) Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe<sup>0</sup>. *Environmental Science & Technology* 30(1), 66-71.
192. Özacar, M., Şengil, I.A., Turkmenler, H. (2008) Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal* 143, 32-42.
193. Peng, X., Luan, Z., Di, Z., Zhang, Z., Zhu, C. (2005) Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water. *Carbon* 43, 855-894.
194. Perez-Marin, A.B., Zapata, V.M., Ortuno, J.F., Aguilar, M., Saez, J., Llorens, M. (2007) Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of Hazardous Materials* 139, 122–131.
195. Phenrat, T., Liu, Y., Tilton, R.D., Lowry, G.V. (2009a) Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe<sup>0</sup> nanoparticle reactivity with TCE in water: conceptual model and mechanisms. *Environmental Science and Technology*;43, 1507–1514.

196. Phenrat, T., Long, T.C., Lowry, G.V., Veronesi, B. (2009b) Partial oxidation (“aging”) and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron. *Environmental Science Technology* 43, 195–200.
197. Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V. (2008) Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: Adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Journal of Nanoparticle Research* 10(5), 795-814.
198. Philipse, A.P., Van Bruggen, M.P.B., Pathmamanoharan, C. (1994) Magnetic silica dispersions: Preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir* 10(1), 92-99.
199. Pinnavaia, T. J. (1983) Intercalated clay catalysts, *Science* 220, 365-371.
200. Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda, Sl. Glasnik RS, br. 74/2011.
201. Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama za njihovo ispitivanje, Službeni glasnik RS br. 23/1994
202. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E. (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* 34, 2564–2569.
203. Qu, X., Alvarez, P.J.J. i Li, Q. (2013a) Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research* 47, 3931-3946.
204. Qu, X.L., Brame, J., Li, Q., Alvarez, J.J.P. (2013b) Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Accounts of Chemical Research* 46 (3), 834-843.
205. Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W.S., Gavaskar, A., Holdsworth, T. (2005) Field demonstration of dnapl dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environmental Science and Technology* 39, 1309–1318.
206. Qian, W., Qian, H., Yang, Y., Zhang, Z., Naman, C., Xu, X. (2010) Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Contaminant Hydrology* 114, 35-42
207. Quideau S, Deffieux D, Douat Casassus C, Pouysegu L. (2011) Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie Inter Ed*;50: 586–621.
208. Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Yoon, W.S., Gavaskar, A., Holdsworth, T. (2005) Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* 39(5), 1309-1318.



209. Rahmani, A.R., Samadi, M.T., Noroozi, R. (2011) Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Adsorption onto Synthetic Nano Size Zero Valent Iron (nZVI). *World Academy of Science, Engineering and Technology* 50, 80-83.
210. Ramos, M.A.V., Yan, W., Li, X.Q., Koel, B.E., Zhang, W.X. (2009) Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: understanding the significance of the core-shell structure. *Journal of Physical Chemistry C* 113,14591-12594.
211. Ramos, R.L., Mendez, J.R.R., Barron, J.M., Rubio, L.F. and Coronado, R.M.G. (1997) Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions onto activated carbon, *Water Science Technology*, 35, 205-211.
212. Raychoudhury, T., Tufenkji, N., Ghoshal, S. (2012) Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Water Research* 46, 1735-1744.
213. Reinsch, B.C., Forsberg, B., Penn, R.L., Kim, C.S., Lowry, G.V. (2010.) Chemical transformations during aging of zero-valent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environmental Science & Technology* 44, 3455-3461.
214. Rivero-Huguet, M., Marshall, W.D. (2009) Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles. *Journal of Hazardous Material* 169, 1081-1087.
215. Rodney, J.S. (urednik) (1990), *Physical Chemistry - Methods, Techniques and Experiments*. Saunders Pub., Philadelphia, PA, 1990. p. 528-532
216. Sakulchaicharoen, N., O'Carroll, D.M., Herrera, J.E. (2010) Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles. *Journal of Contaminant Hydrology* 118(3-4), 117-127.
217. Salah, T.A., Mohammad, A.M., Hassan, M.A., El-Anadouli, B.E. (2014) Development of nano-hydroxyapatite/chitosan composite for cadmium ions removal in wastewater treatment. *Journal of Taiwan Institute of chemical Engineers* 45, 1571-1577.
218. Saleh, N., Phenrat, T., Sirk, K., Dufour, B., Ok, J., Sarbu, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V. (2005) Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. *Nano Letters* 5(12), 2489-2494.
219. Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V. (2007) Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media. *Environmental Engineering Science* 24(1), 45-57.
220. Saleh, N., Kim, H., Phenrat, T., Lowry, G.V., Tilton, R.D., Matyjaszewski, K., Lowry, G.V., Tilton, R.D. (2008) Ionic strength and composition affect the mobility of surface modified Fe<sub>0</sub> nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environmental Science & Technology* 42, 3349-3355.



221. Sanchez-Mendieta, V. and Vilchis-Nestor, A.R. (2012) *Green synthesis of noble metal (Au, Ag, Pt) nanoparticles, assisted by plant-extracts*. In Noble Metals (Yen-Hsun, S., ed.), pp. 391–408, INTECH
222. Sarathy, V., Tratnyek, P.G., Nurmi, J.T., Baer, D.R., Amonette, J.E., Chun, C.L., Penn, R.L., Reardon, E.J. (2008.) Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 2286–2293.
223. Scheutz, C., Durant, N., Dennis, P., Hansen, M., Jørgensen, T., Jakobsen, R., Cox, E., Bjerg, P. (2008) Concurrent ethene generation and growth of dehalococoides containing vinyl chloride reductive dehalogenase genes during an enhanced reductive dechlorination field demonstration. *Environmental Science & Technology* 42, 9302–9309.
224. Schrick, B., Blough, J.L., Jones, A.D., Mallouk T.E. (2002) Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel–iron nanoparticles. *Chemistry of Materials* 14, 5140–5147.
225. Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E. (2004) Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials* 16(11), 2187–2193.
226. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) (2009) *Risk assessment of products of nanotechnologies*. European Commission, January 19, Brussels. [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scenihhr/docs/scenihhr\\_o\\_023.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihhr/docs/scenihhr_o_023.pdf).
227. Sellers, K., Mackay, C., Bergeson, L.L., Clough, S.R., Hoyt, M., Chen, J., Henry, K., Hamblen, J. (2009) *Nanotechnology and the Environment*. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
228. Sethi, R. (2011) A dual-well step drawdown method for the estimation of linear and non-linear flow parameters and wellbore skin factor in confined aquifer systems. *Journal of Hydrology* 400 (1-2), 187–194.
229. Shaw, L. (2009) *Deployment of nZVI to soil for polychlorinated biphenyl remediation: impacts on soil microbial communities*. Organisation for Economic Co-operation and Development Conference on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology. <http://www.oecd.org/dataoecd/23/0/44027857.pdf>.
230. Shi, L., Zhang, X., Chen, Z. (2011a) Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research* 45, 886–892.
231. Shi, L., Lin, M., Zhang, X., Chen, Z. (2011b) Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 171, 612–617.

232. Siegrist, R.L., Urynowicz, M.A., West, O.R., Crimi, M.L., Lowe, K.S. (2001) *Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate*. Batelle Press, Columbus.
233. Singh, D.B., Rupainwar, D.C., Prasad, G., Jayaprakas, K.C. (1998) Studies on the Cd (II) removal from water by adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 60, 29-40.
234. Singh, N., Manshian, B., Jenkins, G.J.S., Griffiths, S.M., Williams, P.M., Maffei, T.G.G., Wright, C.J., Doak, S.H. (2009) Nanogenotoxicology: the DNA damaging potential of engineered nanomaterials. *Biomaterials* 30, 3891-3914.
235. Signorini, L., Pasquini, L., Savini, L., Carboni, R., Boscherini, F., Bonetti, E., Giglia, A., Pedio, M., Mahne, N., Nannarone, S. (2003) Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles. *Physical Review B* 68, 195423.
236. Sirk, K.M., Saleh, N.B., Phenrat, T., Kim, H.J., Dufour, B., Ok, J., Golas, P.L., Matyjaszewski, K., Lowry, G.V., Tilton, R.D. (2009) Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models. *Environmental Science & Technology* 43(10), 3803-3808.
237. Smuleac, V., Varma, R., Sikdar S., Bhattacharyya, D. (2011) Green Synthesis of Fe and Fe/Pd Bimetallic Nanoparticles in Membranes for Reductive Degradation of Chlorinated Organics. *Journal of Membrane Science* 379(1-2): 131-137.
238. Soltani, R.D.C., Jafari, A.J., Khorramabadi, Gh.S. (2009) Investigation of cadmium (II) ions biosorption onto pretreated dried activated sludge, *American Journal of Environmental Science* 5, 41-46.
239. Sparks, D.L. (urednik) (1995) *Environmental soil chemistry*, Academic press, 110.
240. Su, J., Huag, H.-G., Jin, X.-Y., Lu, X.-Q., Chen, Z.-L. (2011) Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 185, 63-70.
241. Sun, Y.P., Li, X.Q., Cao, J.S., Zhang, W.X., Wang, H.P. (2006) Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 120, 47-56.
242. Sun, W-L., Xia, J., Shan, Y-C. (2014) Comparison kinetics studies of Cu(II) adsorption by multi-walled carbon nanotubes in homo and heterogeneous systems: Effect of nano-SiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal* 250, 119-127.
243. Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M. (1998) Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites, *Applied Clay Science* 13, 293-306
244. Stumm, W., Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Treće izdanje. John Wiley & Sons Inc., New York.
245. Tiraferri, A., Chen, K.L., Sethi, R., Elimelech, M. (2008) Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *Journal of Colloid and Interface Science* 324(1-2), 71-79.

