

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO – METALURŠKI FAKULTET

Dragana L. Milošević

**MODIFIKACIJA, KARAKTERIZACIJA I
PRIMENA ADSORBENATA NA BAZI GLJIVE
Handkea utriformis ZA UKLANJANJE JONA
METALA IZ VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Dragana L. Milošević

**MODIFICATION, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION OF ADSORBENTS BASED ON
THE FUNGI *Handkea utriformis* FOR THE
REMOVAL OF METAL IONS FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

MENTOR:

dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

dr Milan Milivojević, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

dr Zlate Veličković, vanredni profesor
Univerzitet odbrane u Beogradu, Vojna akademija

dr Predrag Petrović, naučni saradnik
Inovacioni centar Tehnološko–metalurški fakultet d.o.o.

DATUM ODBRANE: _____

Zahvalnica

Eksperimentalna istraživanja ove doktorske disertacije obavljena su u Centru za ekologiju i tehnoekonomiku Istituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Katedri za organsku hemiju i Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Najpre želim da izrazim veliko poštovanje i zahvalnost dr Radi Petrović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na podršci, stručnoj pomoći i korisnim savetima koje mi je nesebično pružila ne samo tokom izrade ove doktorske disertacije već i tokom celokupnih akademskih i doktorskih studija.

Veliku zahvalnost dugujem dr Aleksandru Marinkoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, za veliku posvećenost, trud, pruženo znanje i podršku prilikom celokupne pripreme i realizacije istraživanja, kao i za smernice u naučnoistraživačkom radu.

Zahvaljujem se dr Zlateu Veličkoviću, vanrednom profesoru Vojne akademije Univerziteta odbrane u Beogradu, na velikoj pomoći prilikom obrade i tumačenja rezultata i stručnim savetima tokom realizacije ove doktorske disertacije i dr Milanu Milivojeviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na podršci i stručnim sugestijama.

Najiskrenije se zahvaljujem dr Predragu Petroviću iz Inovacionog Centra Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na stručnoj pomoći i veoma korisnim sugestijama u interpretaciji i diskusiji rezultata koje su značajno doprinele da ova disertacija bude bolja.

Kolegama sa Katedre za Neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i kolegama iz Centra za ekologiju i tehnoekonomiku Istituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju se zahvaljujem na stručnoj i prijateljskoj pomoći i podršci od samog početka mog naučnoistraživačkog rada.

Neizmernu zahvalnost dugujem mojoj porodici ocu Lazaru, majci Milici i sestri Sanji na beskrajnoj ljubavi, podršci i razumevanju tokom izrade ove disertacije.

MODIFIKACIJA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA ADSORBENATA NA BAZI GLJIVE *Handkea utriformis* ZA UKLANJANJE JONA METALA IZ VODE

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je modifikacija alkalno aktiviranog subglebalnog tkiva gljive *Handkea utriformis* aluminijum–oksidom i hidroksiapatitom (HAp) i ispitivanje adsorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na dobijenim materijalima u poređenju sa adsorpcijom na polaznim materijalima. Navedeni materijali su izabrani zbog netoksičnosti, niske cene, hemijske i termičke stabilnosti, kao i mogućnosti dobijanja iz prirodnih izvora i otpada.

Dosadašnja istraživanja su potvrdila da γ -aluminijum–oksid ($\gamma-Al_2O_3$) i HAp, u različitim oblicima, imaju afinitet za adsorpciju jona metala iz vodenih rastvora i da se kapacitet adsorpcije povećava sa smanjenjem veličine čestica. Međutim, velika sklonost ka aglomeraciji veoma finih čestica dovodi do stvaranja agregata, što smanjuje površinu dostupnu za adsorpciju, pa samim tim i njihove adsorpcione sposobnosti. Sa ciljem da se spreči stvaranje agregata i poveća adsorpcioni kapacitet, tkivo alkalno aktivirane subglebe gljive *Handkea utriformis* je korišćeno kao nosač za HAp i materijale na bazi $\gamma-Al_2O_3$.

Poroznost i broj površinskih funkcionalnih grupa (amino i hidroksilnih) subglebe (Su) je povećan alkalnom aktivacijom (Sa). Hemijska analiza subglebe je potvrdila prisustvo polisaharida i proteina, odnosno funkcionalnih grupa pogodnih za adsorpciju katjona metala iz vode, ali i za dalju modifikaciju u cilju dobijanja materijala sa boljim adsorpcionim svojstvima.

Poboljšanje adsorpcionih svojstava aluminijum–oksida je ostvareno sintezom trodimenzionalnog makroporoznog (3DOM) γ -aluminijum–oksida strukturno modifikovanog gvožđe(III)–oksidom, $(Al,Fe)_2O_3$, a zatim i površinski aminosilanom, $(Al,Fe)_2O_3$ APTES. Površinskom modifikacijom su uvedene amino funkcionalne grupe, čime je izvršen dodatan uticaj na poboljšanje adsorpcionih svojstava prema ispitivanim katjonima, ali i ostvarena mogućnost kovalentnog vezivanja na alkalno aktiviranu površinu subglebe preko 3-(karbometoksi) propanoil hlorida (CPC), $(SaCPC-(Al,Fe)_2O_3$ APTES). Sinteza 3DOM $(Al,Fe)_2O_3$ je ostvarena korišćenjem koloidnog kristalnog šablona – poli(metil metakrilata), i pokazala se pogodnom za dobijanje materijala koji je makroporozan, velikog kapaciteta adsorpcije prema jonima metala, pri čemu je uloga sfernih čestica poli(metil metakrilata) bila ključna za formiranje makro-pora.

Hidroksiapatit je deponovan na Sa, metodom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR metoda), kojom je postignuta kontrolisana brzina rasta kristala. Nanošenjem apatita u 15, 25 ili 30 ciklusa po 5 s natapanja u svakom prekursoru, sa ispiranjem vodom između ciklusa, formiran je relativno uniforman i homogen HAp film na površini nosača, sastavljen od agregata finih čestica, što je rezultiralo hrapavom površinom i poroznom strukturom. Povećanjem broja ciklusa količina deponovanog apatita se povećavala, pa je za dalju karakterizaciju, ispitivanja kinetike i adsorpcije/desorpcije, kao najoptimalniji korišćen Sa–HAp sintetisan u 25 ciklusa.

Morfologija polaznih i sintetisanih materijala ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), teksturalna svojstva adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota (BET metoda), hemijski sastav energetskom disperzionom spektroskopijom (EDS), a vrste veza infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Tačka nultog naelektrisanja je određena uravnotežavanjem posebnih proba.

Kinetika adsorpcije jona na svim ispitivanim materijalima se bolje opisuje modelom pseudo–drugog reda nego modelima pseudo–prvog i prvog reda, što ukazuje na uspostavljanje hemijskih interakcija između adsorbata i slobodnih mesta na površini adsorbenata. Veber–Morisov kinetički model je pokazao da brzinu adsorpcije određuju i intračestična difuzija i difuzija kroz granični sloj.

Proces adsorpcije se u slučaju Su, Sa i Sa–HAp najbolje opisuje Langmirovim modelom, što ukazuje da dolazi do monoslojne adsorpcije. Adsorpcioni kapaciteti Sa–HAp pri svim ispitivanim temperaturama su bili veći u odnosu na adsorpcione kapacitete Sa i Su. Pretpostavlja se da je

deponovanje HAp-a na Sa dovelo do povećanja broja hidroksilnih grupa, što je pored postojećih amino grupa u Sa, uvedenih zahvaljujući alkalnom tretmanu, dodatno doprinelo većem adsorpcionom kapacitetu Sa-HAp u odnosu na Sa i Su.

Proces adsorpcije se u slučaju $(Al,Fe)_2O_3$, $(Al,Fe)_2O_3APTES$ i $SaCPC-(Al,Fe)_2O_3APTES$ najbolje opisuje Frojndlihovim modelom, odnosno adsorpcija je višeslojna sa heterogenom raspodelom aktivnih centara na površini materijala. Adsorpcioni kapaciteti $SaCPC-(Al,Fe)_2O_3APTES$ pri svim ispitivanim temperaturama su bili veći u odnosu na adsorpcione kapacitete Sa i $(Al,Fe)_2O_3APTES$. Iako površinska modifikacija aminosilanom ($(Al,Fe)_2O_3APTES$) nije dovela do povećanja specifične površine, u odnosu na strukturno modifikovan materijal ($(Al,Fe)_2O_3$), veći adsorpcioni kapaciteti aminofunkcionalizovanog materijala su posledica funkcionalnosti površine.

Adsorpcioni kapaciteti hibridnih materiala $SaCPC-(Al,Fe)_2O_3APTES$ i $Sa-HAp$ za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na početnoj $pH = 6$, odnosno $6,5$ su veći od kapaciteta polaznih materijala (Su, Sa, $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3APTES$) zahvaljujući manjem stepenu aglomeracije i time većoj dostupnosti površine. Za sve jone i ispitivane materijale povišenje temperature dovodi do povećanja adsorpcionog kapaciteta, što ukazuje da je proces adsorpcije endoterman.

Ključne reči: *Handkea utriformis*, subgleba, modifikacija, γ -aluminijum-oksidi, gvožđe(III)-oksidi, aminosilan, hidroksiapatit, teški metali, šaržna adsorpcija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Modification, characterization and application of adsorbents based on the fungi *Handkea utriformis* for the removal of metal ions from water

Summary

The aim of this study was to investigate the influence of modification of alkali-activated subgleba of the mosaic puffball mushroom (*Handkea utriformis*) using alumina and hydroxyapatite (HAp) on the adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions on the obtained materials compared to adsorption on starting materials. These materials were chosen because of their non-toxicity, low cost, chemical and thermal stability, insolubility in water, as well as possibility of obtaining from natural sources and waste.

Previous research showed that γ -alumina ($\gamma-Al_2O_3$) and HAp, in different forms, have an affinity for the adsorption of metal ions from aqueous solutions. However, a great tendency towards agglomeration of very fine particles leads to the formation of aggregates, reducing the area available for adsorption and thus their adsorption capacity. To prevent the formation of aggregates and increase the adsorption capacity, alkali-activated subgleba was used as a substrate for deposition of HAp and material based on $\gamma-Al_2O_3$.

The porosity and number of surface functional groups (amino and hydroxyl) of the subgleba (Su) are increased by alkaline activation (Sa). Chemical analysis of subgleba confirmed the presence of polysaccharides and proteins, i.e. functional groups suitable for adsorption of metal cations from water, but also for further modification to obtain materials with better adsorption properties.

The improvement of the adsorption properties of alumina was achieved by the synthesis of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) alumina doped with iron (III)-oxide, $(Al, Fe)_2O_3$, and subsequently surface modified with amino silane $(Al, Fe)_2O_3$ APTES. Amino groups introduced by surface modification had an additional impact on improving the adsorption properties according to the tested cations, but also achieved the possibility of covalent binding to the alkali-activated surface of the subgleba via 3-(carbomethoxy)propanoyl chloride (CPC), $(SaCPC-(Al, Fe)_2O_3$ APTES). The synthesis of 3DOM $(Al, Fe)_2O_3$ was achieved using a colloidal crystal template – poly(methylmethacrylate) and this method was appropriate to obtain a macroporous material with a high adsorption capacity toward metal ions, while the role of spherical particles of poly(methylmethacrylate) was crucial for the formation of macropores.

Alkali treated subglebal material (Sa) was used as a substrate for the deposition of hydroxyapatite by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method that achieved a controlled crystals growth rate. A relatively uniform and homogeneous HAp film, composed of aggregated fine particles, was formed on the substrate surface in 15, 25 or 30 cycles by immersing in each precursor for 5 s and rinsing with water between cycles, providing a rough surface and porous structure. Since the amount of deposited apatite increased with the increasing number of cycles, for further characterization, kinetics and adsorption/desorption tests, Sa-HAp synthesized in 25 cycles was used as the most optimal.

The morphology of the starting and synthesized materials was examined using scanning electron microscopy (SEM), textural properties by nitrogen adsorption/desorption isotherms at the temperature of liquid nitrogen (BET method), chemical composition was determined using the energy dispersive spectroscopy (EDS), types of bonds were determined using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The point of zero charge was determined using the pH drift method.

The kinetic study of ion adsorption of all tested materials showed that pseudo-second order was the model that best described the experimental adsorption data compared to pseudo first and first order models, indicating the formation of chemical interactions between adsorbates and free sites on the adsorbent surface. The Weber-Morris kinetic model showed that the rate of adsorption is determined by both intraparticle diffusion and boundary layer diffusion.

The adsorption process of Su, Sa and Sa–HAp was better described by the Langmuir model, indicating that monolayer adsorption occurs. The adsorption capacities of Sa–HAp, at all examined temperatures, were higher than the adsorption capacities of Sa and Su. It is assumed that the deposition of HAp on Sa led to an increased number of hydroxyl groups, which in addition to the existing amino groups in Sa, introduced due to alkaline treatment, provided the higher adsorption capacity of Sa–HAp compared to Sa and Su.

The adsorption on $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ and SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ was better described by the Freundlich model, i.e. adsorption is multilayered with heterogeneous distribution of active sites on the material surface. The adsorption capacities of SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, at all examined temperatures, were higher than the adsorption capacities of Sa and $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$. Although surface modification with amino silane ($(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$) did not increase specific surface area compared to structurally modified material $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, higher adsorption capacities of amino–functionalized material are a consequence of surface functionality.

The capacities of the hybrid materials SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ and Sa–HAp for Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} , at the initial pH = 6 or 6.5, are higher than the capacities of the starting materials (Su, Sa, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ and $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$) due to lower degree of agglomeration and thus greater surface availability. For all ions and tested materials, the increase in temperature leads to an increase in the adsorption capacity, which indicates that the adsorption process is endothermic.