246. Tiraferri, A., Sethi, R. (2009) Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *Journal of Nanoparticle Research* 11(3), 635-645.
247. Tee, Y.H., Grulke, E., Bhattacharyya, D. (2005) Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 7062–7070.
248. Theron, J., Walker, J.A., Cloete, T.E. (2008) Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. *Critical Reviews in Microbiology* 34, 43–69.
249. Thirugnanasambandhama, K., Sivakumar, V. (2015) An eco-friendly approach for copper(II) ion adsorption onto cotton seed cake and its characterization: Simulation and validation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 50, 198-204.
250. Tomašević, D. (2013) *Primena stabilizovanog nano nula valentnog gvožđa i komercijalnih imobilizacionih agenasa za remedijaciju sedimenta kontaminiranog metalima*. Doktorska disertacija, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
251. Torkzaban, S., Wan, J., Tokunaga, T.K., Bradford, S.A. (2012) Impacts of bridging complexation on the transport of surface-modified nanoparticles in saturated sand. *Journal of Contaminant Hydrology* 136-137, 86-95.
252. Tosco, T., Papini M.P., Viggi, C.C., Sethi, R. (2014) Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production* 77, 10-21.
253. Tosco, T., Sethi, R. (2009) MNM1D: a numerical code for colloid transport in porous media: implementation and validation. *American Journal of Environmental Science* 5 (4), 517-525.
254. Tosco, T., Sethi, R. (2010) Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: a modeling approach. *Environmental Science & Technology* 44 (23), 9062-9068.
255. Tratnyek, P.G., Johnson, R.L. (2006) Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today* 1, 44–48.
256. Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L. (2010) In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Review in Environmental Science and Technology* 40, 55–91.
257. Tsitonaki, A., Smets, B.F., Bjerg, P.L. (2008) Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms. *Water Resreach* 42, 1013–1022.
258. Tu, Y-J., You, C-F., Chang, C-K. (2012) Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles. *Journal of Hazardous Materials* 235-236, 116-122.

259. Tufenkji, N., Elimelech, M. (2004) Correlation equation for predicting single collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environmental Science & Technology* 38 (2), 529-536.
260. Tuomi, P., Hains, S., Takala, J., Hyödynmaa, M., Manni-Rantanen, L. (2008) *Use of nZVI for ground water remediation*. Golder Associates. [http://www.mutku.fi/files/day1/Tuomi\\_Nordrocs\\_NZVI\\_24.9.2008.pdf](http://www.mutku.fi/files/day1/Tuomi_Nordrocs_NZVI_24.9.2008.pdf).
261. Umh, H.N., Kim, Y. (2014) Sensitivity of nanoparticles' stability at point of zero charge (PZC). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 3175-3178.
262. Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. Glasnik RS, br. 67/2011 i 48/2012.
263. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama I rokovima za njihovo dostizanje, Sl. Glasnik RS, br. 50/2012.
264. Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode I rokovima za njihovo dostizanje, Sl. Glasnik RS, br. 35/2011.
265. US Environmental Protection Agency (US EPA) (2001) *Cost analysis for selected groundwater cleanup projects: pump and treat systems and permeable reactive barriers*. US Environmental Protection Agency Report 542-R-00-013, Washington, DC. <http://www.epa.gov/tio/download/remed/542r00013.pdf>.
266. Uyusur, B., Ünlü, K. (2009) A laboratory column investigation for the treatment of Cr(VI) with zero-valent iron. *Environmental Engineering Science* 26, 385-396.
267. Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I., (2009) Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions. *Applied Clay Science* 43, 172-181.
268. Valko M., Morris H., Cronin M.T.D. (2005) Metals, Toxicity and Oxidative Stress. *Current Medicinal Chemistry*, 12, 1161-1208.
269. Velimirovic, M., Chen, H., Simons, Q., Bastiaens, L. (2012) Reactivity recovery of guar gum coupled mZVI by means of enzymatic breakdown and rinsing. *Journal of Contaminant Hydrology* 142-143, 1-10.
270. Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J., Chen, S. (2014) Removal of As(III) and As(V) from aqueous solution using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous Materials* 268, 124-131.
271. Wang, C-B., Zhang, W-X. (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology* 31, 2154-6.
272. Wang, C.M., Baer, D.R., Amonette, J.E., Engelhard, M.H., Antony, J., Qiang, Y. (2009a) Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 131, 8824-8832.

273. Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L., Yu, X. (2009b) Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, *Applied Clay Science* 43 (2009) 164–171.
274. Wang, T., Su, J., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2013) Functional clay supported bimetallic nZVI/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 262(0), 819-825.
275. Wang, Q., Qian, H., Yang, Y., Zhang, Z., Naman, C., Xu, X. (2010) Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Contaminant Hydrology* 114, 35-42.
276. Wang, W., Zhou, M., Jin, Z., Li, T., (2010). Reactivity characteristics of poly (methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation. *Journal of Hazardous Material* 173, 724–30.
277. WHO (2012) Progress on Drinking Water and Sanitation, Update.
278. Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Biswas, P. (2006) Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environmental Science & Technology* 40, 4336–4345.
279. Wu, L., Liao, L., Lv, G., Qin, F. (2015) Stability and pH-independence of nano-zero-valent iron intercalated montmorillonite and its application on Cr(VI) removal. *Journal of Contaminant Hydrology* 179, 1-9.
280. Xia, L., Hu, Y-x., Zhang, B-h. (2014) Kinetics and equilibrium adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using sawdust xanthate modified with ethanediamine. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24, 868-875.
281. Xiao, S., Ma, H., Shen, M., Wang, S., Huang, Q., Shi, X. (2011) Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 381, 48-54.
282. Xiong, C., Yao, C., Wang, L., Ke, J. (2009) Adsorption behavior of Cd(II) from aqueous solutions onto gel-type weak acid resin. *Hydrometallurgy* 98, 318-324.
283. Xiu, Z., Jin, Z., Li, T., Mahendra, S., Lowry, G.V., Alvarez, P.J.J. (2010) Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene. *Bioresource Technology* 101, 1141–1146.
284. Xu, D., Tan, X., Chen, C., Wang, X. (2008) Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nano-tubes. *Journal of Hazardous Materials* 154, 407-416.
285. Xu, J., Li, Y., Jing, C., Zhang, H., Ning, Y. (2013) Removal of uranium from aqueous solution using montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299 (1) 329-336.
286. Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Lai, C., Zhao, H., Wei, Z., Li, N.J., Huang, C., Xie, G.X: (2012) Adsorption of Pb(II) by iron oxide nanoparticles immobilizes



- Phanerochaete chrysosporium*: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal* 203, 423-431.
287. Yan W., Herzing A.A., Kiely C.J., Zhang, W.-X. (2010) Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water, *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 96-104.
288. Yan, W., Lien, H.-L., Koel, B.E., Zhang, W.-X. (2013) Iron nanoparticles for environmental cleanup: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15(1), 63-77.
289. Yan, W., Ramos, M.A.V., Koel, B.E., Zhang, W.X. (2012a) As(III) sequestration by iron nanoparticles: study of solid-phase redox transformations with X-ray photoelectron spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 5303–5311.
290. Yan, W., Vasic, R., Frenkel, A.I., Koel, B.E. (2012b) Intraparticle reduction of arsenite (As (III)) by nanoscale zerovalent iron (nZVI) investigated with in situ X-ray absorption spectroscopy, *Environmental Science & Technology* 46, 7018–7026.
291. Yao, K.M., Habibian, M.T., O'Melia, C.R. (1971) Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental Science & Technology* 5 (11), 1105-1112. <http://dx.doi.org/10.1021/es60058a005>.
292. Yang, C.H. (1998) Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation, *Journal of Colloid and Interface Science* 208, 379–387.
293. Yang, S., Zhao, D., Zhang, H., Lu, S., Chen, L., Yu, X. (2010) Impact of environmental conditions on the sorption behavior Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials* 183, 632-640.
294. Yari, M., Rajabi, M., Moradi, O., Yari, A., Asif, M., Agarwal, S., Gupta, V.K. (2015) Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by grapheme oxide and thiol functionalized grapheme oxide. *Journal of Molecular Liquids* 209, 50-57.
295. Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Guzel, F. (2003) Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* 37, 948-952.
296. Yin, P., Yu, Q., Lin, Z., Kaewsarn, P. (2001) Biosorption and desorption of cadmium (II) by biomass of *Laminaria Japonica*. *Environmental Technology* 22, 509-514.
297. Yokel, R.A., Lasley, S.M., Dorman, D.C. (2006) The speciation of metals in mammals influences their toxicokinetics and toxicodynamics and therefore human health risk assessment, *Journal of Toxicology and Environmental Health—Part B—Critical Reviews* 9 (1), 63–85.
298. Yoo, B., Hernandez, S.C., Koo, B., Rheem, Y., Myung, N.V. (2007) Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications. *Water Science and Technology* 55, 149–156.
299. Yuan, P., Fan, M., Yang, D., He, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J., Chen, T. (2009) Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent

- chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2-3), 821-829.
300. Zalups R.K, i Koropatnick J. (urednici) (2000) *Molecular Biology and Toxicology of Metals*, Taylor and Francis, London.
  301. Zanetti, M.C., Fiore, S. (2005) Evaluation of mutual connections between zero-valent iron reactivity and groundwater composition in trichloroethylene degradation. *Annali di Chimica* 95(11-12), 779-789.
  302. Zhan, J., Zheng, T., Piringer, G., Day, C., McPherson, G.L., Lu, Y., Papadopoulos, K., John, V.T. (2008) Transport Characteristics of Nanoscale Functional Zerovalent Iron/Silica Composites for in Situ Remediation of Trichloroethylene. *Environmental Science & Technology* 42(23), 8871-8876.
  303. Zhang, Y., Li, Y., Li, J., Sheng, G., Zhang, Y., Zheng, X. (2012) Enhanced Cr(VI) removal by using mixture of pillated bentonite and zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*. 185-186, 243-249.
  304. Zhang, Y.-Y., Jiang, H., Zhang, Y., Xie, J.-F. (2013) The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 229, 412-419.
  305. Zhang, W. (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323-332.
  306. Zhang X., Lin S., Lu, X-Q., Chen, Z-l. (2010) Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal* 163, 243-248.
  307. Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2011) Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research* 45, 3481-3488.
  308. Zhou, H., He, Y., Lan, Y., Mao, J., Chen, S. (2008) Influence of complex reagents on removal of chromium (VI) by zero-valent iron. *Chemosphere* 72, 870-874.
  309. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H. (2009) Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1591-1596.
  310. Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., Shi, J. (2006) Kinetics study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects* 279, 238-246.



## 7. PRILOG

**Tabela P-1.** Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala da adsorbuje Cr(VI), pri različitim pH vrednostima rastvora

pH	Nanomaterijal											
	K-nZVI		B-nZVI		CMC-nZVI		OL-nZVI		ML-nZVI		CH-nZVI	
	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)
2,5	-	-	-	-	-	-	19,65	95,79	19,11	105,6	20,20	86,02
4	15,01	4,370	15,21	4,350	8,412	5,199	1,848	414,9	15,54	169,5	16,11	159,3
7	12,34	4,708	13,55	4,560	6,234	5,471	0,092	446,4	15,02	178,9	16,08	159,9
8	12,86	4,640	13,07	4,620	4,631	5,671	0,557	438,0	14,91	180,8	16,21	157,5
10	14,48	4,440	17,24	4,100	10,38	4,953	10,48	260,2	16,20	157,7	19,01	107,3

**Tabela P-2.** Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala da adsorbuje Cd(II), pri različitim pH vrednostima rastvora

pH	Nanomaterijal											
	K-nZVI		B-nZVI		CMC-nZVI		OL-nZVI		ML-nZVI		CH-nZVI	
	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)
2,5	-	-	-	-	-	-	16,40	154,1	23,11	33,87	20,18	86,38
4	39,56	1,305	40,06	1,243	36,78	1,653	13,85	199,8	20,33	83,69	18,72	112,5
7	38,33	1,459	37,33	1,584	34,22	1,973	2,025	411,7	8,987	287,0	9,987	269,1
8	28,40	2,700	39,40	1,325	33,66	2,043	6,013	340,3	11,59	240,3	12,59	222,4
10	18,01	3,999	41,31	1,086	35,47	1,816	17,23	139,2	18,11	123,5	17,11	141,4

**Tabela P-3.** Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala da adsorbuje Cu(II), pri različitim pH vrednostima rastvora

pH	Nanomaterijal											
	K-nZVI		B-nZVI		CMC-nZVI		OL-nZVI		ML-nZVI		CH-nZVI	
	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)	$C_R$ (mg/l)	q (mg/g)
2,5	-	-	-	-	-	-	16,06	160,2	18,20	121,9	16,22	157,3
4	41,59	1,051	41,59	1,051	43,85	0,769	13,85	199,8	13,11	141,4	13,54	205,4
7	28,39	2,701	34,96	1,880	16,79	4,151	2,025	411,7	10,99	251,1	8,987	287,0
8	19,02	3,873	31,02	2,373	16,02	4,248	6,013	340,3	13,59	204,5	9,592	276,1
10	22,95	3,381	31,95	2,256	19,95	3,756	17,23	139,2	15,11	177,3	11,11	249,0

**Tabela P-4.** Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala da adsorbuje Ni(II), pri različitim pH vrednostima rastvora

pH	Nanomaterijal											
	K-nZVI		B-nZVI		CMC-nZVI		OL-nZVI		ML-nZVI		CH-nZVI	
	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)
2,5	-	-	-	-	-	-	16,58	150,9	19,32	101,8	19,96	90,32
4	37,47	1,566	39,87	1,266	37,47	1,566	14,01	197,0	17,86	128,0	18,61	114,5
7	36,77	1,654	38,27	1,466	21,94	3,508	2,832	397,3	14,08	195,7	13,28	210,0
8	32,23	2,221	33,07	2,116	20,03	3,746	1,935	413,4	12,21	229,2	11,51	241,8
10	32,44	2,195	33,24	2,095	21,11	3,611	5,126	356,2	14,11	195,2	16,31	155,7

**Tabela P-5.** Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala da adsorbuje Pb(II), pri različitim pH vrednostima rastvora

pH	Nanomaterijal											
	K-nZVI		B-nZVI		CMC-nZVI		OL-nZVI		ML-nZVI		CH-nZVI	
	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)
2,5	-	-	-	-	-	-	14,26	192,5	17,23	139,2	21,11	69,71
4	22,02	3,498	21,77	3,529	2,010	5,999	13,91	198,7	15,71	166,5	19,66	95,70
7	9,980	5,003	20,18	3,728	1,080	6,115	11,28	245,9	13,28	210,0	17,28	138,4
8	9,910	5,011	18,41	3,949	0,860	6,143	9,010	286,6	10,51	259,7	16,51	152,2
10	10,11	4,986	17,91	4,011	3,480	5,815	12,11	231,0	12,31	227,4	9,310	281,2

**Tabela P-6.** Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih nanomaterijala da adsorbuje As(III), pri različitim pH vrednostima rastvora

pH	Nanomaterijal											
	K-nZVI		B-nZVI		CMC-nZVI		OL-nZVI		ML-nZVI		CH-nZVI	
	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>R</sub> (mg/l)	q (mg/g)
2,5	-	-	-	-	-	-	16,43	153,7	20,27	84,77	16,65	149,6
4	19,32	3,835	11,29	4,839	33,78	2,028	8,548	294,8	15,26	174,6	13,20	211,5
7	9,897	5,013	6,007	5,499	28,71	2,662	7,987	304,9	13,17	212,0	10,71	256,1
8	4,721	5,660	4,091	5,739	15,20	4,350	7,592	312,0	15,05	178,3	10,92	252,3
10	2,143	5,982	3,473	5,816	43,87	0,766	4,108	374,4	20,10	87,81	15,66	167,4