Key words: *Handkea utriformis*, subgleba, modification, γ –alumina, iron(III)–oxide, aminosilane, hydroxyapatite, heavy metals, batch adsorption

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Chemical Engineering

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. Gljive kao potencijalni adsorbenti jona metala	3
2.1.1. Hemijski sastav gljiva.....	3
2.1.2. Puhare.....	4
2.1.3. Bioakumulacija metala u gljivama.....	6
2.1.4. Bioadsorpcija i mehanizam bioadsorpcije jona metala od strane gljiva	7
2.1.5. Modifikacija gljiva.....	8
2.2. Materijali na bazi hidroksiapatita	10
2.2.1. Vrste, struktura, svojstva i primena hidroksiapatita.....	10
2.2.2. Metode sinteze hidroksiapatita.....	11
2.2.3. Primena hidroksiapatita za adsorpciju jona metala iz vodenih rastvora	13
2.3. Trodimenzionalni makroporozni materijali.....	15
2.3.1. Princip sinteze trodimenzionalnih makroporoznih materijala	15
2.3.2. Sinteza trodimenzionalnih makroporoznih oksida metala sol–gel metodom	16
2.3.3. Trodimenzionalni makroporozni oksidi metala na bazi aluminijum–oksida.....	17
2.3.3.1. Svojstva aluminijum–oksida.....	17
2.3.3.2. Dosadašnja istraživanja sinteze trodimenzionalnih makroporoznih oksida metala na bazi aluminijum–oksida	18
2.3.4. Primena 3DOM i drugih oblika oksida aluminijuma i gvožđa za adsorpciju zagađujućih materija	18
2.4. Metode nanošenja tankih filmova na nosače.....	19
2.4.1. Sinteza materijala metodom naizmjenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR).....	19
2.4.2. Deponovanje hidroksiapatita i aluminijum–oksida na različitim nosačima	21
3. EKSPERIMENTALNI DEO	23
3.1. Polazni materijal i hemikalije.....	23
3.2. Alkalni tretman subglebe.....	23
3.3. Sinteza adsorbenata na bazi alkalno tretirane subglebe i hidroksiapatita.....	23
3.4. Sinteza adsorbenata na bazi subglebe i modifikovanog aluminijum–oksida.....	24
3.4.1. Strukturna modifikacija aluminijum–oksida gvožđe(III)–oksidom.....	24
3.4.2. Površinska modifikacija aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom aminosilanom.....	25

3.4.3.	Sinteza adsorbenta na bazi modifikovane alkalno aktivirane subglebe i površinski modifikovanog aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom	25
3.5.	Metode karakterizacije adsorbenata	25
3.5.1.	Hemijska analiza subglebe.....	25
3.5.1.1.	Ekstrakcija /frakcionizacija subglebe	25
3.5.1.2.	Analiza ukupnih ugljenih hidrata i monosaharida	25
3.5.1.3.	Analiza proteina.....	26
3.5.2.	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR.....	26
3.5.3.	Raman spektroskopija	26
3.5.4.	Rendgenska difrakciona analiza – XRD.....	27
3.5.5.	Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM.....	27
3.5.6.	Energetska disperziona spektroskopija x–zraka – EDS.....	27
3.5.7.	Određivanje teksturalnih svojstava	27
3.5.8.	Termijske analize	27
3.5.9.	Određivanje ukupnog sadržaja baznih, kiselih i karboksilnih grupa	27
3.5.10.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja	28
3.6.	Ispitivanje adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}	28
3.6.1.	Ispitivanje uticaja pH i kontaktnog vremena	28
3.6.2.	Određivanje adsorpcionih izoterma na različitim temperaturama.....	29
3.6.3.	Desorpcija	29
3.6.4.	Kinetički modeli adsorpcije	29
3.6.5.	Modeli adsorpcionih izoterma	30
3.6.6.	Termodinamika procesa adsorpcije	31
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	32
4.1.	Karakterizacija i adsorpciona svojstva subglebe i alkalno aktivirane subglebe.....	32
4.1.1.	Hemijska analiza subglebe.....	32
4.1.2.	Strukturna karakterizacija subglebe i alkalno aktivirane subglebe FTIR i Raman spektroskopijom.....	35
4.1.3.	SEM analiza i teksturalna svojstva alkalno aktivirane subglebe	36
4.1.4.	Ukupni sadržaj baznih, kiselih i karboksilnih grupa.....	37
4.1.5.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) alkalno aktivirane subglebe	37
4.1.6.	Ispitivanje uticaja pH i kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa....	38
4.1.7.	Kinetika adsorpcije	40
4.1.8.	Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama	43
4.1.9.	Termodinamika procesa adsorpcije	46

4.1.10.	Mehanizam adsorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na alkalno aktiviranoj subglebi.....	46
4.1.11.	Desorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa alkalno aktivirane subglebe.....	47
4.2.	Karakterizacija i adsorpciona svojstva alkalno aktivirane subglebe modifikovane hidroksiapatitom.....	49
4.2.1.	SEM analiza	49
4.2.2.	EDS i teksturalna svojstva	52
4.2.3.	Strukturna karakterizacija FTIR i Raman spektroskopijom	53
4.2.4.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}).....	54
4.2.5.	Ispitivanje uticaja pH i kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa–HAp	55
4.2.6.	Kinetika adsorpcije	56
4.2.7.	Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama	59
4.2.8.	Termodinamika procesa adsorpcije	61
4.2.9.	Mehanizam adsorpcije	62
4.2.10.	Desorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa alkalno aktivirane subglebe modifikovane hidroksiapatitom.....	63
4.3.	Poređenje adsorpcije na Sa i Sa–HAp sa literaturnim podacima o adsorpciji na sličnim adsorbentima	65
4.4.	Karakterizacija i adsorpciona svojstva $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3APTES$	66
4.4.2.	Termijska analiza $(Al,Fe)_2O_3APTES$	67
4.4.3.	Rendgenska difrakciona i energetsko disperziona analiza $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3APTES$	67
4.4.4.	Strukturna karakterizacija FTIR spektroskopijom	69
4.4.5.	SEM analiza	70
4.4.6.	Teksturalne karakteristike $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3APTES$	71
4.4.7.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}).....	73
4.4.8.	Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3APTES$	75
4.4.9.	Kinetika adsorpcije	75
4.4.10.	Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama	79
4.4.11.	Termodinamika procesa adsorpcije.....	81
4.4.12.	Mehanizam adsorpcije.....	82
4.5.	Poređenje adsorpcije sa literaturnim podacima sličnih adsorbenata	84
4.6.	Analiza materijala na bazi Sa, aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom i površinski modifikovanog APTES–om	85
4.6.1.	Strukturna karakterizacija FTIR spektroskopijom.....	85

4.6.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM.....	86
4.6.3.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}).....	87
4.6.4.	Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SaCPC– (Al,Fe) ₂ O ₃ APTES	88
4.6.5.	Kinetika adsorpcije	88
4.6.6.	Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama	90
5.	ZAKLJUČAK	94
6.	LITERATURA.....	97
	Biografija	110
	Izjava o autorstvu	113
	Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	114
	Izjava o korišćenju	115
	Ocena izveštaja o proveri originalnosti doktorske disertacije	117

1. UVOD

Uprkos značajnom tehnološkom napretku i otkrićima, prečišćavanje zagađenih voda je i dalje kritično globalno pitanje. Zagađenje voda nastaje različitim antropogenim aktivnostima u brojnim sektorima industrije, poljoprivrede, komunalnih delatnosti itd., i čini pretnju po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Ukoliko se ne tretiraju pravilno teški metali u otpadnim vodama predstavljaju veliku pretnju po ljudsko zdravlje, zbog čega je njihovo uklanjanje od velike važnosti [1]. Najčešće prisutni teški metali u otpadnim vodama različitih industrija su Cd, Pb, Zn, Fe, Cu, Ni, Mn, Hg i Co, i smatraju se toksičnim jer ljudski organizam nema sposobnost njihove resorpcije što dovodi do akumulacije u mekim tkivima [2]. Joni metala se iz vodenih rastvora mogu efikasno ukloniti različitim hemijskim, membranskim, elektrohemijskim postupcima, jonskom izmenom, itd. Izbor odgovarajućeg postupka prečišćavanja zavisi, pored vrste teškog metala, od troškova, efikasnosti, uticaja na životnu sredinu, itd. [3]. Jedan od najčešće korišćenih postupaka za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora je adsorpcija zbog svoje fleksibilnosti u dizajnu, efikasnosti i ekonomičnosti [4] [5].

Gljive [6] [7] [8] u svojoj strukturi sadrže veliki broj funkcionalnih grupa koje mogu interagovati sa jonima putem elektrostatičkih interakcija, jonske izmene, kompleksiranja itd. [9] [10] i potencijalno se mogu koristiti kao bioadsorbenti za uklanjanje jona metala iz vode. Puhare predstavljaju grupu široko rasprostranjenih gljiva koje proizvode zatvorena, uglavnom sferična plodonosna tela. Mlada plodonosna tela puhara su kompaktna, čvrsta i bela, ali tokom sazrevanja prolaze kroz brz proces autolize [11]. Unutrašnjost puhara – gleba se transformiše u praškastu, tamnu sporonosnu masu, koja je našla primenu u tradicionalnoj medicini širom sveta [11]. Donji deo plodonosnog tela – subgleba je prepoznatljive kompaktne sunderaste konzistencije. Potpunim sazrevanjem, cela plodonosna tela postaju suva i dobijaju tamnu boju [12]. Trbušasta puhara (*Handkea utriformis*) [13] je jestiva kada je mlada i visoko je rangirana u pogledu svojih organoleptičkih svojstava [14]. Poznato je da su donji delovi trbušaste puhare, koji se uglavnom sastoje od subglebalnog tkiva, dugo postojani u prirodi, a plodonosna tela iz prethodnih godina se mogu sresti u proleće [13]. Hemijska istraživanja puhara su uglavnom fokusirana na njihovu nutritivnu vrednost i medicinski potencijal. Opšte je poznato da se ćelijski zidovi gljiva sastoje od polisaharida (glukana, hitina, manana) i proteina. Dok se komponente zida glebalnog tkiva raspadaju nakon sazrevanja, precizne hemijske promene kroz koje prolazi subglebalno tkivo nisu dobro poznate. Subgleba dobija tamno braon boju, isušuje se i postaje sunderasta, ali i njena površina postaje hidrofobna, za razliku od bilo čega što se može videti kod drugih grupa gljiva. Potencijal bioadsorpcije gljive *Handkea utriformis* (u literaturi poznate i kao *Lycoperdon utriforme*, *Lycoperdon caelatum*, *Calvatia utriformis* ili *Bovistella utriformis*), nije dovoljno istražen [14]. Zbog činjenice da ovaj materijal pokazuje produženu otpornost na mikrobnu i oksidativnu razgradnju u prirodi, može se smatrati bezbednim po zdravlje ljudi kao jestiva vrsta. Njegova zrela subgleba (Su) je u ovom radu korišćena kao novi biorazgradivi, ali relativno stabilan materijal za adsorpciju katjona teških metala iz vodenih rastvora. Poboljšanje kapaciteta adsorpcije Su je moguće hemijskim tretmanom rastvorima baza, čime se uklanjaju spore i nečistoće i povećava hidrofilitet površine [15], [16]. Drugi način za poboljšanje kapaciteta adsorpcije je korišćenje Su kao nosača za taloženje čestica neorganskog materijala (γ -Al₂O₃ ili hidroksiapatita) sa visokim kapacitetom adsorpcije za teške metale, korišćenjem odgovarajuće metode sinteze.

Jedinstvena svojstva kao što su netoksičnost, biokompatibilnost, niska cena, hemijska i termička stabilnost i nerastvorljivost u vodi, kao i mogućnost dobijanja iz prirodnih izvora i otpada, čine hidroksiapatit (HAp) i γ -Al₂O₃ ekološki prihvatljivim i pogodnim za tretman otpadnih voda [17] [18]. Brojna istraživanja su pokazala da se HAp i γ -Al₂O₃ mogu koristiti kao adsorbenti za tretman otpadnih voda kontaminiranih teškim metalima. Heterogena priroda površine ovih materijala omogućava različite mehanizme uklanjanja (jonska izmena, rastvaranje–taloženje, površinsko kompleksiranje) [19]. Prethodne studije su pokazale da mehanizam adsorpcije zavisi od broja kiselo–baznih aktivnih mesta na površini materijala, parametara adsorpcije, tj. vremena kontakta, pH, prirode jonskih vrsta, itd. [19]. Poznato je da adsorbenti na bazi oksida gvožđa, u

formi mikro i nanočestica, imaju visok afinitet prema jonima metala i oksianjonima [20] [21]. Poboljšanje adsorpcionih svojstava aluminijum–oksida može se postići dopiranjem gvožđe(III)–oksidom [22]. Takođe, γ - Al_2O_3 je pogodan za površinsku modifikaciju zahvaljujući prisustvu velikog broja površinskih Al-OH grupa. Funkcionalizacija površine γ - Al_2O_3 organskim molekulima se ostvaruje njihovim kovalentnim vezivanjem za površinu adsorbenta, što značajno poboljšava kapacitet adsorpcije jona metala usled uvođenja novih funkcionalnih grupa [23].

Neki od nedostataka korišćenja ovih materijala [24] su niska mehanička čvrstoća, krtost, sklonost ka aglomeraciji što otežava praktičnu primenu usled otežanog odvajanja od tretirane vode. U cilju sprečavanja agregacije, čestice HAp i γ - Al_2O_3 se mogu nanositi na različite nosače i na taj način povećati njihovu disperznost ali i adsorpcioni kapacitet prema zagađujućim materijama. Neki od do sada korišćenih nosača za deponovanje HAp-a i γ - Al_2O_3 su biougljevi dobijeni pirolizom različitih biljaka [25] [26], pepeo nastao sagorevanjem uglja [27], agarosa [28], pulpa jabuke [29], arapska guma [30], itd.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza adsorbenata na bazi subglebe gljive *Handkea utriformis* i ispitivanje njihovih adsorptivnih svojstava za uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona iz vode. Subgleba je korišćena kao nosač za deponovanje materijala na bazi γ -aluminijum–oksida i hidroksiapatita. Sintetisani su prahovi trodimenzionalnog makroporoznog (3DOM) γ -aluminijum–oksida dopirani gvožđe(III)–oksidom i površinski funkcionalizovani (3-aminopropil)trietoksisilanom. Prah 3DOM γ -aluminijum–oksida dopiran gvožđe(III)–oksidom je pripremljen sol–gel metodom, a trodimenzionalna struktura materijala je postignuta korišćenjem koloidnog kristalnog šablona – poli(metil metakrilata). γ -aluminijum–oksid prethodno strukturno i površinski modifikovan je povezan sa nosačem preko 3-(karbometoksi)propionil hlorida (CPC). Hidroksiapatit je sintetisan metodom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR metoda) u prisustvu subglebe, pri različitom broju ciklusa u cilju određivanja najoptimalnijeg stepena deponovanja hidroksiapatita.