**Tabela P-7.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cr(VI) na K-nZVI

<b>C<sub>0</sub> (mg/l)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	<b>R (%)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>log q<sub>e</sub></b>	<b>log C<sub>e</sub></b>	<b>C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub></b>
50	12,34	75,33	4,708	0,673	1,091	2,620
100	54,01	45,99	5,749	0,760	1,732	9,395
250	152,0	39,20	12,25	1,088	2,182	12,41
500	332,0	33,60	21,00	1,322	2,521	15,81
1000	742,8	25,72	32,15	1,507	2,871	23,10
2500	2005	19,79	61,84	1,791	3,302	32,42

**Tabela P-8.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cr(VI) na B-nZVI

<b>C<sub>0</sub> (mg/l)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	<b>R (%)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>log q<sub>e</sub></b>	<b>log C<sub>e</sub></b>	<b>C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub></b>
50	13,06	73,89	4,618	0,664	1,116	2,827
100	55,92	44,08	5,510	0,741	1,748	10,15
250	195,7	21,71	6,784	0,832	2,292	28,85
500	408,6	18,28	11,43	1,058	2,611	35,76
1000	816,9	18,31	22,89	1,360	2,912	35,69
2500	2319	7,230	22,59	1,354	3,365	102,7

**Tabela P-9.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cr(VI) na CMC-nZVI

<b>C<sub>0</sub> (mg/l)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	<b>R (%)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>log q<sub>e</sub></b>	<b>log C<sub>e</sub></b>	<b>C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub></b>
50	6,465	87,07	5,442	0,736	0,811	1,188
100	36,05	63,95	7,993	0,903	1,557	4,511
250	134,2	46,33	14,48	1,161	2,128	9,268
500	335,2	32,97	20,60	1,314	2,525	16,27
1000	841,3	15,87	19,83	1,297	2,925	42,42
2500	2342	6,328	19,78	1,296	3,370	118,4

**Tabela P-10.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cr(VI) na OL-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,70	29,69	5,320	-0,153	0,726	0,1322
5	3,72	25,58	22,92	0,571	1,360	0,1623
10	7,54	24,64	44,15	0,877	1,645	0,1707
25	19,65	21,38	95,79	1,293	1,981	0,2052
50	42,05	15,89	142,4	1,624	2,153	0,2954
100	85,16	14,84	266,0	1,930	2,425	0,3201
150	131,5	12,31	330,9	2,119	2,520	0,3974
200	178,2	10,88	389,9	2,251	2,591	0,4572
250	225,6	9,761	437,3	2,353	2,641	0,5159

**Tabela P-11.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cr(VI) na ML-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,370	63,00	11,29	-0,432	1,053	0,0328
5	2,202	55,96	50,14	0,343	1,700	0,0439
10	5,298	47,02	84,27	0,724	1,926	0,0629
25	15,54	37,84	169,5	1,191	2,229	0,0917
50	36,84	26,32	235,8	1,566	2,373	0,1562
100	78,86	21,14	378,9	1,897	2,578	0,2082
150	120,5	19,70	529,6	2,081	2,724	0,2274
200	165,5	17,28	619,2	2,219	2,792	0,2672
250	210,5	15,82	708,8	2,323	2,851	0,2969

**Tabela P-12.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cr(VI) na CH-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,580	42,00	7,527	-0,237	0,877	0,0771
5	3,100	38,00	34,05	0,491	1,532	0,0910
10	6,220	37,80	67,74	0,794	1,831	0,0918
25	16,11	35,56	159,3	1,207	2,202	0,1011
50	33,17	33,66	301,6	1,521	2,479	0,1100
100	69,96	30,04	538,4	1,845	2,731	0,1300
150	109,6	26,97	724,9	2,040	2,860	0,1511
200	149,6	25,23	904,1	2,175	2,956	0,1654
250	204,6	18,18	814,5	2,311	2,911	0,2511

**Tabela P-13.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cd(II) na K-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	33,82	32,36	1,011	0,005	1,529	33,44
100	75,57	24,43	1,527	0,184	1,878	49,49
250	193,1	22,75	3,555	0,551	2,286	54,33
500	417,3	16,54	5,169	0,713	2,620	80,74
1000	675,1	32,49	20,31	1,308	2,829	33,25
2500	1789	28,46	44,47	1,648	3,252	40,22

**Tabela P-14.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cd(II) na B-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	33,34	33,33	1,042	0,018	1,523	32,00
100	81,67	18,33	1,146	0,059	1,912	71,29
250	230,9	7,630	1,192	0,076	2,363	193,7
500	468,0	6,400	2,000	0,301	2,670	234,0
1000	948,0	5,200	3,250	0,512	2,977	291,7
2500	2398	4,100	6,406	0,807	3,380	374,2

**Tabela P-15.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cd(II) na CMC-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	34,06	31,88	1,993	0,299	1,532	17,09
100	79,45	20,55	2,569	0,410	1,900	30,93
250	191,2	23,54	7,355	0,867	2,281	25,99
500	367,2	26,56	16,60	1,220	2,565	22,12
1000	734,5	26,55	33,19	1,521	2,866	22,13
2500	2047	18,11	56,60	1,753	3,311	36,17

**Tabela P-16.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cd(II) na OL-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,560	44,00	7,885	-0,252	0,897	0,071
5	2,897	42,06	37,69	0,462	1,576	0,077
10	6,153	38,47	68,94	0,789	1,838	0,089
25	16,40	34,40	154,1	1,215	2,188	0,106
50	35,31	29,38	263,3	1,548	2,420	0,134
100	79,70	20,30	363,8	1,901	2,561	0,219
150	125,9	16,07	431,9	2,100	2,635	0,292
200	172,3	13,86	496,8	2,236	2,696	0,347
250	231,4	7,440	333,3	2,364	2,523	0,694

**Tabela P-17.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cd(II) na ML-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,575	42,50	7,616	-0,240	0,882	0,075
5	3,220	35,60	31,90	0,508	1,504	0,101
10	8,044	19,56	35,05	0,905	1,545	0,229
25	20,33	18,68	83,69	1,308	1,923	0,243
50	40,92	18,16	162,7	1,612	2,211	0,251
100	82,11	17,89	320,6	1,914	2,506	0,256
150	123,3	17,80	478,5	2,091	2,680	0,258
200	167,2	16,40	587,8	2,223	2,769	0,284
250	210,4	15,84	709,7	2,323	2,851	0,296

**Tabela P-18.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cd(II) na CH-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,495	50,50	9,050	-0,305	0,957	0,055
5	3,258	34,84	31,22	0,513	1,494	0,104
10	7,130	28,70	51,43	0,853	1,711	0,139
25	18,72	25,12	112,5	1,272	2,051	0,166
50	38,21	23,58	211,3	1,582	2,325	0,181
100	78,27	21,73	389,4	1,894	2,590	0,201
150	120,1	19,93	535,8	2,080	2,729	0,224
200	161,4	19,30	691,8	2,208	2,840	0,233
250	205,2	17,92	802,9	2,312	2,905	0,256

**Tabela P-19.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cu(II) na K-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	21,50	57,00	1,781	0,251	1,332	12,07
100	50,80	49,20	3,075	0,488	1,706	16,52
250	138,6	44,56	6,963	0,843	2,142	19,91
500	402,8	19,44	6,075	0,784	2,605	66,30
1000	806,7	19,33	12,08	1,082	2,907	66,77
2500	2307	7,720	12,06	1,081	3,363	191,3

**Tabela P-20.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cu(II) na B-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	31,15	37,70	1,178	0,071	1,493	26,44
100	70,21	29,79	1,862	0,270	1,846	37,71
250	179,4	28,25	4,414	0,645	2,254	40,64
500	380,0	24,01	7,503	0,875	2,580	50,64
1000	863,4	13,66	8,538	0,931	2,936	101,1
2500	2228	10,87	16,98	1,230	3,348	131,2

**Tabela P-21.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cu(II) na CMC-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	16,65	66,70	4,169	0,620	1,221	3,994
100	53,11	46,89	5,861	0,768	1,725	9,061
250	181,1	27,58	8,619	0,935	2,258	21,01
500	368,4	26,32	16,45	1,216	2,566	22,40
1000	852,4	14,76	18,45	1,266	2,931	46,20
2500	2096	16,16	50,50	1,703	3,321	41,50



**Tabela P-22.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cu(II) na OL-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,451	54,90	9,839	-0,346	0,993	0,046
5	2,630	47,40	42,47	0,420	1,628	0,062
10	6,021	39,79	71,31	0,780	1,853	0,084
25	16,06	35,76	160,2	1,206	2,205	0,100
50	35,89	28,22	252,9	1,555	2,403	0,142
100	81,23	18,77	336,4	1,910	2,527	0,241
150	129,0	13,99	376,0	2,111	2,575	0,343
200	180,1	9,950	356,6	2,256	2,552	0,505
250	226,0	9,582	429,3	2,354	2,633	0,527

**Tabela P-23.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cu(II) na ML-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,340	66,00	11,83	-0,469	1,073	0,029
5	2,100	58,00	51,97	0,322	1,716	0,040
10	4,420	55,80	100,0	0,645	2,000	0,044
25	13,11	47,56	213,1	1,118	2,329	0,062
50	28,75	42,50	380,8	1,459	2,581	0,075
100	61,80	38,20	684,6	1,791	2,835	0,090
150	101,8	32,13	863,8	2,008	2,936	0,118
200	141,8	29,10	1043	2,152	3,018	0,136
250	191,6	23,36	1047	2,282	3,020	0,183

**Tabela P-24.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Cu(II) na CH-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,301	69,90	12,53	-0,521	1,098	0,024
5	1,954	60,92	54,59	0,291	1,737	0,036
10	4,905	50,95	91,31	0,691	1,961	0,054
25	13,54	45,84	205,4	1,132	2,313	0,066
50	31,49	37,02	331,7	1,498	2,521	0,095
100	64,14	35,86	642,7	1,807	2,808	0,100
150	97,30	35,13	944,4	1,988	2,975	0,103
200	131,2	34,40	1233	2,118	3,091	0,106
250	166,1	33,56	1504	2,220	3,177	0,110

**Tabela P-25.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Ni(II) na K-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	36,78	26,45	0,827	-0,083	1,566	44,49
100	74,98	25,02	1,564	0,194	1,875	47,95
250	202,7	18,91	2,955	0,471	2,307	68,61
500	422,7	15,47	4,834	0,684	2,626	87,43
1000	887,6	11,24	7,025	0,847	2,948	126,3
2500	2280	8,820	13,78	1,139	3,358	165,4

**Tabela P-26.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Ni(II) na B-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	36,22	27,57	1,723	0,236	1,559	21,02
100	71,62	28,38	3,548	0,550	1,855	20,19
250	216,1	13,57	4,241	0,627	2,335	50,95
500	433,4	13,33	8,331	0,921	2,637	52,02
1000	887,9	11,21	14,01	1,147	2,948	63,36
2500	2303	7,900	24,69	1,392	3,362	93,27

**Tabela P-27.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Ni(II) na CMC-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	21,82	56,36	3,523	0,547	1,339	6,194
100	72,18	27,82	3,478	0,541	1,858	20,76
250	190,2	23,92	7,475	0,874	2,279	25,44
500	394,8	21,04	13,15	1,119	2,596	30,02
1000	882,2	11,78	14,73	1,168	2,946	59,91
2500	2386	4,560	14,25	1,154	3,378	167,4

**Tabela P-28.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Ni(II) na OL-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,520	48,00	8,602	-0,284	0,935	0,060
5	2,978	40,44	36,24	0,474	1,559	0,082
10	6,210	37,90	67,92	0,793	1,832	0,091
25	16,58	33,68	150,9	1,220	2,179	0,110
50	33,79	32,42	290,5	1,529	2,463	0,116
100	69,77	30,23	541,8	1,844	2,734	0,129
150	111,2	25,87	695,3	2,046	2,842	0,160
200	158,6	20,70	741,9	2,200	2,870	0,214
250	206,6	17,35	777,3	2,315	2,891	0,266

**Tabela P-29.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Ni(II) na ML-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,523	47,70	8,548	-0,281	0,932	0,061
5	3,022	39,56	35,45	0,480	1,550	0,085
10	6,810	31,90	57,17	0,833	1,757	0,119
25	17,86	28,56	128,0	1,252	2,107	0,140
50	39,86	20,28	181,7	1,601	2,259	0,219
100	82,85	17,15	307,3	1,918	2,488	0,270
150	125,2	16,53	444,4	2,098	2,648	0,282
200	170,1	14,95	535,8	2,231	2,729	0,317
250	222,3	11,07	496,0	2,347	2,695	0,448

**Tabela P-30.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Ni(II) na CH-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,601	39,90	7,151	-0,221	0,854	0,084
5	3,321	33,58	30,09	0,521	1,478	0,110
10	7,340	26,60	47,67	0,866	1,678	0,154
25	18,61	25,56	114,5	1,270	2,059	0,163
50	39,20	21,60	193,5	1,593	2,287	0,203
100	79,31	20,69	370,8	1,899	2,569	0,214
150	121,7	18,87	507,2	2,085	2,705	0,240
200	167,5	16,25	582,4	2,224	2,765	0,288
250	220	12,00	537,6	2,342	2,730	0,409

**Tabela P-31.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Pb(II) na K-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	9,940	80,12	5,008	0,700	0,997	1,985
100	38,26	61,74	7,718	0,887	1,583	4,958
250	127,0	49,21	15,38	1,187	2,104	8,257
500	349,5	30,10	18,81	1,274	2,543	18,58
1000	714,4	28,56	35,70	1,553	2,854	20,01
2500	1890	24,40	76,25	1,882	3,276	24,79

**Tabela P-32.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Pb(II) na B-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	18,43	63,14	3,946	0,596	1,266	4,670
100	55,75	44,25	5,531	0,743	1,746	10,08
250	164,2	34,33	10,73	1,031	2,215	15,30
500	349,0	30,21	18,88	1,276	2,543	18,48
1000	740,0	26,00	32,50	1,512	2,869	22,77
2500	2044	18,23	56,97	1,756	3,311	35,88

**Tabela P-33.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Pb(II) na CMC-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	1,900	96,20	6,013	0,779	0,279	0,316
100	12,15	87,85	10,98	1,041	1,085	1,106
250	52,75	78,90	24,66	1,392	1,722	2,139
500	186,5	62,70	39,19	1,593	2,271	4,759
1000	632,6	36,74	45,93	1,662	2,801	13,77
2500	1922	23,12	72,25	1,859	3,284	26,60

**Tabela P-34.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Pb(II) na OL-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,432	56,80	10,18	-0,365	1,008	0,042
5	2,501	49,98	44,78	0,398	1,651	0,056
10	5,231	47,69	85,47	0,719	1,932	0,061
25	14,26	42,96	192,5	1,154	2,284	0,074
50	29,84	40,32	361,3	1,475	2,558	0,083
100	61,06	38,94	697,8	1,786	2,844	0,087
150	98,95	34,03	914,9	1,995	2,961	0,108
200	135,5	32,25	1156	2,132	3,063	0,117
250	184,5	26,22	1175	2,266	3,070	0,157

**Tabela P-35.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Pb(II) na ML-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,523	47,70	8,548	-0,281	0,932	0,061
5	3,090	38,20	34,23	0,490	1,534	0,090
10	6,670	33,30	59,68	0,824	1,776	0,112
25	15,71	37,16	166,5	1,196	2,221	0,094
50	31,55	36,90	330,6	1,499	2,519	0,095
100	64,90	35,10	629,0	1,812	2,799	0,103
150	99,70	33,53	901,4	1,999	2,955	0,111
200	148,20	25,90	928,3	2,171	2,968	0,160
250	194,33	22,27	997,8	2,289	2,999	0,195

**Tabela P-36.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije Pb(II) na CH-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,612	38,80	6,953	-0,213	0,842	0,088
5	3,461	30,78	27,58	0,539	1,441	0,125
10	7,470	25,30	45,34	0,873	1,656	0,165
25	19,66	21,36	95,70	1,294	1,981	0,205
50	40,41	19,18	171,9	1,606	2,235	0,235
100	82,55	17,45	312,7	1,917	2,495	0,264
150	124,20	17,20	462,4	2,094	2,665	0,269
200	167,20	16,40	587,8	2,223	2,769	0,284
250	210,00	16,00	716,8	2,322	2,855	0,293

**Tabela P-37.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije As(III) na K-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	9,965	80,07	5,004	0,699	0,998	1,991
100	30,34	69,66	8,708	0,940	1,482	3,484
250	76,38	69,45	21,70	1,337	1,883	3,519
500	154,0	69,20	43,25	1,636	2,188	3,561
1000	338,9	66,11	82,64	1,917	2,530	4,101
2500	1363	45,48	142,1	2,153	3,134	9,590