Naučni ciljevi istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su:

- Utvrđivanje hemijskog sastava subglebe gljive *Handkea utriformis*;
- Povećanje poroznosti i broja površinskih funkcionalnih grupa (amino i hidroksilnih) subglebe alkalnom aktivacijom;
- Sinteza aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom sol–gel metodom, korišćenjem soli aluminijuma i gvožđa ($\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ i FeCl_3) i ispitivanje adsorpcionog kapaciteta dobijenog materijala;
- Površinska modifikacija aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom organosilanom ((3-aminopropil)trietoksisilan) i ispitivanje adsorpcionih svojstava dobijenog materijala;
- Modifikacija subglebe površinski modifikovanim aluminijumom–oksidom dopiranim gvožđe(III)–oksidom u cilju poboljšanja sposobnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona iz vodenih rastvora;
- Sinteza hibridnog adsorbenta deponovanjem hidroksiapatita metodom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije na subglebu i ispitivanje adsorpcionih svojstava dobijenog materijala;
- Poređenje adsorpcionih svojstava materijala na bazi aluminijum–oksida i hidroksiapatita sa adsorpcionim svojstvima nativne i alkalno aktivirane subglebe;
- Ispitivanje mogućnosti regeneracije materijala;
- Utvrđivanje uticaja vremena kontakta, pH vrednosti, mase adsorbenta i temperature na adsorpciona svojstva (kapacitet, kinetiku i termodinamičke parametre) sintetisanih adsorbenata.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Gljive kao potencijalni adsorbenti jona metala

2.1.1. Hemijski sastav gljiva

Gljive predstavljaju grupu veoma rasprostranjenih, raznovrsnih i brojnih eukariotskih organizama sa značajnom ulogom u prirodi kao razlagači biljnog materijala. Dugo su smatrane nižim biljkama, ali je sa razvojem molekularne genetike potvrđeno ne samo da nisu biljke već su zapravo filogenetski bliže životinjama. Ispoljavaju sličnosti sa biljkama i životinjama, ali imaju i znatne razlike. Gljive imaju ćelijski zid koji životinje ne poseduju. Sa druge strane, kod većine gljiva, jedna od glavnih komponenata ćelijskog zida je hitin, koji se može naći i u egzoskeletu nekih životinja (zglavkara), dok je ćelijski zid biljaka celulozne prirode. Takođe, gljive nisu autotrofi, tj. ne vrše fotosintezu kao biljke, jer za razliku od biljaka nemaju hlorofil, već za ishranu koriste organske materije. Prema načinu života dele se na saprobnne, mikorizne i parazitske (žive zahvaljujući drugim organizmima). Mikorizne vrste žive u simbiozi sa biljkama, tako što uspostavljaju vezu s korenovim sistemom, dok kopnene saprobnne vrste dobijaju hranljive materije uglavnom iz organskih jedinjenja biljnih i životinjskih ostataka [31]. Gljive koje prilikom razmnožavanja produkuju makroskopska plodonosna tela (pečurke) nazivaju se makromicete [32]. Plodonosna tela se formiraju od razgranatih podzemnih micelija (hifa) procesom plodonošenja, a životni vek većine plodonosnih tela je 10 – 14 dana [31]. Vekovima se koriste u ishrani i spadaju u niskokalorične namirnice jer najveći deo sveže mase čini voda, a najmanji lipidi. Osim u ishrani, gljive su se koristile i u tradicionalnoj medicini mnogih naroda, što je podstaklo istraživanja vezana za njihova farmakološka svojstva. Zahvaljujući brojnim aktivnim komponentama, gljive i gljivlji proizvodi dokazano poseduju blagotvorne efekte po zdravlje ljudi i stoga se koriste u medicini [33].

Nutritivna vrednost gljiva se ogleda kroz sadržaj ugljenih hidrata, proteina, vlakana, vitamina i minerala u odnosu na nizak nivo lipida [34]. Niska energetska vrednost je rezultat niskog sadržaja lipida u suvoj materiji, pa je tako energetska vrednost šampinjona (*Agaricus bisporus*) 86,4 kJ na 100 g [35], dok je za *Lycoperdon perlatum* ta vrednost 131 kJ na 100 g [36]. Hemijski sastav gljiva zavisi od vrste, i na njega imaju uticaj kako razvojni stadijum plodonosnog tela tako i spoljašnji faktori, a za mnoge vrste hemijski sastav nije dovoljno poznat. Stoga je očekivano da i sadržaj glavnih komponenata suve materije varira kako među vrstama tako i unutar njih [37]. Dehidratacijom ostaje suva materija koja čini ~ 10 % mase. Glavne komponente suve materije su:

- šećeri (~ 70 %),
- proteini i slobodne aminokiseline između 20 i 25 %,
- masti između 2 i 6 %,
- mineralne materije i pepeo između 5 i 12 %.

Većinski deo suve materije čine dakle ugljeni hidrati i proteini. Od prostih šećera najzastupljeniji je disaharid trehaloza koja se formira putem $\alpha, \alpha-1,1$ -glukozidne veze između dve α -glukozne jedinice. U gljivama su prisutni i šećerni alkoholi, pre svega manitol koji nastaje redukcijom šećera, zatim glikogen koji je glavni rezervni polisaharid gljiva, tj. $(1 \rightarrow 4)(1 \rightarrow 6)$ - α -D-glukan. U sastav ćelijskog zida gljiva ulaze i polisaharidi β -glukani, hitin i manan [38]. U odnosu na druge komponente sadržaj masti je najniži pri čemu su najzastupljenije masne kiseline linolna i oleinska, dok je sadržaj n-3 nezasićenih masnih kisleina zanemarljiv [37]. Gljive su relativno bogate riboflavinom (vitamin B2), niacinom (B3) i ergokalciferolom (D2), a u manjoj meri mogu sadržati i karotenoide (provitamin A) [39].

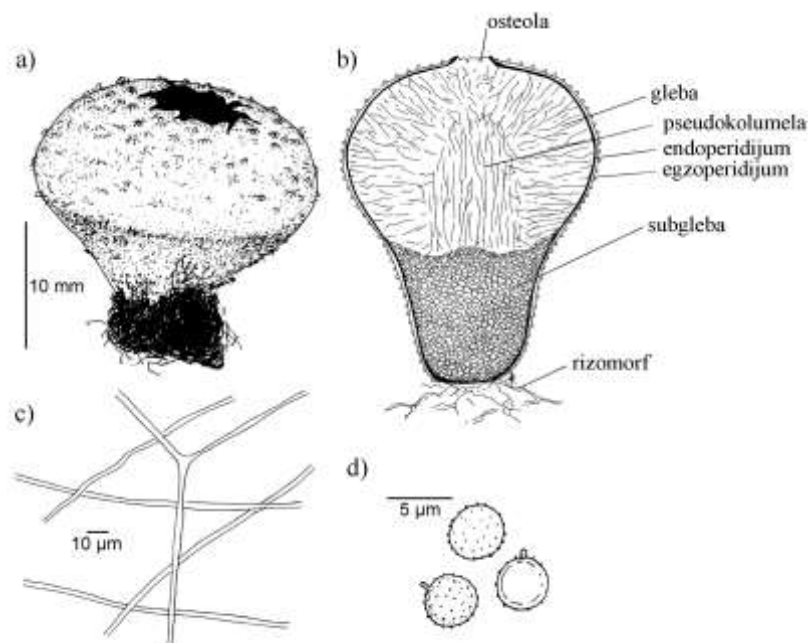
Brojna istraživanja su potvrdila da u sastav jestivih gljiva ulaze brojna biološki aktivna jedinjenja koja pomažu u prevenciji i lečenju bolesti. Zavisno od vrste i količine aktivnih supstanci gljive, mogu u većoj ili manjoj meri pokazivati antifungalne, antiinflamatorne, antitumorske, antivirusne, antibakterijske, hepatoprotektivne i mnoge druge aktivnosti. Generalno, može se reći da su jestive gljive izvor β -glukana, vlakana, terpena, peptida, glikoproteina, alkohola, mineralnih

elemenata, nezasićenih masnih kiselina, antioksidanasa (jedinjenja fenolnih kiselina) itd. [40]. Rezultati dostupni u literaturi su uglavnom proistekli iz istraživanja na svežim gljivama, dok je broj studija koji se bavi istraživanjima uticaja čuvanja, skladištenja i termičkog tretmana na promenu sastava ograničen [39].

2.1.2. Puhare

Puhare spadaju u grupu gljiva čija su plodonosna tela zatvorenog loptastog oblika. Mlada plodonosna tela su bela i imaju čvrstu unutrašnjost – glebu koja se sazrevanjem pretvara u praškastu, smeđu sponosnu masu. Nakon završenog procesa sazrevanja, endoperidijum (glebin omotač) puca i na taj način se spore oslobađaju [11]. Gljive koje tokom svog sazrevanja prolaze kroz opisane promene se objedinjeno zovu gasteromicete. Puhare su rasprostranjene širom sveta i poznato je oko 150 vrsta [11], [41]. Puhare se svrstavaju u red *Agaricales*, a prema filogenetskim analizama najbliži srodnici puhara su rodovi *Agaricus*, *Lepiota* i *Macrolepiota* [42]. Taksonomski status puhara do danas nije definisan i podložan je promenama koje prate razvoj molekularne genetike i taksonomije, pa se i klasifikacija vrsta unutar grupe menja. Zahvaljujući napretku u oblasti molekularne genetike često se vrste premeštaju unutar rodova, pa jedna ista vrsta često ima više sinonima pod kojima je poznata. Postoje vrste koje se razvijaju na zemlji, u šumskim ili travnatim ekosistemima i smatraju se saprotrofima. Postoje vrste koje se razvijaju na ostacima mrtvog drveća (lignikolne gljive), takođe postoje dokazi da neke vrste mogu da stupe i u mikoriznu zajednicu sa određenim biljkama [11] [14] [38].

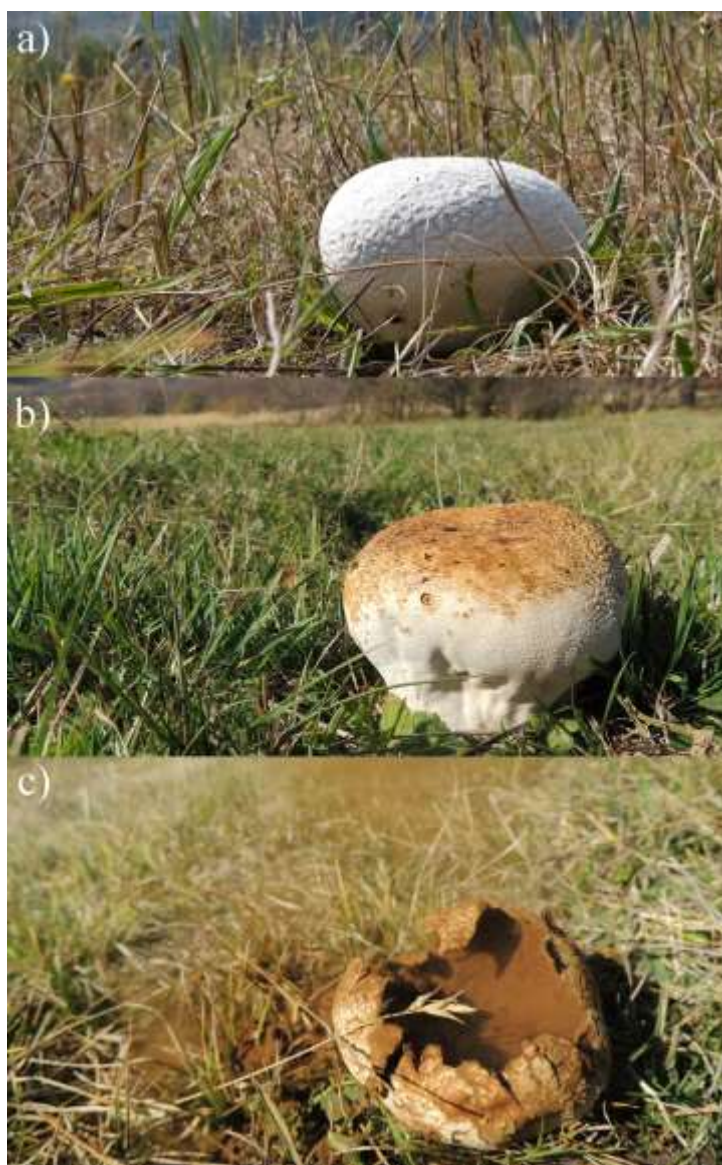
Plodonosno telo puhara je loptasto, ali kao što se može videti sa slike 1 sa jasno uočljivim celinama. Omotač puhare – peridijum se sastoji od unutrašnjeg dela – endoperidijuma i spoljašnjeg – egzoperidijuma. Unutrašnja masa plodonosnog tela naziva se gleba koju čine spore i kapilicijum. Pseudokolumela označena na slici 1 je središnji deo glebe. Tkivo slično membrani tj. dijafragma razdvaja glebu od subglebe koja je smeštena u dnu plodonosnog tela. Rizomorf predstavlja splet hifa kojima plodonosno telo naleže na površinu zemljišta [13], [42].



Slika 1 Morfologija plodonosnog tela puhara: a) plodonosno telo; b) poprečni presek zrelog plodonosnog tela; c) kapilicijum; d) spore [11].

Trbušasta puhara je široko rasprostranjena vrsta makromicete. Njen tačan filogenetski položaj je još uvek predmet diskusije. Novija molekularna istraživanja svrstavaju je u veliki rod

Lycoperdon (kao *Lycoperdon utriforme* [11], ili zasebni rod, *Bovistella* (kao *Bovistella utriformis*, [43])). U najvećem broju publikacija se međutim ova gljiva navodi pod sinonimima *Handkea utriformis* i *Calvatia utriformis* [44]. Sreće se od kasnog proleća do rane zime na livadama, proplancima i po obodima šuma. Mlada plodonosna tela su kompaktna, zatvorenog loptastog oblika, sa belim egzoperidijumom (slika 2). Plodonosna tela su jestiva dok su mlada, tj. sve dok je njihov presek potpuno beo. Tokom sazrevanja prolaze kroz proces autolize, odnosno, starenjem površina spoljašnjeg omotača egzoperidijuma menja boju i gubi se, a unutrašnji omotač endoperidijum puca otkrivajući tako zrele glebe [11]. Gleba transformacijom postaje tamna praškasta sporonosna masa, koja je našla primenu u tradicionalnoj medicini. Starenjem gleba menja boju od bele preko žućkaste do smeđe (slika 2). Donji deo plodonosnog tela – subgleba je karakteristične sunderaste konzistencije. Donji deo, koji se uglavnom sastoji od subglebalnog tkiva je veoma otporan na sve vremenske uslove i godišnja doba, pa se očuvana zrela plodonosna tela mogu pronaći i naredne godine [13]. Potpuno zrela plodonosna tela su suva i imaju tamnu boju (slika 2) [12]. *Handkea utriformis* je gljiva koja raste u uslovima umerene temperature i vlažnosti i kojoj odgovara kiselo zemljište [45].



Slika 2 Izgled a) mladog plodonosnog tela; b) plodonosnog tela u fazi autolize i c) zrelog plodonosnog tela trbušaste puhare (*Handkea utriformis*). [38] Foto: P. Petrović

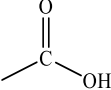
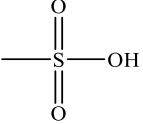
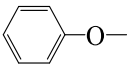
Dosadašnja istraživanja vezana za trbušastu puharu i puhare uopšte najviše su se bavila njihovom biologijom i taksonomijom, kao i nutritivnom vrednošću i farmakološkim potencijalom, ali su i ova istraživanja ograničavajuća [14]. Tačan hemijski sastav trbušaste puhare (*Handkea utriformis*) do danas nije precizno određen. Poznato je da je sadržaj lipida u svežim plodonosnim telima 1,8 % [44]. Zbog kompleksnog hemijskog sastava, detaljnija hemijska analiza subglebe do danas nije sprovedena. Gleba sazrevanjem postaje praškaste konzistencije i nosilac je spora, i poznata je po korišćenju u tradicionalnoj medicini na osnovu čega je pretpostavljeno da ova vrsta puhara ima biološku aktivnost. Pokazano je da gleba ima anitmikorbnu i antioksidativnu aktivnost, da sadrži fenolna jedinjenja, slobodne masne kiseline, glukane itd. [46]. Određeno je da je sadržaj ugljenih hidrata 19,5 %, od kojih su čak 85,18 % ove frakcije bili glukani. Najveći deo glukanske frakcije su činili β -glukani, dok su α -glukani bili prisutni u tragovima. Ukupna količina slobodnih masnih kiselina je bila 37,25 mg g⁻¹, i kao kod većine drugih gljiva, dominirale su linolna (25,68 mg g⁻¹), oleinska i palmitinska kiselina [44]. Analogno analizi metanolnog ekstrakta glebe zrelih plodonosnih tela rađena je i analiza mladih plodonosnih tela i micelijuma [38]. Analize su pokazale da je sadržaj ergosterola, α -tokoferola, *N*-acetilglukozamina, fenolnih jedinjenja, itd. veći kod zrelih u odnosu na mlada plodonosna tela i micelijum. Za razliku od ekstrakta mladog plodonosnog tela, u ekstraktu glebe zrelog plodonosnog tela detektovan je *N*-acetilglukozamin (26 mg g⁻¹ ekstrakta). *N*-acetilglukozamin nastaje hitinolizom, gradivna je jedinica hitina – polisaharida koji gradi ćelijski zid gljiva. Prisustvo male količine ovog prostog aminošećera dovelo je do zaključka da je hitinoliza u glebi zrelih plodonosnih tela nepotpuna, uz pretpostavku da su veće količine hitina prisutane u subglebi i peridijumu [47].

Hemijska istraživanja trbušaste puhare su uglavnom usmerena na njenu nutritivnu vrednost, sadržaj teških metala i medicinski potencijal. Opšte je poznato da je njen ćelijski zid izgrađen od polisaharida (glukana, hitina, manana) i proteina. Komponente ćelijskog zida glebalnog tkiva se razgrađuju nakon sazrevanja. Preciznije hemijske promene kroz koje prolazi subglebalno tkivo nisu dobro poznate, sem da subgleba dobija tamno braon boju, isušuje se i postaje sunderasta, ali i njena površina postaje hidrofobna, za razliku od bilo čega što se može videti u drugim grupama gljiva. Zahvaljujući netoksičnosti, dobrim mehaničkim svojstavima i lakoj hemijskoj modifikaciji, zbog velikog broja površinskih funkcionalnih grupa, subgleba bi mogla da se koristiti kao potencijalni materijal za adsorpciju, i u tu svrhu bi mogla da bude razvijena tehnologija gajenja ovih gljiva radi lakse dostupnosti plodonosnih tela.

2.1.3. Bioakumulacija metala u gljivama

Brojne studije su pokazale da samonikle gljive imaju sposobnost bioakumulacije toksičnih metala, naročito Cd, Hg, Pb i Cu, i da količina toksičnih bioakumuliranih metala u plodonosnim telima varira zavisno od stepena zagađenja područja u kojima se nalaze, ali i od vrste gljive. Stoga gljive mogu biti bioindikator zagađenja životne sredine [48], [49], [50]. Istraživanja pokazuju da na stepen bioakumulacije nema uticaj starost plodonosnog tela, njegova veličina, oblik, kao ni zagađenje iz vazduha, već isključivo starost micelijuma i interval fruktifikacije (plodonošenja) [49]. Mehanizam transporta metala od micelijuma do plodonosnog tela gljive nije dovoljno istražen, kao ni oblik u kome se metali bioakumuliraju. Yahaya Y. A. i saradnici [51] su u svom preglednom radu sumirali kisele i bazne funkcionalne grupe, prisutne u gljivama, odgovorne za bioadsorpciju metala, od kojih su neke najvažnije izdvojene i sumirane u tabeli 1.

Tabela 1. Funkcionalne grupe odgovorne za bioadsorpciju metala.

Formula	Bazna funkcionalna grupa	Formula	Kisela funkcionalna grupa
$-\text{NH}_2$	Amino		Karboksilna
$-\text{C}=\text{N}-$	Imino		Sulfonska
$-\text{C}=\text{O}-$	Karbonilna		Fenolna
$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	Etarska		
$-\text{O}-\text{H}$	Hidroksilna	$-\text{SH}$	Tiolna

Transport žive u plodonosnim telima gljiva iz roda *Agaricus*, se najverovatnije odigrava zahvaljujući prisustvu tiolnih funkcionalnih grupa, dok na mehanizme vezivanja Al, Cu, Mn, Fe i Zn tiolne funkcionalne grupe, bilo da su slobodne ili vezane za proteine, nemaju uticaj [52]. Smatra se da su za mehanizam uklanjanja kadmijuma u gljivi *Agaricus bisporus* delimično odgovorne upravo proteinski vezane tiolne funkcionalne grupe, dok su kod gljive *Agaricus macrosporus* to fosfoglikoproteini [53]. Neke vrste puhara imaju daleko veću sposobnost bioakumulacije žive u odnosu na druge taksonomski udaljene vrste, posebno *Lycoperdon excipuliforme* (kao *Calvatia excipuliformis*) i *Handkea utriformis* (kao *Calvatia utriformis*) [54], [55]. Rezultati hemijske analize svežih plodonosnih tela trbušaste puhare, pored visokog sadržaja žive, su pokazali i visok sadržaj olova ($10,6 \text{ mg kg}^{-1}$), dok je kadmijum akumuliran u manjoj meri ($1,54 \text{ mg kg}^{-1}$) [56]. Vrste kao *Lycoperdon excipuliforme* (kao *Calvatia excipuliformis*) i *Lycoperdon perlatum* imaju manju sposobnost bioakumulacije olova ($1,7$ i $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$, redom) [57]. Kalač i Svoboda [49] su u svom preglednom radu (period do 2000. godine) sumirali sadržaj kadmijuma u suvoj materiji 25 različitih vrsta gljiva iz nezagađenih područja. Rezultati su pokazali da je sadržaj varirao od $0,5$ do 5 mg kg^{-1} suve materije. U periodu od 2000. do 2009. sadržaj se nije značajnije menjao i nije prelazio, zavisno od vrste gljive, vrednost od 5 mg kg^{-1} suve materije [31]. Za vrste *Agaricus bisporus* i *Handkea utriformis* ovaj sadržaj je varirao između 1 i 2 mg kg^{-1} [58], [59]. Slično kadmijumu, sadržaj olova u *Handkea utriformis* (kao *Calvatia utriformis*) se kretao između 1 i 5 mg kg^{-1} suve materije [59], [60]. Sadržaj bakra u gljivama iz nezagađenih područja je daleko veći jer gljive iz roda *Agaricus* ($25 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$) kao i *Handkea utriformis* (kao *Calvatia utriformis*) ($25 - 50 \text{ mg kg}^{-1}$) i *Lycoperdon perlatum* ($100 - 200 \text{ mg kg}^{-1}$) imaju sposobnost njegove bioakumulacije. Očekivano je da ove vrednosti budu daleko veće u područjima kontaminiranim ovim metalom [31].

2.1.4. Bioadsorpcija i mehanizam bioadsorpcije jona metala od strane gljiva

Plodonosna tela makromiceta su široko rasprostranjena u prirodi, a neke vrste gljiva se lako mogu uzgajati u laboratorijskim uslovima korišćenjem tečnih ili medijuma u čvrstom stanju, što ih čini pogodnim za bioadsorpciju zagađujućih materija iz vodenih rastvora [61] [62]. Uzgajanje makromiceta u laboratorijskim uslovima je moguće fermentacijom na čvrstom medijumu ili fermentacijom u tečnom medijumu u fermentoru ili erlenmajeru. Za fermentaciju na čvrstom medijumu koristi se supstrat koji se priprema od poljoprivrednog ili agroindustrijskog otpada na kome određene vrste gljiva plodonose. Fermentacijom iz tečnog medijuma dobija se micelijum, koji se takođe može koristiti kao biomasa [62]. Na nekim vrstama vršena su istraživanja u cilju procene mogućnosti adsorpcije jona metala iz vodenih rastvora.

Agaricus bisporus (šampinjon) i *Lentinus edodes* (šitake) su korišćene za bioadsorpciju kadmijuma iz vodenih rastvora. Maksimalni adsorpcioni kapacitet gljive *Agaricus bisporus* je bio $2,08 \text{ mg g}^{-1}$ (uslovi: $c_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$; $m = 0,03 - 0,35 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$; 6 h ; $\text{pH } 6,0$; $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), a gljive

Lentinus edodes 0,716 mg g⁻¹ (uslovi: $c_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$; $m = 0,03 - 0,35 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$; 1 h; pH 5,0; $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) [53]. Plodonosna tela gljiva *Pleurotus platypus*, *Agaricus bisporus* i *Calocybe indica* su osušena, usitnjena i posebno korišćena kao materijali za bioadsorpciju Cd²⁺ i Pb²⁺ šaržno u jednokomponentnim sistemima [6]. Poredeći rezultate adsorpcije Cd²⁺ sve tri vrste utvrđeno je da je najbolji adsorpcioni kapacitet (uslovi: $c_0 = 10 - 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$; 1 h; pH 6,0; $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) pokazala gljiva *Pleurotus platypus* (34,96 mg g⁻¹), dok je za adsorpciju Pb²⁺ (uslovi: $c_0 = 10 - 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$; 1 h; pH 5,0; $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) gljiva *Agaricus bisporus* pokazala najveći afinitet (33,78 mg g⁻¹). Za razliku od Mathialagan T. i saradnika [53] dobijeni su znatno bolji adsorpcioni kapaciteti ali su se i uslovi izvođenja eksperimenata značajno razlikovali [6]. Makromiceta *Lactarius scrobiculatus* je pokazala dobar potencijal za adsorpciju jona Pb²⁺ i Cd²⁺ (56,2 i 53,1 mg g⁻¹, redom) pri optimalnim uslovima $c_0 = 4 \text{ g L}^{-1}$; $V = 25 \text{ mL}$; 60 min; pH 5,5; $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [63]. Adsorpcija istih jona je ispitivana i na vrsti *Amanita rubescens* pri sličnim uslovima $c_0 = 4 \text{ g L}^{-1}$; 30 min; pH 5,0; $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ali je dobijen niži adsorpcioni kapacitet (Pb²⁺ = 38,4; Cd²⁺ = 27,3 mg g⁻¹) [64]. Relativno nizak adsorpcioni kapacitet gljive *Agaricus bisporus* prema jonima Cd²⁺ je potvrđen u novijim istraživanjima od strane Nagy B. i saradnika [8], a dobijeni eksperimentalni rezultati su se dobro slagali sa rezultatima drugih autora.

Na bioadsorpciju, pored vrste bioadsorbenta veliki uticaj imaju i parametri poput pH, temperature, mase bioadsorbenta, vrste jona metala i njegove koncentracije u rastvoru. Uklanjanje jona metala na spomenutim materijalima se može odigravati prema sledećim mehanizmima fizičke i hemijske adsorpcije (kompleksiranje, taloženje, jonska izmena) [65]. Postepenim uklanjanjem komponenata ćelijskog zida gljiva (lipida, proteina i rastvornih polisaharida) moguće je grubo predvideti njihov uticaj na adsorpciju i mehanizam uklanjanja jona metala. Postepeno uklanjanje komponenata ćelijskog zida gljive *Pleurotus platypus* je pokazalo da na postupak bioadsorpcije Cd²⁺ uklanjanje lipida iz ćelijskog zida nema značajan uticaj u odnosu na polazni materijal. Uklanjanjem proteina zapažen je porast adsorpcionog kapaciteta, ali se pretpostavlja da je to posledica uklanjanja hidrofobnih komponenti i oslobađanja aktivnih mesta koje zapravo utiču na adsorpciju Cd²⁺. Rezultati bioadsorpcije nativnog i biomaterijala iz kojih su ukonjeni lipidi i proteini su ukazali da ove dve komponente nisu imale uticaj na mehanizam uklanjanja ispitivanog metala. Alkalnim tretmanom na povišenoj temperaturi iz materijala se uklanjaju alkalno rastvorni polisaharidi poput manoproteina i α - i β -(1,3)-D-glukana, a u strukturi zaostaju alkalno nerastvorni β -(1,6)-D-glukani, hitin, hitozan i celuloza. Stoga je zaključeno da strukturni polisaharidi imaju dominantnu ulogu u adsorpciji Cd²⁺, a da se uklanjanje jona metala odigralo prema mehanizmu jonske izmene [66].

2.1.5. Modifikacija gljiva

Poboljšanje efikasnosti bioadsorpcije se postiže modifikacijom površine tkiva gljiva i optimizacijom uslova izvođenja eksperimenata. Različitim modifikacijama makrogljiva dobijaju se materijali tačno definisanih svojstava koja određuju afinitet adsorpcije prema specifičnim zagađujućim materijama. Takođe, u odnosu na nemodifikovane, modifikacijom se postižu bolji adsorpcioni kapaciteti, olakšava regeneracija i ponovna upotreba.

Površinskom modifikacijom se uklanjaju površinske nečistoće, aktivni centri za vezivanje zagađujućih materija postaju dostupniji, a može se postići i promena površinskog naelektrisanja materijala [67]. Struktura ćelijskog zida gljiva se može narušiti fizičkim tretmanom (zagrevanje), kao i hemijskim putem upotrebom rastvora kiselina i baza [61], [15].

Kiseline rastvaraju površinske polisaharide, efikasno uklanjaju nečistoće i oslobađaju površinske funkcionalne grupe. Takođe, dejstvo kiseline može dovesti do protonovanja površinskih funkcionalnih grupa, što za posledicu ima promenu ukupnog površinskog naelektrisanja koje na ovaj način postaje pozitivno, što je od posebnog značaja za adsorpciju anjona kakvi su hromati [68]. Tretman micelijuma vrste *Lentinus sajor-caju* kiselinom doveo je do povećanja polarnosti i slobodne površinske energije, čime je postignut veći kapacitet adsorpcije Cr(VI) u odnosu na netretirani oblik [69].

Tretmanom materijala alkalnim rastvorima (najčešće rastvor NaOH) uklanjaju se organska jedinjenja malih molekulskih masa i poboljšava afinitet prema katjonima metala. Alkalni tretman biomaterijala, koji u strukturi ćelijskog zida imaju hitin, je naročito povoljan jer dejstvo baza dovodi do njegove deacetilacije i konverzije u hitozan, čime se u strukturu materijala uvode amino funkcionalne grupe koje dodatno doprinose adsorpciji jona metala [67]. Lignikolna gljiva *Fomes fasciatus* koja raste uglavnom na starim, oštećenim stablima ili panjevima je u cilju poboljšanja adsorpcionog kapaciteta prema Cu^{2+} podvrgnuta alkalnom tretmanu na povišenoj temperaturi. Potvrđeno je da alkalni tretman dovodi do povećanja adsorpcionog kapaciteta, jer deluje na ćelijski zid gljive i dovodi do rastvaranja proteina, hidrolize lipida i deacetilacije hitina do hitozana [61]. Istraživanja *Pycnoporus sanguineus*, takođe saprobnoj gljivi, su pokazala da ova gljiva pokazuje afinitet prema jonima metala (Cd, Cu i Pb) i da se adsorbovana količina metala povećava predtretmanom ove gljive ključalom vodom i rastvorom natrijum–hidrogenkarbonata usled čega aktivni centri postaju dostupniji i lakše se vezuju za jone metala [51]. Xie H. i saradnici [16], su tretirali gljivu *Lentinus edodes* natrijum hidroksidom, etanolom i magnezijum–hloridom i ispitivali uticaj ovih rastvora na adsorpcioni kapacitet Cd^{2+} i Cu^{2+} (50 mg L^{-1} , 5 g L^{-1}). Tretman magnezijum hloridom je rezultirao povećanjem adsorpcionog kapaciteta Cd^{2+} i Cu^{2+} ($51,64$ i $59,03 \text{ mg g}^{-1}$, redom) u odnosu na sirovu biomasu, a glavni mehanizmi uklanjanja su fizička i hemijska adsorpcija (elektrostatičke interakcije, jonska izmena i formiranje kompleksa). Proučavanjem termodinamičkih parametara utvrđeno je da je proces endoterman i spontan. Podaci su dobro usklađeni sa kinetičkim modelom pseudo–drugog reda koji je ukazao na proces hemisorpcije.