**Tabela P-38.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije As(III) na B-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	4,005	91,99	5,749	0,760	0,603	0,697
100	19,28	80,72	10,09	1,004	1,285	1,911
250	66,48	73,41	22,94	1,361	1,823	2,898
500	198,4	60,33	37,71	1,576	2,297	5,260
1000	408,5	59,15	73,94	1,869	2,611	5,525
2500	1057	57,72	180,4	2,256	3,024	5,860

**Tabela P-39.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije As(III) na CMC-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log q_e$	$\log C_e$	$C_e/q_e$
50	26,65	46,69	2,918	0,465	1,426	9,134
100	48,71	51,29	6,411	0,807	1,688	7,599
250	124,0	50,41	15,75	1,197	2,093	7,871
500	357,0	28,59	17,87	1,252	2,553	19,98
1000	830,9	16,91	21,14	1,325	2,920	39,30
2500	2079	16,84	52,62	1,721	3,318	39,51

**Tabela P-40.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije As(III) na OL-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,463	53,75	9,633	-0,335	0,984	0,048
5	2,480	50,40	45,16	0,394	1,655	0,055
10	5,954	40,46	72,50	0,775	1,860	0,082
25	16,43	34,28	153,6	1,216	2,186	0,107
50	36,14	27,72	248,4	1,558	2,395	0,145
100	74,49	25,51	457,2	1,872	2,660	0,163
150	115,5	23,02	618,8	2,062	2,792	0,187
200	160,3	19,87	712,2	2,205	2,853	0,225
250	214,2	14,32	641,6	2,331	2,807	0,334

**Tabela P-42.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije As(III) na ML-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,399	60,10	10,77	-0,399	1,032	0,037
5	2,080	58,40	52,33	0,318	1,719	0,040
10	4,800	52,00	93,19	0,681	1,969	0,052
25	15,26	38,96	174,6	1,184	2,242	0,087
50	32,86	34,28	307,2	1,517	2,487	0,107
100	66,80	33,20	595,0	1,825	2,775	0,112
150	101,9	32,10	862,9	2,008	2,936	0,118
200	139,4	30,30	1086	2,144	3,036	0,128
250	175,9	29,66	1329	2,245	3,123	0,132

**Tabela P-43.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme adsorpcije As(III) na CH-nZVI

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	R (%)	$q_e$ (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$	$C_e/q_e$
1	0,310	69,00	12,37	-0,509	1,092	0,025
5	1,700	66,00	59,14	0,230	1,772	0,029
10	4,600	54,00	96,77	0,663	1,986	0,048
25	13,20	47,20	211,5	1,121	2,325	0,062
50	29,71	40,58	363,6	1,473	2,561	0,082
100	71,91	28,09	503,3	1,857	2,702	0,143
150	110,9	26,10	701,6	2,045	2,846	0,158
200	153,1	23,48	841,4	2,185	2,925	0,182
250	200,1	19,98	895,2	2,301	2,952	0,223



**Tabela P-44.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cr(VI) na K-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	42,71	57,29	7,161	0,4638	0,1397
10	41,79	58,21	7,277	0,4461	1,374
20	38,09	61,91	7,739	0,3675	2,584
30	31,66	68,34	8,542	0,1840	3,512
45	22,23	77,77	9,722	-0,4580	4,629
60	19,41	80,59	10,07	-	5,956

**Tabela P-45.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cr(VI) na B-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	47,19	52,81	6,601	0,5199	0,1515
10	36,96	63,04	7,881	0,3078	1,269
20	36,30	63,70	7,962	0,2900	2,512
30	34,48	65,52	8,190	0,2361	3,663
45	24,30	75,70	9,462	-0,3472	4,756
60	20,70	79,30	9,912	-	6,053

**Tabela P-46.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cr(VI) na CMC-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	45,12	54,88	6,860	0,0541	0,1458
10	38,33	61,67	7,709	-0,5463	1,297
20	38,20	61,80	7,725	-0,5712	2,589
30	37,72	62,28	7,784	-0,6807	3,854
45	36,94	63,06	7,882	-0,9550	5,709
60	36,05	63,95	7,993	-	7,506

**Tabela P-47.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cr(VI) na OL-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	7,69	23,10	41,39	0,4403	0,2416
20	7,58	24,22	43,41	-0,1282	0,4608
30	7,57	24,32	43,59	-0,2533	0,6882
45	7,56	24,43	43,78	-0,4298	1,028
60	7,54	24,64	44,15	-	1,359
80	7,54	24,64	44,15	-	1,812

**Tabela P-48.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cr(VI) na ML-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	4,770	52,30	93,73	0,5366	0,1067
20	4,680	53,20	95,34	0,2619	0,2098
30	4,678	53,22	95,38	0,2533	0,3145
45	4,578	54,22	97,17	-	0,4631
60	4,578	54,22	97,17	-	0,6175
80	4,578	54,22	97,17	-	0,8233

**Tabela P-49.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cr(VI) na CH-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	7,210	27,90	50,000	0,5315	0,2000
20	7,150	28,50	51,075	0,3664	0,3916
30	7,110	28,90	51,792	0,2063	0,5792
45	7,090	29,10	52,151	0,0967	0,863
60	7,020	29,80	53,405	-	1,123
80	7,020	29,80	53,405	-	1,498

**Tabela P-50.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cd(II) na K-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	42,03	15,94	0,4981	-0,0646	2,007
10	35,13	29,74	0,9294	-0,3659	10,76
20	33,59	32,82	1,026	-0,4758	19,50
30	32,75	34,50	1,078	-0,5499	27,83
45	28,38	43,24	1,351	-2,0580	33,30
60	28,24	43,52	1,360	-	44,12

**Tabela P-51.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cd(II) na B-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	39,88	20,24	0,6325	-0,1934	1,581
10	37,32	25,36	0,7925	-0,3182	12,62
20	35,57	28,86	0,9019	-0,4303	22,18
30	35,53	28,94	0,9044	-0,4333	33,17
45	30,01	39,98	1,249	-1,624	36,02
60	29,63	40,74	1,273	-	48,13

**Tabela P-52.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cd(II) na CMC-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	47,59	4,820	0,3013	0,2282	3,320
10	38,01	23,98	1,499	-0,3065	6,672
20	37,10	25,80	1,613	-0,4202	12,40
30	36,61	26,78	1,674	-0,4965	17,92
45	34,17	31,66	1,979	-1,861	22,74
60	34,06	31,88	1,993	-	30,11

**Tabela P-53.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cd(II) na OL-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	7,242	27,58	49,42	0,2027	0,2023
20	7,170	28,30	50,71	-0,5162	0,3944
30	7,155	28,45	50,98	-1,446	0,5884
45	7,155	28,45	50,98	-1,446	0,8827
60	7,153	28,47	51,02	-	1,176
80	7,153	28,47	51,02	-	1,176

**Tabela P-54.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cd(II) na ML-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	8,962	10,38	18,60	1,110	0,5376
20	8,821	11,79	21,13	1,015	0,9466
30	8,544	14,56	26,09	0,7305	1,150
45	8,044	19,56	35,05	-	1,284
60	8,044	19,56	35,05	-	1,712
80	8,044	19,56	35,05	-	2,282

**Tabela P-55.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cd(II) na CH-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	7,25	27,50	49,28	0,3325	0,2029
20	7,20	28,00	50,18	0,0985	0,3986
30	7,14	28,60	51,25	-0,7466	0,5853
45	7,14	28,60	51,25	-0,7466	0,8780
60	7,13	28,70	51,43	-	1,167
80	7,13	28,70	51,43	-	1,555

**Tabela P-56.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cu(II) na K-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	13,01	73,98	2,312	-1,624	0,4325
10	12,80	74,40	2,325	-1,974	4,301
20	12,69	74,62	2,332	-2,426	8,577
30	12,69	74,62	2,332	-2,426	12,87
45	12,69	74,62	2,332	-2,426	19,30
60	12,63	74,74	2,336	-	25,69

**Tabela P-57.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cu(II) na B-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	29,03	41,95	1,311	-0,1758	0,7628
10	19,33	61,34	1,917	-1,214	5,217
20	18,74	62,52	1,954	-1,615	10,24
30	17,35	65,30	2,041	-	14,70
45	17,32	65,36	2,043	-	22,03
60	18,35	63,30	1,978	-	30,33