Afinitet biomaterijala, prema različitim metalnim vrstama prisutnim u rastvoru, zavisi od vrste površinskih funkcionalnih grupa. Uvođenje dodatnih funkcionalnih grupa se postiže hemijskim tretmanom ili hemijskim modifikacijama površine (graftovanje), vezivanjem za površinu razgranatih polimera (polietilenimin – PEI) ili aminosilana. Ovi molekuli u svojoj strukturi sadrže veliki broj hidroksilnih i primarnih i sekundarnih amino grupa [67]. Pored PEI i polinatrijum–4–stirensulfonata (PSS) [70], za poboljšanje efikasnosti uklanjanja katjona metala ili oksianjona graftovanjem korišćen je i epihlorhidrin, koji se povezuje preko hidroksilnih grupa koje potiču od polisaharida na površini materijala; zatim akrilna kiselina kojom se uvode dodatne karboksilne grupe; (3–aminopropil)trietoksisilan, itd. [67]. Polimerni materijali sami po sebi imaju mali kapacitet adsorpcije i malu mehaničku čvrstoću i ne mogu se dugotrajno upotrebljavati u sistemima sa kontinualnim protokom. Da bi se ovi problemi prevazišli i postigli veći kapaciteti adsorpcije polimerni materijali poput agara, natrijum alginata, poliakrilonitrila su takođe ispitivani kao materijali koji se mogu kombinovati sa biomasom [71]. Takođe, veoma je česta upotreba materijala na bio–osnovi kao nosača za različite neorganske materijale. Aktivni ugalj, zeolit, porozni keramički materijali, magnetit, dijatomejska zemlja, itd. se mogu nanositi na biomaterijale različitim postupcima sinteze zahvaljujući privlačnim Van der Valsovim silama i vezama koje se tim putem ostvaruju (vodonične, jonske, kovalentne veze) [67]. Poslednjih godina, u cilju ispitivanja adsorpcije, sintetisan je veliki broj materijala na bazi biomase i alginata, aktivnog uglja, različitih polimernih materijala, ali i nanočestica oksida [72]. Upotreba biopolimera poput alginata, hitina, hitozana i celuloznih materijala u kombinaciji sa gljivom *Pycnoporus sanguineus* za bioadsorpciju jona metala značajno povećava kapacitet adsorpcije u odnosu na polazne materijale [51]. Spomenuti prirodni biopolimeri su široko dostupni u prirodi i jeftini, a poboljšanje efikasnosti bioadsorpcije se postiže modifikacijom površine i optimizacijom uslova izvođenja eksperimenata.

Upotreba različitih nemodifikovanih gljiva kao bioadsorbenata za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora je sa ekološke strane opravdana, ali nije dovoljno efikasna. Strukturu gljiva čini veliki broj molekula koji poseduju različite funkcionalne grupe pogodne za dalju modifikaciju i sintezu novih adsobenata poboljšanih svojstava prihvatljivih i sa ekološkog ali i sa ekonomskog aspekta. Korišćenje različitih nemodifikovanih i modifikovanih gljiva u svrhu adsorpcije za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora, nije dovoljno razvijeno, jer se uklanjanje jona metala na ovakvim materijalima, kao i regeneracija, odvijaju prema veoma kompleksnim mehanizmima koji do danas nisu dovoljno istraženi na laboratorijskom nivou, što ograničava njihovu upotrebu na industrijskom nivou. Iako se poslednjih godina ovoj temi posvećuje značajna pažnja od strane

istraživača, potrebno je sprovesti veliki broj dodatnih istraživanja kako bi ova vrsta biomaterijala postala perspektivna i isplativa i kako bi uspela da zameni već postojeće materijale koji se koriste u tehnologiji prečišćavanja otpadnih voda zagađenih jonima metala. Buduća istraživanja, koja bi mogla da dovedu do komercijalizacije gljiva i njihove primene u spomenutim tehnologijama, bi trebalo da se usmere ka njihovoj boljoj karakterizaciji, preciznijoj analizi hemijskog sastava, ali i neophodnoj modifikaciji koja bi dovela do poboljšanja efikasnosti adsorpcije.

2.2. Materijali na bazi hidroksiapatita

2.2.1. Vrste, struktura, svojstva i primena hidroksiapatita

Kalcijum–fosfati (CaP) su grupa minerala čiji su glavni konstituenti joni kalcijuma (Ca^{2+}) i ortofosfatni (PO_4^{3-}), metafosfatni (PO_3^-) i priofosfatni ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) anjoni, a u nekim slučajevima i H^+ ili OH^- joni. Uobičajeni naziv za CaP sa atomskim odnosom Ca/P između 1,5 i 1,67 je apatit, tj. hidroksiapatit ili fluoroapatit [73]. Atraktivni su sa ekološke tačke gledišta, jer njihova jedinstvena svojstva kao što su netoksičnost, biokompatibilnost, niska cena, hemijska i termička stabilnost i slaba rastvorljivost u vodi, kao i mogućnost dobijanja iz prirodnih izvora i otpada, čine ih ekološki prihvatljivim i pogodnim za tretman otpadnih voda [74]. Postoji mogućnost sinteze različitih kalcijum–fosfata sa velikim varijacijama u faznom sastavu. Zavisno od odnosa Ca/P razlikuju se piro–fosfat, oktakalcijum–fosfat, trikalcijum–fosfat, hidroksiapatit, tetrakalcijum–fosfat, itd. Takođe, zavisno od odnosa Ca/P razlikuju se sledeće modifikacije kalcijum–hidroksiapatita:

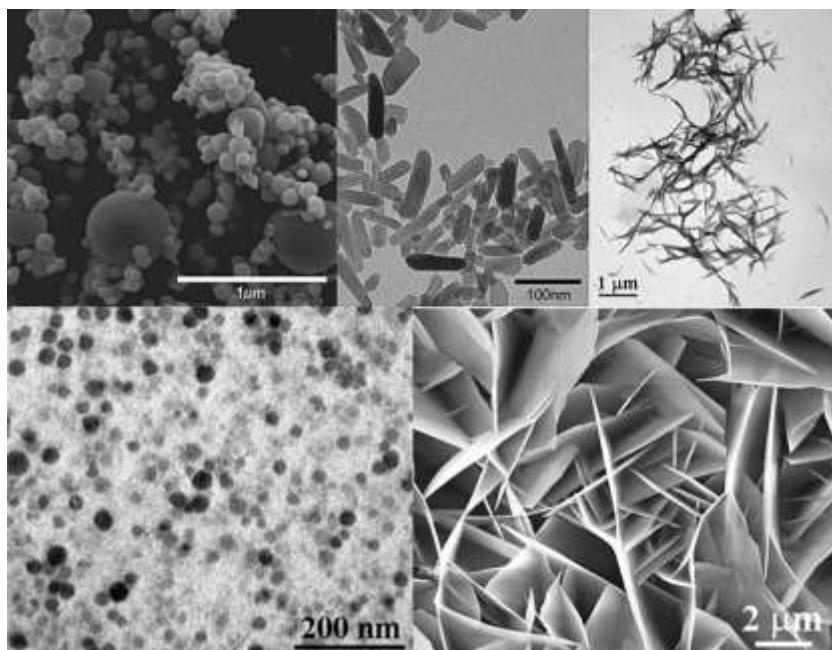
- stehiometrijski hidroksiapatit sa odnosom $\text{Ca/P} = 1,67$;
- kalcijum–deficitarni hidroksiapatit sa odnosom $\text{Ca/P} < 1,67$;
- oksihidroksiapatit, u kome su hidroksilni joni zamenjeni kiseoničnim anjonima, uz pojavu anjonskih vakansija.

Formula stehiometrijskog kalcijum–hidroksiapatita je $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, ali se obično prikazuje kao $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, da bi se ukazalo da se jedinična kristalna ćelija sastoji od dve formulske jedinice. Na temperaturama iznad $250\text{ }^\circ\text{C}$ faznom transformacijom monoklincične prostorne grupe $\text{P}2_1/b$, nastaje heksagonalna prostorna grupa hidroksiapatita $\text{P}6_3/m$. Parametri jedinične ćelije su $a = b = 9,41\text{ \AA}$ i $c = 6,88\text{ \AA}$ [73]. U strukturi, duž c -ose, postoje dva kristalografski različita atoma kalcijuma (Ca(I) i Ca(II)) povezana sa četiri kristalografski različite vrste kiseoničnih atoma (O(I) – O(IV)), zatim jedan atom fosfora (P) i vodonika (H). Atomi P i O formiraju PO_4 tetraedre povezujući se duž c -ose sa obe vrste Ca atoma.

Trenutno se sintetski hidroksiapatit koristi u medicinske svrhe, kao punjenje u hromatografskim kolonama za razdvajanje i analizu proteina i nukleinskih kiselina, u heterogenoj katalizi, za uklanjanje zagađujućih materija iz gasovitih, tečnih i čvrstih medijuma [74]. Zbog loših mehaničkih svojstava i rastvorljivosti u jako kiseloj sredini, aktuelna su istraživanja u oblasti unapređenja njegovih fizičkih i hemijskih svojstava. Budući da se kalcijum–fosfati mogu sintetisati korišćenjem netoksičnih hemikalija, ali i dobiti iz prirodnih izvora, poput mineralnih stena i biljaka, iz otpada (riblje i pileće kosti) i biogenih izvora (ljuske jajeta, dagnje, rakovi, školjke, itd.) [75], smatraju se veoma perspektivnim materijalima za uklanjanje zagađujućih materija iz kontaminiranih medijuma. Poznato je da nano čestice imaju veliku specifičnu površinu pa su i nano materijali aktivniji u poređenju sa materijalima čije su čestice većih dimenzija. Loša mehanička svojstva hidroksiapatita poput mikrotvrdoće, modula elastičnosti i čvrstoće se mogu poboljšati upravo sintezom nano hidroksiapatita (nHAp) [76]. Zavisno od metode, moguće je sintetisati HAp čije su čestice različite morfologije, sastava, veličine, kristaliničnosti, itd.

2.2.2. Metode sinteze hidroksiapatita

Hidroksiapatit se može sintetisati različitim hemijskim postupcima, pri čemu je najveći izazov uspostavljanje kontrole nad rastom kristala koji utiče na geometriju, veličinu i raspodelu veličine čestica, kristaliničnost, stehiometriju, aglomeraciju, površinsko naelektrisanje, itd. U zavisnosti od uslova izvođenja sinteze, moguće je dobiti prahove nanometarskih dimenzija sa različitom raspodelom veličina čestica i morfologijom (igličasta, štapičasta, sferna, itd.), kako je prikazano na slici 3 [77].



Slika 3. Prahovi HAP-a različitih veličina čestica i morfologije, zavisno od vrste i uslova izvođenja sinteze [77].

Metode sinteze se dele na:

1. Postupci sinteze na suvo u koje spadaju:

- sinteza reakcijom u čvrstoj fazi i
- mehanohemijska sinteza;

2. Postupci sinteze iz tečne faze:

- metoda taloženja,
- metoda hidrolize,
- hidrotermalna metoda,
- sol–gel metoda,
- emulziona metoda, itd.

Sinteza reakcijom u čvrstoj fazi je zasnovana na mlevenju prekursora (kalcijum – fosfatne soli), u određenom odnosu. Nakon mlevenja uzorak se kalciniše na temperaturi iznad 1000 °C, uz nastanak nove kristalne faze – hidroksiapatit. Mikrometarske čestice, dobijene na ovaj način, su nepravilnog oblika i mogu sadržati primese drugih faza jer je difuzija jona u čvrstom stanju spora [78]. Mane ove metode su nemogućnost dobijanja nanočestičnih prahova koji nisu aglomerisani i smanjena poroznost materijala usled dejstva visoke temperature na kojoj se izvodi sinteza [79].

Nasuprot sintezi reakcijom u čvrstoj fazi kojom se dobijaju heterogene čestice nepravilnog oblika, mehanohemijskom sintezom nastaju prahovi bolje definisane strukture. Sinteza se izvodi u planetarnom mlinu u kome se reagensi u stehiometrijskom odnosu melju [80]. Postupkom mlevenja odvijaju se fizičke i hemijske promene prekursora, odnosno mlevenje inicira hemijske reakcije. Hemijske reakcije se pokreću oslobađanjem energije usled sudara kugli sa materijalom i usled

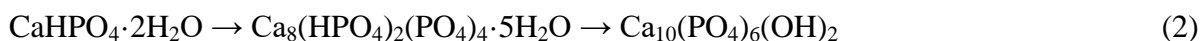
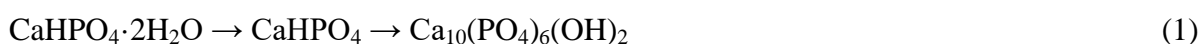
dejstva sile trenja [81]. Na kvalitet produkta mehanohemijske sinteze utiču brojni faktori poput tipa mlina, vrste reagenasa, parametara mlevenja (vreme mlevenja, rotaciona brzina mlevenja, odnos mase reagenasa u odnosu na masu kugli, materijal od koga su kugle izrađene, itd.). Mehanohemijskom sintezom je moguće dobiti HAp nanometarskih dimenzija [82][83], dok je glavni nedostatak ove metode aglomeracija prahova, široka raspodela veličine čestica, kao i kontaminacija prahova od strane medijuma za mlevenje.

U poređenju sa postupcima sinteze na suvo, postupci sinteze iz tečne faze se mnogo više koriste, istražuju i usavršavaju, jer se njima dobijaju prahovi boljih svojstava poput veće specifične površine, manjih čestica i bolje uniformnosti. Odigravaje reakcija zahteva prisustvo rastvarača, najčešće je to voda, ali se često koriste i organski rastvarači. Temperature na kojima se izvode sinteze su bliske sobnoj temperaturi ili temperaturi ključanja rastvarača [84].

Hidroksiapatit nano dimenzija je moguće dobiti različitim taložnim metodama. Preduslov za dobijanje monofaznih prahova je da količina polaznih reaktanata bude takava da je odnos Ca/P u reakcionoj smeši stehiometrijski tj. 1,67. Za sintezu se, kao polazni reaktanti, najčešće koriste soli kalcijuma poput $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 ili $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, dok se kao izvor fosfatnih jona obično koristi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ali se može koristiti i H_3PO_4 . Postoji mogućnost da se tokom sinteze anjoni iz soli kalcijuma (NO_3^- i Cl^-) ugrade u strukturu hidroksiapatita. Da bi se ovo izbeglo, često se koristi $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, jer veliki acetatni anjon ne može da se ugradi u strukturu [85]. Reaktant se ukapava u rastvor drugog reaktanta uz konstantno mešanje, a u završnoj fazi talog se filtrira, ispira vodom, suši i melje u prah. Na parametre poput temperature, brzine dodavanja reaktanta, koncentracije reaktanata, uslove sušenja/termičkog tretmana, itd. treba posebno obratiti pažnju jer utiču na finalni proizvod u pogledu morfologije, stehiometrije i oblika čestica [86].

Metodom neutralizacije se takođe može sintetisati nHAp, a najčešće korišćeni polazni reaktanti su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i H_3PO_4 . Postizanje željenih svojstava, tj. tačno određene morfologije, kristaliničnosti, veličine čestica, itd. zavise su od uslova izvođenja sinteze. Najvažniji parametri ove sinteze hidroksiapatita su čistoća reaktanata [87]; početna temperatura i pH vrednost, temperatura starenja taloga nakon reakcije [77]; brzina ukapavanja fosforne kiseline [88]; inertna atmosfera tokom sinteze [89], itd.

Sinteza hidroksiapatita metodom hidrolize se zasniva na korišćenju termodinamički nestabilnih kalcijum–fosfatnih soli, poput dikalcijum–fosfata (DCPA, CaHPO_4) i dikalcijum–fosfata dihidrata (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), koje pri $\text{pH} > 6$ podležu transformaciji u stabilniju fazu – hidroksiapatit prema reakcijama (1) i (2) [90] [91]:



Hidrotermalna metoda je jedna od najčešće korišćenih metoda za dobijanje nanočestica hidroksiapatita i obično se odvija reakcijama u vodenim rastvorima, nakon mešanja soli kalcijuma i fosfatne soli. Dobijeni rastvor se tretira hidrotermalno, odnosno na povišenoj temperaturi i pritisku, najčešće u autoklavu ili mikrotalasnoj pećnici [91], [92]. Primenom ove metode moguće je sintetisati materijale uniformne raspodele veličina čestica, čija je struktura visoke kristalnosti. Promenom parametara sinteze direktno se utiče na svojstva materijala, a takođe je moguća kontrola nukleacije, rasta i procesa starenja taloga. Na osnovu dosadašnjih brojnih istraživanja [91], došlo se do zaključka da najveći uticaj na strukturu i morfologiju krajnjeg produkta reakcije imaju početni parametri sinteze, poput temperature, pH vrednosti i vremena trajanja sinteze.

Evidentno je da postoje brojne metode sinteze hidroksiapatita, ali sa ekonomskog aspekta i performansi nisu sve pogodne za korišćenje uglavnom zbog hemikalija neophodnih za sintezu, agregacije i aglomeracije čestica, velike raspodele veličine čestica, faznih nečistoća koje nastaju u kristalnoj strukturi tokom sinteze, itd. Na primer, kod postupaka iz tečne faze, sinteza HAp–a zahteva preciznu kontrolu nad uslovima reakcije uz dugotrajno starenje taloga u završnom koraku sinteze [84]. Relativno novi pristupi sintezama HAp–a u svrhu poboljšanja njegovih svojstava su

kombinovane metode koje podrazumevaju kombinacije poput: hidrotermalne sinteze sa mehanohemijskom, hidrotermalne sinteze sa hidrolizom, hidrotermalne sinteze sa emulzionim tehnikama i sl. U budućnosti treba raditi na kombinovanim postupcima poput solvotermalne/mehanohemijske metode ili mikrotalasne metode u kombinaciji sa sol – gel metodom [93]. Još jedan zanimljiv izazov u budućim istraživanjima bi mogao da bude sinteza HAp–a trodimenzionalne strukture [84].

2.2.3. Primena hidroksiapatita za adsorpciju jona metala iz vodenih rastvora

Brojna istraživanja su pokazala da se HAp može koristiti kao adsorbent za tretman otpadnih voda kontaminiranih teškim metalima [94]. Heterogena priroda površine HAp–a omogućava različite mehanizme adsorpcije metala, od kojih su najznačajniji jonska izmena, rastvaranje – taloženje i površinsko kompleksiranje [74]. Mehanizmi adsorpcije metala zavise od prirode kiselo – baznih aktivnih mesta na površini HAp–a, pH rastvora, prirode adsorbata, itd. [74]. Najnoviji trend u razvoju materijala na bazi hidroksiapatita je svakako razvoj što jednostavnijih metoda sinteze kojima je moguće sintetisati veliku količinu materijala željenih svojstava, uz težnju da se takav materijal koristi na industrijskom nivou u različite namene.

Jednu takvu metodu sinteze, kojom je sintetisan mezoporozni materijal, su razvili Jiang J. i saradnici [95]. Kao sirovine korišćeni su prethodno odvojeno samleveni CaCl_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, a zatim pomešani u molskom odnosu $\text{Ca/P} = 1,67$ i u cilju iniciranja reakcije samleveni zajedno. U sledećoj fazi prah je podvrgnut mikrotalasnom zagrevanju, zatim ispran dejonizovanom vodom, osušen i ponovo samleven u fini prah. Sintetisani materijal je dalje korišćen za adsorpciju Pb^{2+} jona iz vodenog rastvora. Adsorpcija je ispitana u šaržnim uslovima pri početnoj koncentraciji jona metala od 7 mmol L^{-1} ($\sim 1450 \text{ mg L}^{-1}$), $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i 4 h. Uprkos maloj specifičnoj površini materijala ($8,08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) maksimalni adsorpcioni kapacitet prema Langmirovom adsorpcionom modelu je iznosio $1438,8 \text{ mg g}^{-1}$ prema predloženom mehanizmu jonske izmene [95].

Metodom koprecipitacije pomoću $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je sintetisan nHAp (83,3 nm) [96] koji je korišćen za uklanjanje Pb^{2+} u šaržnim uslovima pri početnoj koncentraciji adsorbata od 0 do 100 mg L^{-1} , $\text{pH} = 5$, $V = 20 \text{ mL}$, 48 h, $m = 0,2 \text{ g}$. Eksperimentalni rezultati su sledili Langmirov adsorpcioni model, maksimalni adsorpcioni kapacitet je iznosio $99,3 \text{ mg g}^{-1}$ uz pretpostavku da je glavni mehanizam uklanjanja jona metala rastvaranje/taloženje praćeno nastankom nove faze hidroksilpiromorfita ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [97] i da zapravo dolazi do izmene H^+ jona sa površine apatita ($\equiv\text{POH}$) sa jonima adsorbata [98].

Aslan N. i saradnici [99] su veoma jednostavnim postupkom sintetisali nanokristalni prah HAp–a iz fosfogipsa, sporednog produkta iz proizvodnje fosforne kiseline u cilju adsorpcije radionuklida ^{210}Pb . Rezultati su pokazali da je pri optimalnim uslovima ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/V = 2,0\text{g}/20\text{mL}$, 8 Bq g^{-1} , $\text{pH} = 6,4$) postignut procenat uklanjanja od 95 %.

Dve vrste hidroksiapatita različitih specifičnih površina ($187,1$ i $46,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) su sintetisane taložnom metodom u cilju ispitivanja adsorpcije Cd^{2+} i Pb^{2+} [100]. Početne koncentracije su bile između 1 i 8 mmol L^{-1} , a model adsorpcije koji je bolje opisao eksperimentalne rezultate je bio Langmirov model sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetima $1,85$ i $0,64$ za Cd^{2+} mmol g^{-1} (~ 208 i $\sim 72 \text{ mg g}^{-1}$) i $1,96$ i $1,90$ za Pb^{2+} mmol g^{-1} (~ 406 i $\sim 394 \text{ mg g}^{-1}$) za HAp veće i manje specifične površine, redom [100].

Modifikacija HAp–a dopiranjem ili supstitucijom anjona ili katjona proširuje potencijalnu primenu ovog materijala. U inženjerstvu materijala glavna strategija poboljšanja svojstava hidroksiapatita je modifikacija njegove strukture i površine dopiranjem različitim metalima, kao i modifikacija površine vezivanjem za površinu različitih neorganskih i organskih jedinjenja.

Mezoporozni nHAp dopiran gvožđem, sintetisan u prisustvu aditiva tj. micela za formiranje pora, sa veličinom čestica između 80 i 100 nm i specifičnom površinom $80,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ je korišćen za adsorpciju Cd^{2+} u šaržnim uslovima, pri čemu je postignut procenat uklanjanja 98,08 % ($296,7 \text{ mg L}^{-1}$, 5 h, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) [101].

Svojstva hidroksiapatita se mogu poboljšati sintezom i dizajniranjem multifunkcionalnih hibridnih sistema, poput nanokompozitnih materijala. Kombinovanjem nanočestica metala sa polimerima i hidroksiapatitom mogu se dobiti nanokompozitni materijali poboljšanih fizičkih, hemijskih i mehaničkih svojstava u odnosu na pojedinačne komponente, čime se značajno može proširiti oblast njihove primene.

U pokušaju da se prevaziđe svojstvo rastvorljivosti Fe_3O_4 i hidroksiapatita u jako kiseloj sredini i proširi njihova primena za adsorpciju jona metala iz jako kiselih otpadnih voda, sintetisan je kompozitni materijal na bazi ove dve komponente i grafen – oksida [102]. Rezultati karakterizacije su pokazali da je sintetisan materijal nano dimenzija (0,42 nm) i da je specifična površina povećana od 84,2 za magnetni HAp do 158,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ za kompozit, što doprinosi i povećanju adsorpcionog kapaciteta za uklanjanje Pb^{2+} (274,7 mg g^{-1}). Kada bi se Fe_3O_4 i HAp materijali koristili za adsorpciju Pb^{2+} u rastvorima čija je $\text{pH} < 3$, gde je koncentracija H^+ jona velika, došlo bi do rastvaranja uz oslobađanja Fe^{3+} i PO_4^{3-} koji najverovatnije međusobno reaguju formirajući nove faze FePO_4 i $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Međutim, prema istraživanjima Li R. i saradnika [102] do ovoga ne dolazi upravo zbog njihove stabilizacije i vezivanja sa -OH i -COOH funkcionalnim grupama prisutnim na površini grafen – oksida. Takođe, pretpostavlja se da $-\text{COO}^-$ imaju ulogu pufera i inhibiraju rastvaranje Fe_3O_4 [103]. Predloženi mehanizam uklanjanja Pb^{2+} jona na ovom materijalu je veoma složen, a najveći doprinos u ukupnom mehanizmu je imala jonska izmena 62,15 %, dok je za regeneraciju uspešno korišćen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [102].

Polifenoli, izolovani iz vodenog ekstrakta zelenog čaja, su korišćeni za umrežavanje kompozitnih čestica HAp/ Fe_3O_4 /hitozan [104]. Sintetisani kompozitni materijal je pokazao potencijal za adsorpciju Ni^{2+} iz vodenog rastvora u šaržnim uslovima. Eksperimenti adsorpcije su izvođeni pri različitim početnim koncentracijama adsorbata (50 – 500 mg L^{-1}) i optimalnim uslovima ($\text{pH} = 6$, 60 min, 25 °C, 3 g L^{-1}) a maksimalni adsorpcioni kapacitet je iznosio 112,3 mg L^{-1} . Dva glavna mehanizma međusobno odgovorna za adsorpciju na ovom materijalu su jonska izmena i površinsko kompleksiranje. Rastvor 0,1 M etilendiamintetrasirćetne kiseline (EDTA) se pokazao kao bolje desorpciono sredstvo u odnosu na 0,1 M HCl u pet uzastopnih ciklusa adsorpcije i regeneracije [104], što je i očekivano verovatno usled sposobnosti kompleksiranja EDTA sa jonima metala [105].

Magnetni nanokompozitni materijal na bazi HAp-a i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetisan metodom koprecipitacije se pokazao kao dobar materijal za adsorpciju Cd^{2+} pri sledećim početnim uslovima: početna koncentracija od 10 do 100 mg L^{-1} , $\text{pH} = 6$, $m/V = 0,05 \text{ g}/50 \text{ mL}$, 6 h, 25 °C, sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom 277,7 mg g^{-1} [106]. Pokazano je da je kombinacija 3 mehanizma (elektrostatičke interakcije, površinsko kompleksiranje i jonska izmena) doprinela adsorpciji Cd^{2+} [106], [107]. U okviru istih istraživanja [106] ispitivana je mogućnost regeneracije, pri čemu je pokazano da se spomenuti materijal može efikasno regenerisati upotrebom 0,1 M HNO_3 .

Veliki broj istraživača je usmerio svoja istraživanja ka modifikaciji i/ili funkcionalizaciji HAp-a kako bi sintetisali obnovljiv, biorazgradiv, ekološki prihvatljiv i jeftin bio – adsorbent za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora [108]. Različite hemijske modifikacije HAp-a materijalima na bazi hitina, hitozana i celuloze dovode do poboljšanja adsorpcionih kapaciteta u odnosu na nemodifikovane materijale [109] [110]. Poboljšanje kapaciteta adsorpcije je moguće korišćenjem prirodnih materijala na bazi hitina, hitozana i celuloze kao nosača na koje se nanosi HAp, pri čemu nastaje nova klasa hibridnih bioneorganskih materijala [109], [111], [112].

Životinjske kosti koje se odlažu kao otpadni materijal, čiji je glavni konstituent HAp, privukle su pažnju Wang H. i saradnika [108] koji su došli na ideju da iskoriste ovaj otpadni prirodni materijal za sintezu HAp-a, a potom i za modifikaciju celulozom dobivši jeftine i ekološki prihvatljive adsorbente za adsorpciju Pb^{2+} . Maksimalni adsorpcioni kapaciteti HAp-a sintetisanog iz kostiju i modifikovanog celulozom su iznosili 89,9 i 115,7 mg g^{-1} , redom. Oba materijala su pokazala veoma bliske vrednosti specifične površine ($\sim 94 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) a do povećanja adsorpcionog kapaciteta je došlo usled uvođenja dodatnih hidroksilnih celuloznih funkcionalnih grupa na površinu HAp-a. Mehanizam adsorpcije je prema XPS analizi jonska izmena Ca^{2+} sa Pb^{2+}

formiranjem $\text{Ca}_x\text{Pb}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ praćena koordinacijom Pb^{2+} sa hidoksilnim grupama iz HAp-a i celuloze. Rezultati su, pored boljeg adsorpcionog kapaciteta, pokazali bolju mogućnost regeneracije 0,1 M HCl modifikovanog u odnosu na nemodifikovani materijal [108].

HAp izolovan iz oklopa školjki *Marcia marmorata* je korišćen za dobijanje kompozitnog materijala na bazi hidrogela nHAp/celuloza. Sintetisani kompozitni materijal sa udelom HAp-a 1,5 mas. %, je korišćen u tretmanu otpadnog efluenta iz industrije palminog ulja koji je sadržao različite M^{2+} jone. Efikasnost uklanjanja je bila 70,24; 57,74; 48,56; 27,33 i 25,98 % za Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} , redom pri optimalnim uslovima (20 mg, V = 50 mL otpadne vode, 10 h).