**Tabela P-58.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cu(II) na CMC-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	12,25	75,50	4,719	-0,6990	0,2119
10	11,85	76,30	4,769	-0,8239	2,097
20	11,84	76,32	4,770	-0,8275	4,193
30	11,45	77,10	4,819	-1,0000	6,226
45	10,72	78,56	4,910	-2,0580	9,165
60	10,65	78,70	4,919	-	12,20

**Tabela P-59.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cu(II) na OL-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	6,200	38,00	68,10	0,5062	0,1468
20	6,180	38,20	68,46	0,4548	0,2921
30	6,110	38,90	69,71	0,2028	0,4303
45	6,021	39,79	71,31	-	0,6311
60	6,021	39,79	71,31	-	0,8414
80	6,021	39,79	71,31	-	1,1219

**Tabela P-60.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cu(II) na ML-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	6,220	37,80	67,74	0,8554	0,1476
20	6,150	38,50	69,00	0,7719	0,2899
30	6,005	39,95	71,59	0,5205	0,4190
45	5,820	41,80	74,91	-	0,6007
60	5,820	41,80	74,91	-	0,8010
80	5,820	41,80	74,91	-	1,068

**Tabela P-61.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Cu(II) na CH-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	6,662	33,38	59,82	1,498	0,1672
20	6,321	36,79	65,93	1,404	0,3033
30	5,544	44,56	79,86	1,059	0,3757
45	4,911	50,89	91,20	-0,968	0,4934
60	4,905	50,95	91,31	-	0,6571
80	4,905	50,95	91,31	-	0,8762

**Tabela P-62.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Ni(II) na K-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	47,99	4,020	0,1256	0,2114	7,960
10	39,27	21,46	0,6706	0,0342	14,91
20	29,78	40,44	1,264	-0,3109	15,83
30	25,79	48,42	1,513	-0,6209	19,83
45	23,65	52,70	1,647	-0,9762	27,32
60	21,96	56,08	1,753	-	34,24

**Tabela P-63.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Ni(II) na B-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	32,14	35,72	1,116	-0,2631	0,8959
10	28,89	42,22	1,319	-0,4653	7,579
20	27,17	45,66	1,427	-0,6289	14,02
30	23,90	52,20	1,631	-1,5139	18,39
45	23,58	52,84	1,651	-1,9737	27,25
60	23,41	53,18	1,662	-	36,10

**Tabela P-64.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Ni(II) na CMC-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	48,61	2,780	0,1738	0,5249	5,755
10	38,78	22,44	1,403	0,3263	7,130
20	31,22	37,56	2,348	0,0700	8,520
30	28,96	42,08	2,630	-0,0494	11,41
45	23,18	53,64	3,353	-0,7696	13,42
60	21,82	56,36	3,523	-	17,03

**Tabela P-65.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Ni(II) na OL-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	8,350	16,50	29,57	0,1167	0,3382
20	8,323	16,77	30,05	-0,0839	0,6655
30	8,288	17,12	30,68	-0,7052	0,9778
45	8,277	17,23	30,88	-13,45	1,457
60	8,277	17,23	30,88	-	1,943
80	8,277	17,23	30,88	-	2,591

**Tabela P-66.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Ni(II) na ML-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	7,25	27,50	49,28	0,8968	0,2029
20	7,15	28,50	51,08	0,7848	0,3916
30	7,15	28,50	51,08	0,7848	0,5874
45	6,81	31,90	57,17	-	0,7871
60	6,81	31,90	57,17	-	1,050
80	6,81	31,90	57,17	-	1,399

**Tabela P-67.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Ni(II) na CH-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	8,29	17,10	30,65	1,231	0,3263
20	8,25	17,50	31,36	1,212	0,6377
30	8,05	19,50	34,95	1,105	0,8585
45	7,61	23,90	42,83	0,6847	1,051
60	7,34	26,60	47,67	-	1,259
80	7,34	26,60	47,67	-	1,678

**Tabela P-68.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Pb(II) na K-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	72,82	27,18	3,398	0,2964	0,2943
10	68,40	31,60	3,950	0,1542	2,532
20	65,30	34,70	4,338	0,0165	4,611
30	62,10	37,90	4,738	-0,1947	6,332
45	59,70	40,30	5,038	-0,4701	8,933
60	56,99	43,01	5,376	-	11,16

**Tabela P-69.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Pb(II) na B-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	34,26	31,48	1,968	0,6004	0,5083
10	17,63	64,74	4,046	0,2802	2,471
20	3,477	93,05	5,815	-0,8629	3,439
30	2,780	94,44	5,903	-1,301	5,083
45	2,450	95,10	5,944	-2,058	7,571
60	2,380	95,24	5,953	-	10,08

**Tabela P-70.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Pb(II) na CMC-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	26,97	73,03	9,129	0,2415	0,1095
10	16,21	83,79	10,47	-0,3993	0,9548
20	15,43	84,57	10,57	-0,5211	1,892
30	15,27	84,73	10,59	-0,5509	2,833
45	14,57	85,43	10,68	-0,7128	4,214
60	13,02	86,98	10,87	-	5,519

**Tabela P-71.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Pb(II) na OL-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	7,092	29,08	52,11	1,523	0,1919
20	6,921	30,79	55,18	1,481	0,3625
30	6,085	39,15	70,16	1,185	0,4276
45	5,231	47,69	85,47	-	0,5265
60	5,231	47,69	85,47	-	0,7020
80	5,231	47,69	85,47	-	0,9360



**Tabela P-72.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Pb(II) na ML-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	7,290	27,10	48,57	1,046	0,2059
20	6,730	32,70	58,60	0,0315	0,3413
30	6,700	33,00	59,14	-0,2695	0,5073
45	6,670	33,30	59,68	-	0,7541
60	6,670	33,30	59,68	-	1,005
80	6,670	33,30	59,68	-	1,341

**Tabela P-73.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije Pb(II) na CH-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	8,290	17,10	30,65	1,169	0,3263
20	7,730	22,70	40,68	0,6738	0,4916
30	7,470	25,30	45,34	-	0,6617
45	7,470	25,30	45,34	-	0,9925
60	7,470	25,30	45,34	-	1,323
80	7,470	25,30	45,34	-	1,764

**Tabela P-74.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije As(III) na K-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	86,27	13,73	1,716	0,9525	0,5826
10	43,97	56,03	7,004	0,5655	1,428
20	27,96	72,04	9,005	0,2243	2,221
30	27,28	72,72	9,090	0,2017	3,300
45	19,25	80,75	10,09	-0,2313	4,458
60	14,55	85,45	10,68	-	5,617

**Tabela P-75.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije As(III) na B-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	192,0	23,18	7,245	0,9116	0,1380
10	146,3	41,46	12,96	0,3884	0,7718
20	141,4	43,46	13,58	0,2607	1,473
30	140,1	43,95	13,74	0,2221	2,184
45	130,8	47,70	14,91	-0,3032	3,019
60	126,8	49,29	15,40	-	3,895

**Tabela P-76.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije As(III) na CMC-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
1	70,22	29,78	3,722	0,4295	0,2686
10	58,78	41,22	5,153	0,0997	1,941
20	56,43	43,57	5,446	-0,0154	3,673
30	55,20	44,80	5,600	-0,0909	5,357
45	53,49	46,51	5,813	-0,2237	7,741
60	48,71	51,29	6,411	-	9,359

**Tabela P-77.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije As(III) na OL-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	6,670	33,30	59,68	1,110677	0,17
20	6,370	36,30	65,05	0,876578	0,31
30	5,970	40,30	72,22	-0,44639	0,42
45	5,950	40,50	72,58	-	0,62
60	5,950	40,50	72,58	-	0,83
80	5,950	40,50	72,58	-	1,10

**Tabela P-79.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije As(III) na ML-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	6,290	37,10	66,49	1,427	0,1504
20	5,730	42,70	76,52	1,222	0,2614
30	5,100	49,00	87,81	0,7305	0,3416
45	4,800	52,00	93,19	-	0,4829
60	4,800	52,00	93,19	-	0,6438
80	4,800	52,00	93,19	-	0,8585

**Tabela P-80.** Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela adsorpcije As(III) na CH-nZVI

t (min)	C <sub>t</sub> (mg/l)	R (%)	q <sub>t</sub> (mg/g)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t/q <sub>t</sub>
10	5,280	47,20	84,59	1,086	0,1182
20	4,990	50,10	89,78	0,8444	0,2228
30	4,770	52,30	93,73	0,4838	0,3201
45	4,600	54,00	96,77	-	0,4650
60	4,600	54,00	96,77	-	0,6200
80	4,600	54,00	96,77	-	0,8267

## BIOGRAFIJA

MSc Sofija Poguberović, rođena je 03.01.1984. godine u Novom Sadu. Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, smer Diplomirani hemičar – inženjer za kontrolu kvaliteta i menadžment životne sredine, upisala je 2003. godine. Školske 2008/2009 godine upisuje Master akademske studije na istom departmanu, gde je bila angažovana kao istraživač-pripravnik i 2009. godine stiče zvanje Master-hemičar kontrole kvaliteta i upravljanja životnom sredinom. Iste godine upisuje doktorske akademske studije zaštite životne sredine na istom fakultetu i istraživanja usmerava u pravcu tretmana voda kontaminiranih metalima primenom nanomaterijala. Od 2009. godine je zaposlena u JKP „Vodovod i kanalizacija“ Inđija na poslovima kontrole kvaliteta vode. Autor je jednog rada objavljenog u vodećem međunarodnom časopisu i autor i koautor šest radova objavljenih na međunarodnim i domaćim konferencijama.