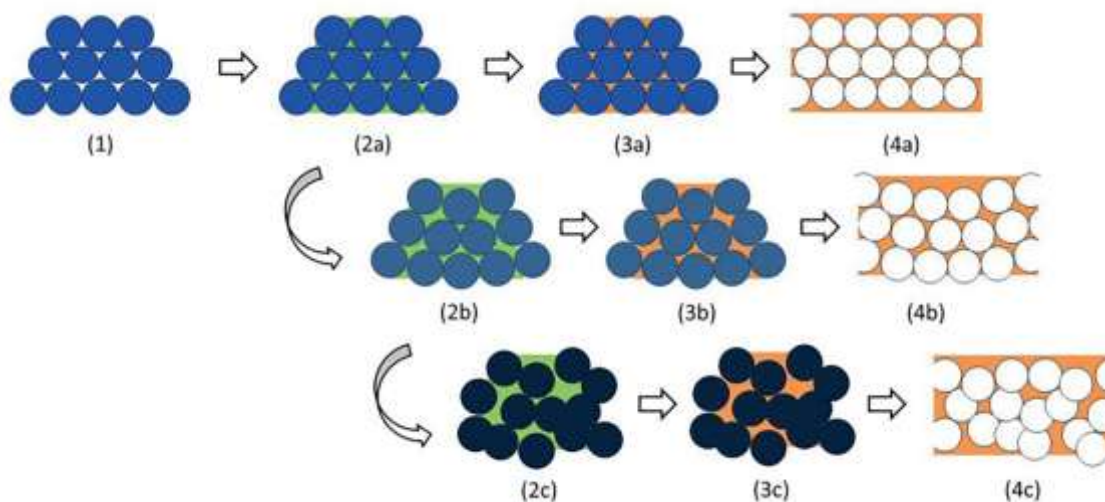
2.3. Trodimenzionalni makroporozni materijali

Neki prirodni materijali kao što su zeoliti su poslužili kao inspiracija za sintezu i dizajniranje nove klase poroznih trodimenzionalnih materijala [113]. Materijali sa pravilnim rasporedom pora u svojoj strukturi mogu se sintetisati tako da pore budu ne samo mikro- i mezo-, već i makro - dimenzija. Trodimenzionalni makroporozni materijali (eng. *three-dimensionally ordered macroporous* – 3DOM) se poslednjih godina sve više istražuju i koriste kao senzori, katalizatori, elektrode, itd. [114]. Tokom proteklih nekoliko godina, 3DOM materijali su primenjivani u fotokatalizi, za razgradnju zagađujućih materija, redukciju ugljenik(IV)-oksida, itd. [115]. Zbog svojih specifičnih teksturalnih svojstava, strukture velike specifične površine, ovakvi materijali bi mogli potencijalno da se primenjuju i u oblasti adsorpcije zagađujućih materija iz vodenih rastvora [116].

2.3.1. Princip sinteze trodimenzionalnih makroporoznih materijala

Postoje brojne metode sinteze 3DOM materijala poput sol – gel, polimerizacije, taloženja i hemijske konverzije, hemijskog taloženja iz gasovite faze, sprej pirolize, redukcije oksida i soli, elektrodepozicije, itd. [117]. Zajedničko za sve spomenute sinteze je korišćenje koloidnih kristalnih šablona (eng. *colloidal crystal template* – CCT). Koloidni kristal se formira gustim pakovanjem sfera uske raspodele veličina. 3D koloidni kristal dobijen gustim pakovanjem čestica je nalik strukturi opala. Stoga, struktura 3DOM materijala se ne formira gustim pakovanjem molekula/jona, već gustim pakovanjem sfernih čestica, koje se pakuju analogno jonima pri formiranju jonske kristalne rešetke. Koloidni kristali se gusto pakuju u slojeve formirajući najčešće gusto pakovanje sfera u prostoru nalik površinski centriranoj kubnoj rešetki (PCK) ili heksagonalnom gustom pakovanju (HGP) [118]. Između sfera u sloju postoje prazna mesta, odnosno šupljine, koje se u drugoj fazi sinteze, popunjavaju tečnim prekursorom koji sadrži odgovarajuće jone i koji očvršćava zahvaljujući odigravanju različitih reakcija, u zavisnosti od tipa prekursora. Formiranje gustog pakovanja sfernih čestica je potpomognuto dejstvom taloženja, centrifugiranja, elektroforeze ili npr. kontrolisanim sušenjem. Najčešće korišćeni materijali za formiranje CCT su sferne čestice silicijum(IV)-oksida ili polimera poput polistirena (PS) ili polimetametakrilata (PMMA) [119]. Željena porozna struktura materijala nastaje uklanjanjem šablona, pri čemu nastaju inverzne strukture materijala (inverzna struktura opala). Polimerni šabloni se najčešće uklanjaju kalcinacijom, dok istovremeno prekursor očvršćava i zaostaje porozna inverzna struktura materijala velike specifične površine. Ukoliko je očvršćavanje izvodljivo na niskim temperaturama, sfere se mogu ekstrahovati organskim rastvaračima, kao što su toluen ili smešom tetrahidrofurana i acetona. Sfere silicijum(IV)-oksida se uklanjaju rastvaranjem u fluorovodoničnoj kiselini [117]. Problemi koji se javljaju tokom ovih sinteza mogu nastati usled lošeg popunjavanja intersticijskog prostora između sfera prekursorom, što u krajnjoj fazi kalcinacije/ekstrakcije dovodi do pojave defekata u strukturi [120]. Kada je temperatura konverzije prekursora iz tečnog u čvrsto stanje viša od temperature transformacije, odnosno početka omekšavanja polimernog šablona, dolazi do deformacije i neuređenosti šablona pre formiranja stabilne čvrste faze usled pomeranja, omekšavanja i spajanja sfera, kako je prikazano na slici 4, faze 2b – 4b [121], [121]. U slučaju

većeg stepena deformacije šablona, dobija se potpuno neuređena struktura (2c, slika 4), iz koje se dobija trodimenzioni porozni materijal sa nepravilnim rasporedom pora.

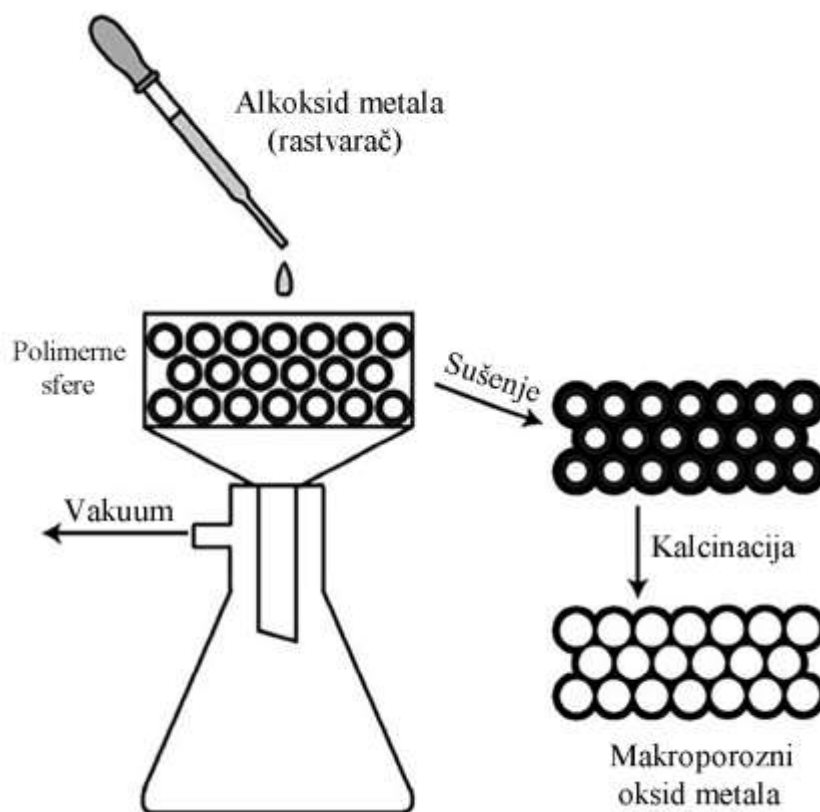


Slika 4. Proces dobijanja 3DOM materijala: 1) koloidni kristalni šablon, 2a) popunjavanje intersticijskog prostora prekusorom, 3a) očvršćavanje prekusora u pravilno uređenoj matrici šablona; 4a) inverzna struktura dobijena uklanjanjem šablona, 2b) deformacija šablona pre očvršćavanja prekusora, 3b) očvršćavanje prekusora kada je matrica šablona deformisana, 4b) inverzna struktura dobijena od deformisane matrice šablona, 2c) neuređena matrica šablona, 3c) očvršćavanje prekusora u neuređenoj matrici šablona, 4c) inverzna struktura dobijena od neuređene matrice šablona [121].

2.3.2. Sinteza trodimenzionalnih makroporoznih oksida metala sol–gel metodom

Primenom sol–gel metode porozni materijal, pravilne geometrijske strukture, se sintetiše očvršćavanjem iz rastvora. Kao prekursori se koriste ili alkoksidi metala ili soli, koji se rastvaraju u odgovarajućim rastvaračima: alkoksidi u organskim, a soli u vodi. Hidrolizom prekursora i kondenzacijom hidrolizovanih vrsta nastaju ili umrežene polimerne vrste ili koloidne disperzije, koje formiraju gel, ili usled promene pH sredine ili usled uklanjanja rastvarača. Rastvarači se iz dobijenog gela najčešće uklanjaju toplotnim tretmanom. Modifikovanim sol–gel postupcima se može izbeći upotreba alkoksida metala koji su skupi. Umesto alkoksida se koriste soli metala, a sinteza se izvodi u prisustvu organskih kiselina koje u svojoj strukturi imaju dve funkcionalne grupe (hidroksilnu i karboksilnu) koje mogu da formiraju stabilne helate sa katjonima metala [122]. Poliesterifikacijom organskih kiselina kakva je npr. limunska kiselina sa akrilnom kiselinom nastaje polimer koji ima ulogu helatnog sredstva [122]. Nanočestice oksida metala sintetisane na ovaj način su sklone aglomeraciji. U cilju sprečavanja aglomeracije i bolje kontrole morfologije i veličine čestica koriste se surfaktanti poput tercijarnih amina [18]. Modifikovanim sol–gel postupkom je moguće sintetisati i nanočestice γ -Al₂O₃, korišćenjem aluminijum–nitrata kao izvora Al³⁺ jona, surfaktanta trietanolamina, dok su etilen glikol i limunska kiselina korišćeni kao sredstva za geliranje i helaciju [18].

3DOM oksidi metala se mogu sintetisati sol–gel metodom u prisustvu prekursora alkoksida metala ili metal–organskih jedinjenja koji se prevode u stanje gela. Nakon faza sušenja i kalcinacije, kojom se uklanja polimerna matrica (CCT), kao krajnji produkt nastaje makroporozni oksid metala (slika 5). Hidroliza i kondenzacija prekursora se mogu ubrzati upotrebom katjonskih surfaktata na površini polimernih matrica, takođe hidrolizu i kondenzaciju katališu i same površinske funkcionalne grupe matrice ili dodatak kiseline ili baze [117], [123]. Materijal veće specifične površine je sintetisan korišćenjem različitih šablona na bazi ugljenika i polimera [113], ali neuniformne veličine i strukture pora.



Slika 5. Šematski prikaz sol-gel metode sinteze 3DOM oksida metala [117].

2.3.3. Trodimenzionalni makroporozni oksidi metala na bazi aluminijum-oksida

2.3.3.1. Svojstva aluminijum-oksida

Aluminijum-oxid (Al_2O_3) je keramički materijal velike savojne čvrstoće, tvrdoće, otpornosti na koroziju, nezapaljiv je i neoksidabilan, ima visoku temperaturu topljenja, mali koeficijent termičkog širenja, poseduje optička i elektromagnetna svojstva. Nedostaci su svakako velika krtost, mala žilavost, mala vrednost čvrstoće na udar i mala otpornost na istezanje i savijanje. Zbog brojnih dobrih mehaničkih svojstava koje ovaj materijal poseduje, kao i amfoternosti može se koristiti kao adsorbent, a takođe se široko koristi kao katalizator i kao materijal za nosače katalizatora [18].

Al_2O_3 se javlja u više temperaturno zavisnih kristalnih oblika (δ , θ , η , α , γ , itd.), od kojih je najstabilniji α - Al_2O_3 (korund). Međusobno strukturno različiti kristalni oblici ovog oksida nastaju faznim transformacijama na koje veliki uticaj imaju polazni reagensi, njihova veličina čestica, temperatura na kojoj se izvodi sinteza, brzina zagrevanja, atmosfera, itd. Jedan od konvencionalnih načina dobijanja α - i γ - Al_2O_3 je dehidratacija aluminijum-hidroksida ($\text{Al}(\text{OH})_3$) kalcinacijom na temperaturama iznad 200°C uz nastanak bemita (AlOOH), koji se daljim zagrevanjem ($t > 500^\circ\text{C}$) transformiše u γ - Al_2O_3 [124], a kao krajnji proizvod kalcinacije na $t > 950^\circ\text{C}$ nastaje najstabilnija faza α - Al_2O_3 . U temperaturnom opsegu faznih transformacija α - i γ - Al_2O_3 javljaju se i druge modifikacije (δ , θ , η , itd.). Tradicionalnim načinima sinteze aluminijum-oksida uglavnom se dobijaju materijali manjih specifičnih površina. U poređenju sa α - Al_2O_3 porozni γ - Al_2O_3 sa uniformnim i kontinualnim kanalima u strukturi, velikom specifičnom površinom i uskom raspodelom veličina pora poseduje još bolja fizičko-hemijska svojstva za primene kao katalizator ili adsorbent [125]. Međutim, sinteza uređene i termički stabilne porozne kristalne strukture γ - Al_2O_3 nije jednostavna usled sklonosti ovog materijala ka hidrolizi i faznim transformacijama [125].

upotrebom magnetnih materijala može biti veoma složen i uključuje jedan ili više mehanizama koji se mogu uporedo odigravati (oksidacija/redukcija, površinsko kompleksiranje, taloženje, koprecipitacija, itd.). Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija pomoću magnetnih materijala nanometarske veličine čestica se smanjuje usled sklonosti ovakvih materijala ka aglomeraciji, što smanjuje specifičnu površinu. Materijali u kojima se gvožđe nalazi u nultom ili dvovalentnom oksidacionom stanju su skloni oksidaciji vazдушnim kiseonikom, što takođe dovodi do smanjenja specifične površine. Kako bi se ovi problemi prevazišli razvijene su brojne metode stabilizacije i modifikacije kako bi se njihova upotreba olakšala i unapredila. Povećanje stabilnosti i disperzabilnosti magnetnih materijala se može postići njihovim kombinovanjem sa poroznim oksidima metala ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ugljeničnim materijalima, glinenim mineralima, biodegradabilnim prirodnim polimerima kakav je skrob itd. Dakle, spomenuti materijali su korišćeni za sintezu kompozitnih ili hibridnih materijala na bazi magnetnih materijala za uklanjanje katjona teških metala, anjona i organskih zagađujućih materija iz vode. S obzirom da Al_2O_3 poseduje veliku specifičnu površinu i niz drugih dobrih svojstava spada u obećavajuće materijale koji se mogu iskoristiti kao nosači za Fe_2O_3 . Već je pokazano da se efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) pomoću Fe_2O_3 značajno povećava uvođenjem Al_2O_3 (AD-101) kao nosača u odnosu na nemodifikovanu Al_2O_3 [22].