*U Novom Sadu 2016. godine*

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA DOKUMENTACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Sofija Poguberović

AU

Mentor: Vanredni profesor dr Dejan Krčmar

MN

Naslov rada: Uklanjanje metala iz vode primenom stabilisanog i „zelenom“  
sintezom produkovanog nano gvožđa (0)

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: Srpski (latinica)

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

UGP

Godina: 2016.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.

MA

Fizički opis rada: 7/193/310/37/72/-/1  
(broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: Hemija

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: metali, voda, nano gvožđe (0), stabilizacija nano gvožđa (0), nano gvožđe (0) produkovano „zelenom“ sintezom

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja  
Obradovića 3.

ČU

Važna napomena: -

VN

Izvod:

Predmet izučavanja ove disertacije je ispitivanje mogućnosti primene stabilisanog nano Fe(0) i „zelenom“ sintezom produkovanog nano Fe(0) u uklanjanju Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i As(III) iz vode. Sinteza nano Fe(0) za stabilizaciju izvršena je konvencionalnom metodom redukcije gvožđa sa natrijum borhidridom u prisustvu materijala za stabilizaciju: kaolinita, bentonita i karboksimetil celuloze. Za „zelenu“ sintezu nano Fe(0) korišćeno je lišće drveća: hrasta, duda i višnje. Karakterizacija dobijenih nanomaterijala izvršena je transmisionom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Rezultati karakterizacije su pokazali da se tokom sinteze nano Fe(0) natrijum borhidridom i stabilizacije kaolinitom, bentonitom i karboksimetil celulozom, formiraju nano čestice Fe(0) veličine 20 do 90 nm, dok su veličine čestica nano Fe(0) sintetisanih „zelenom“ metodom iznosile 10-30 nm i okarakterisane su kao nano čestice sfernog oblika, različitih veličina bez značajane aglomeracije. Primena nano Fe(0) na efikasnost uklanjanja metala iz vode ispitivana je pri različitim uslovima: uticaju doze nanomaterijala, početne koncentracije metala, pH vrednosti rastvora i kontaktnog vremena. Dobijeni rezultati prilikom ispitivanja uticaja doze nanomaterijala na efikasnosti uklanjanja odabranih metala iz vode primenom stabilisanih i „zelenih“ nanomaterijala pokazali su da se povećanjem doze nanomaterijala povećava efikasnost uklanjanja. Prilikom primene stabilisanih nanomaterijala, koncentracije 14.00 gFe(0)/l, postignute su visoke efikasnosti uklanjanja, već pri dozama od 2 ml, dok je efikasnost uklanjanja primenom „zelenih“ nanomaterijala koncentracije 1,395 gFe(0)/l bila niža. Prilikom ispitivanja uticaja pH vrednosti na uklanjanje metala iz vode primenom ispitivanih nanomaterijala, određeni su optimalni opsezi pH vrednosti pri kojima se postiže najveća adsorpcija metala na ispitivanim nanomaterijalima. Veza između metala i ispitivanih nanomaterijala objašnjena je modelovanjem

Langmuir-ove i Freunlich-ove adsorpcione izoterme. Veće adsorpcione kapacitete prilikom adsorpcije svih ispitivanih metala pokazali su nanomaterijali produkovani „zelenom“ sintezom u odnosu na stabilisane nanomaterijale, što je povezano sa veličinom čestica, tj. manje nanočestice nanomaterijala produkovanih „zelenom“ sintezom imaju veću specifičnu površinu i samim tim mogu ponuditi više reaktivnih mesta, veću reaktivnost i bolju disperziju. Ispitivanje kinetike adsorpcije Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) i As(III) na ispitivanim stabilisanim i „zelenom“ sintezom produkovanim nanomaterijalima pokazalo je veoma brzu reakciju adsorpcije metala na ispitivanim nanomaterijalima i bolje slaganje eksperimentalno dobijenih podataka sa pseudo-drugim kinetičkim modelom. Rezultati dobijeni u ovom istraživanju omogućiće procenu primene nano Fe(0) za uklanjanje metala iz vode, posebno adsorpciju metala iz vode kao i odabir najefikasnijeg i najekonomičnijeg adsorbensa za uklanjanje različitih metala iz vode.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 26.01.2015.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Dejan Krčmar, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Srđan Rončević, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Mile Klašnja, redovni profesor u penziji Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE  
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents code: PhD thesis

CC

Author: Sofija Poguberović

AU

Mentor: Associate Professor dr Dejan Krčmar

MN

Title: Removal of metals from water using stabilized and “green” method  
produced nano iron (0)

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian (Latin alphabet)

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2016.

PY

Publisher: Author’s reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3

PP



Physical description: : 7/193/310/37/72/-/1  
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Keywords: metals, water, nano iron (0), stabilized nano iron (0), nano iron (0)  
produced by "green" synthesis

UC

Holding data: Department of Chemistry (Library), Novi Sad, Trg Dositeja

Obradovica 3

HD

Note: -

**Abstract:**

This work is concerned with exploring the possibility of application of stabilized nano Fe(0) and nano Fe (0) produced by "green" synthesis in the removal of Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and As(III) from the water. Synthesis of nano Fe(0) for the stabilization is carried out according to conventional method of iron reduction with sodium borohydride in the presence of a material for stabilization: kaolinite, bentonite and carboxymethyl cellulose. Leaves of oak, mulberry and cherry trees used for "green" synthesis of nano Fe(0). Characterization of nanomaterials was performed by transmission and scanning electron microscopy. The characterization results have shown that during the synthesis and stabilization of nano Fe (0) process formed nanoparticles with size from 20 to 90 nm, while the nano Fe (0) particles synthesized by "green" method were within the size of 10-30 nm and characterized as spherical nanoparticles with various sizes without significant agglomeration. Application of nano Fe (0) on the removal efficiency of metals from water was studied under different conditions: the influence of nanomaterials dose, the initial metal concentrations, pH value of the solution and the contact time. The results obtained during the examination of the impact of nanomaterial dose on the removal efficiency of selected metals from water have shown that increasing of nanomaterial dose increases removal efficiency. High removal efficiency is achieved when used 2 ml of stabilized nanomaterials, concentration of 14.00 gFe(0)/L, while when "green" nanomaterials, concentration of 1,395 gFe(0)/L, were used the removal efficiency was lower. The optimal ranges of pH values at which the tested nanomaterials reach the maximum adsorption of metals were obtained, during the examination of the influence of pH value on removal of metals from water by using the tested nanomaterials. The relation between the metals and tested nanomaterials is explained by modeling of Langmuir's and Freundlich's adsorption isotherm. Nanomaterials produced by "green" synthesis showed higher adsorption capacity than stabilized nanomaterials, which is related with

particle size, i.e. the nanoparticles produced by "green" synthesis have less particles, higher specific surface area and therefore can offer more reactive sites, greater reactivity and better dispersion. Kinetics tests showed a very fast adsorption of metal on the tested nanomaterials and better agreement with the experimental data to second pseudo-kinetic model. The results obtained in this study will enable the assessment of the application of nano Fe (0) for the removal of metals from water, especially for the adsorption of metals from water as well as the selection of the most efficient and most economical of the adsorbent for the removal of various metals from water.

Accepted by the Scientific Board on: 26.01.2015.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

DB

President: dr Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Dejan Krčmar, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad,  
mentor

Member: dr Srđan Rončević, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Mile Klašnja, Full Professor Retired, Faculty of Technology, Novi Sad