Modifikacija površine oksida metala različitim organskim molekulima koji u sebi poseduju funkcionalne grupe poput amino, hidroksilne, karbonilne se značajno može poboljšati kapacitet adsorpcije jona metala. Organski molekuli se vezuju stabilnim kovalentnim vezama za površinu neorganskih nosača i mogu imati veliki afinitet prema zagađujućim materijama [23]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ poseduje veliki broj Al-OH površinskih grupa preko kojih je moguća funkcionalizacija organosilanima. U molekulima organosilana za atom silicijuma su vezane funkcionalne grupe koje ne hidrolizuju i koje su reaktivne (vinil, amino, merkpto), i alkoksi grupe koje hidrolizuju (metoksi, etoksi, itd.). U cilju dobijanja materijala sa poboljšanim površinskim svojstvima, površina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je funkcionalizovana 3-merkaptopiltrimetoksisilanom u toluenu. Sintetisani hibridni materijal je korišćen za adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} , a rezultati su pokazali da su kapaciteti adsorpcije daleko bolji u odnosu na nemodifikovani $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [23].

2.4. Metode nanošenja tankih filmova na nosače

Postoje različite metode nanošenja tankih filmova na nosače: sol – gel metoda, hemijsko taloženje iz tečne faze (eng. *chemical bath deposition* – CBD), hemijsko taloženje iz gasovite faze (eng. *chemical vapor deposition* – CVD), hidrotermalna metoda, itd. Za nanošenje tankih filmova CVD metodom potrebna je visoka temperatura, dok u završnoj fazi sol – gel postupka može doći do pucanja i skupljanja filma tokom procesa sušenja. Hidrotermalnom metodom i hemijskim metodama prekursori se nalaze u jednoj reakcionoj smeši, pa dolazi do gubitaka usled odigravanja homogenih hemijskih reakcija i taloženja krajnjeg produkta van nosača [132]. Jedna od novijih metoda sinteze materijala, kojom se mogu prevazići nedostaci drugih metoda, je taloženje nanočestica ili tankog filma neorganskog materijala, metodom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije, tzv. SILAR metoda (eng. *successive ionic layer adsorption and reaction method*) na odgovarajućim nosačima.

2.4.1. Sinteza materijala metodom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR)

SILAR metoda, u odnosu na nabrojane metode, ima brojne prednosti. Koristi se za taloženje tankih filmova na velikim površinama, pri čemu se debljina filma lako kontroliše brojem ciklusa adsorpcije i taloženja [132], anjonski i katjonski prekursori su odvojeni, višak prekursora se uklanja ispiranjem [133]. Aparatura za izvođenje reakcije je jeftina i jednostavna i ne zahteva korišćenje vakuuma, a ceo postupak se izvodi na sobnoj temperaturi [134], [135]. Moguće je, odabirom sastava rastvora, dobiti film gotovo svakog teško rastvornog jedinjenja na bazi oksida, sulfida, hidroksida, jedinjenja sa složenim hemijskim sastavom, itd. Nosači na koje se ovom metodom

nanose relativno uniformni filmovi amorfni/nanokristalnih materijala mogu biti bilo kog oblika, dimenzija, vrste materijala (provodni, poluprovodni ili neprovodni) [133].

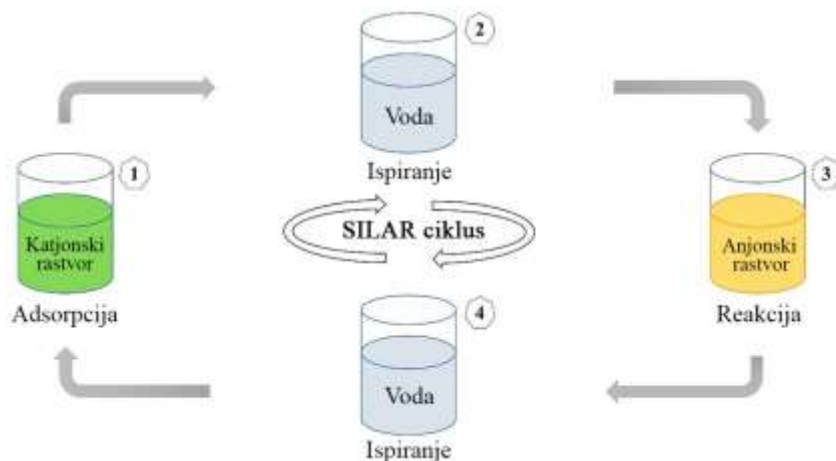
SILAR metoda se izvodi u nekoliko faza:

- adsorpcija katjona metala iz rastvora na površini nosača;
- ispiranje vodom radi uklanjanja viška katjona;
- adsorpcija anjonima iz rastvora i reakcija, odnosno formiranje željenog jedinjenja;
- ispiranje vodom radi uklanjanja viška anjona.

Primenom SILAR metode postiže se odigravanje heterogenih hemijskih reakcija koje dovode do taloženja tankog filma jedinjenja opšte formule A_kC_y , direktno iz rastvora. Hemijska reakcija se odigrava između katjonskih (A^{y+}) i anjonskih (C^{k-}) vrsta iz rastvora prema jednačinama (3) – (5): [133]:



Nosač se, u određenim vremenskim intervalima, naizmenično uranja u katjonski i anjonski prekursor, tako da se adsorpcija i reakcija smenjuju. Nakon svakog uranjanja sledi faza ispiranja vodom. Uranjanjem nosača prvo u katjonski prekursor, površina nosača privlači suprotno naelektrisanje čestice koje se privlačnim sliama vezuju za površinu, čineći zajedno sa površinom adsorpcioni sloj. Sa povećanjem rastojanja od površine nosača jačina elektrostatičkih privlačnih sila opada pa se višak katjona i protivjona lako ispira vodom. Uranjanjem nosača u anjonski prekursor, dolazi do reakcije između anjona iz anjonskog prekursora i adsorbovanih katjona, što dovodi do taloženja čvrste faze. U završnoj fazi višak neizreagovanih jona kao i nusproizvod reakcije se uklanjaju ispiranjem [133]. Na slici 7 je dat šematski prikaz SILAR metode nanošenja oksidnog filma na površinu nosača.



Slika 7. Šematski prikaz SILAR metode taloženja [136].

2.4.2. Deponovanje hidroksiapatita i aluminijum–oksida na različitim nosačima

Kao rezultat modernizacije i aktivnosti u industriji, poljoprivredi ili domaćinstvu nastaju masovni nusproizvodi, odnosno različit čvrst otpad. Uprkos činjenici da se jedan deo ovog otpada reciklira drugi deo stvara probleme zbog odlaganja, toksične prirode ili fizičko–hemijskih svojstava. Stoga su aktuelna istraživanja otpadnih prirodnih i industrijskih proizvoda kao i njihovih modifikacija u svrhu dobijanja novih adsorbenata koji bi potencijalno mogli da zamene postojeće kakav je aktivni ugalj koji se široko upotrebljava u tretmanima voda. Prirodni materijali (celuloza), industrijski otpadni proizvodi (leteći pepeo i mulj), agroindustrijski otpadni proizvodi (od kojih se mogu dobiti biougljevi) se zahvaljujući različitim površinskim funkcionalnim grupama, biodegradabilnosti, netoksičnosti i niskoj ceni mogu koristiti kao adsorbenti u tretmanima otpadnih voda zagađenih teškim metalima [137].

Hidroksiapatit i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ su zahvaljujući jedinstvenoj strukturi, netoksičnosti i maloj rastvorljivosti u vodi široko istraživani. Dosadašnja istraživanja su potvrdila da imaju afinitet za adsorpciju širokog spektra zagađujućih materija iz vodenih rastvora. Uprkos dobrim svojstvima njihova velika reaktivnost može dovesti do stvaranja agregata u vodenim rastvorima, što smanjuje njihovu specifičnu površinu i disperzabilnost u vodi, pa samim tim i njihove adsorpcione sposobnosti. U cilju sprečavanja agregacije, čestice HAp i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mogu nanositi na različite nosače i na taj način povećati njihovu disperznost ali i adsorpcioni kapacitet prema zagađujućim materijama.

Upotreba biouglja, koji se može dobiti postupkom pirolize ostataka biomase bogate ugljenikom u anaerobnim uslovima, kao adsorbenta je poslednjih godina dobila značajnu pažnju zbog svoje ekološke prihvatljivosti, dostupnosti prekursora i fizičko – hemijskih svojstva, ali je mana mali adsorpcioni afinitet prema jonima metala zbog nedovoljne funkcionalnosti površine [138]. Stoga, da bi se poboljšala efikasnost adsorpcije biouglja i olakšala njegova široka primena, biougalj se može koristiti kao nosač za deponovanje nHAp–a primenom hidrotermalne sinteze i dobiti hibridni nanokompozitni materijal [25]. Sintetisani materijal je korišćen za adsorpciju Cu^{2+} u šaržnim uslovima ($10 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 0,04 \text{ g}/40 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5,8 \pm 0,1$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 480 min). Dobijeni rezultati su sledili Langmirov adsorpcioni model, a maksimalni adsorpcioni kapacitet je iznosio $99,01 \text{ mg g}^{-1}$, dok se $0,1 \text{ M}$ rastvor KH_2PO_4 pokazao kao odlično desorpciono sredstvo [25].

Biougalj dobijen pirolizom pirinčane ljuske je korišćen kao porozni nosač za deponovanje različite količine apatita niskotemperaturnim postupcima sinteze. Kompozitni materijali su sintetisani upotrebom H_3PO_4 i različitih soli kalcijuma (CaCl_2 , Ca(OH)_2 , CaCO_3). Različite metode karakterizacije su pokazale da je HAp formiran na površini nosača različitog stepena kristalizacije, da je nosač mikro – prozan i da je u porama i na površini nosača nataložen HAp nano – dimenzija. Kompozitni materijali, sa sadržajem HAp–a između 33 i 50 %, su korišćeni za adsorpciju Cd^{2+} , od 1 do 60 dana. U odnosu na druge materijale, materijal sintetisan upotrebom H_3PO_4 i CaCO_3 sa sadržajem apatita 50 % se pokazao kao najbolji za adsorpciju Cd^{2+} sa kapacitetima 37,87 i 49,16 nakon 1. i 60. dana, redom ($c_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 6$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Pretpostavljeni mehanizam uklanjanja je mehanizam jonske izmene između jona Ca^{2+} iz HAp–a i Cd^{2+} jona iz rastvora [26].

Leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja u termoelektrani je korišćen kao nosač na kome je HAp deponovan *in situ* taložnom metodom iz tečne faze. Sinteza je izvođena pri različitim reakcionim uslovima variranjem početne pH vrednosti i temperature reakcione smeše i upotrebom različitih reaktanata, a kao rezultat nastali su različiti kompozitni materijali korišćeni za adsorpciju Cu^{2+} . Kompozitni materijal pepeo/HAp sintetisan korišćenjem $\text{Ca(NO}_3)_2$ i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ je imao najveći kapacitet adsorpcije Cu^{2+} $73,6 \text{ mg g}^{-1}$ ($m/V = 0,5 \text{ g}/50 \text{ mL}$, $c_0 = 100 - 3000 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, 2 h , $20 \text{ }^\circ\text{C}$) [27].

Dve vrste biljaka, bambus i eukaliptus, su korišćene kao nosači na kojima je HAp deponovan korišćenjem Ca(OH)_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, zagrevanjem 3 h na $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Kompozitni materijali sintetisani na ovaj način su uspešno korišćeni za adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} . Rezultati su pokazali da je HAp/eukaliptus u odnosu na HAp/bambus imao veći afinitet prema ispitivanim jonima (24,5 i 21,2

za Pb^{2+} odnosno 17,0 i 13,4 za Cd^{2+} , redom), pri sledećim uslovima: $m = 0,5 \text{ g}$, $c_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, 24 h, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [139].

Zhang Q. i saradnici [28] su uspešno koristili polisaharid agarozu kao material za dispergovanje čestica magnetnog HAp-a metodom emulgovanja, u svrhu dobijanja kompozitnog materijala velike specifične površine ($90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i ispitivanja njegovih adsorpcionih mogućnosti prema jonima Pb^{2+} . Adsorpcija je izvođena pri $m/V = 50 \text{ mg}/50 \text{ mL}$ $c_0 = 50 - 1200 \text{ mg L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a rezultati su sledili Langmirov adsorpcioni model prema kome je maksimalni adsorpcioni kapacitet iznosio $842,6 \text{ mg g}^{-1}$.

Pulpa jabuke je još jedan interesantan nosač na bio osnovi korišćen za deponovanje nHAp čestica u svrhu dobijanja adsorbenta za uklanjanja jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} . Adsorpcija je ispitivana u šaržnim uslovima u opsegu $c_0 = 10 - 300 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 50 \text{ mg}/50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 5$. Prema Langmirovom adsorpcionom modelu izračunati su maksimalni adsorpcioni kapaciteti 303, 250 i 100 mg g^{-1} za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} , redom [29].

Postupcima modifikacije čestica $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se povećava njihova disperznost u rastvoru, tj. moguće je sprečiti njihovu agregaciju što dovodi do povećanja adsorpcionog kapaciteta. U pokušaju da se smanji sklonost ka agregaciji, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se može naneti na različite nosače. Potencijalni nosač koji je korišćen u ovu svrhu je arapska guma na koju su čestice $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano dimenzija nanosene taložnom metodom u svrhu ispitivanja adsorpcije desulfurizacije i biodesulfurizacije dizel ulja. Rezultati adsorpcije sumpora su sledili Langmirov model, a izračunati adsorpcioni kapaciteti postupkom desulfurizacije i biodesulfurizacije pomoću vrste *Pseudomonas delafieldii* su bili veći u odnosu na nemodifikovane nano čestice $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [30].

Pregledom novije literature u oblasti postupaka sinteze i modifikacije HAp-a i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao i primene ovih materijala za adsorpciju jona metala iz vodenih rastvora zaključuje se da se adsorpcioni kapaciteti značajno razlikuju usled razlika u veličini i obliku sintetisanih čestica, specifičnih funkcionalnih grupa na površini, poroznosti, specifične površine, uslova izvođenja eksperimenata, itd. Kombinovanjem ovih materijala sa drugim materijalima donekle se prevazilaze njihova loša mehanička svojstva, a sa ekološke strane mnogo je bolje koristiti prirodne ili otpadne materijale kao nosače za njihovo deponovanje.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Polazni materijal i hemikalije

Polazni material za eksperimentalni rad je bilo subglebalno tkivo zrelih plodonosnih tela trbušaste puhare (*Handkea utriformis*) (Su), sakupljenih na teritoriji opštine Bor, Srbija.

U eksperimentalnom radu su korišćene sledeće hemikalije:

- natrijum–hidroksid, NaOH (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO. USA);
- hlorovodonična kiselina, HCl (Sigma–Aldrich);
- sirćetna kiselina, CH₃COOH (Zorka Pharma, Šabac, Srbija);
- trifluorosirćetna kiselina (TFA), CF₃COOH (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA);
- Coomassie Brilliant Blue R–250 (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO. USA);
- fosforna kiselina, H₃PO₄ (Centrohem, Stara Pazova, Srbija);
- etanol, C₂H₅OH (Fisher Scientific, Loughborough, UK);
- pronaza (Roche Diagnostics GmbH, Mannheim, Germany);
- sumporna kiselina, H₂SO₄ (Centrohem, Stara Pazova, Serbia);
- fenol, C₆H₆O (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO. USA);
- D–glukoza (Fisher Scientific, Loughborough, UK) ;
- D–galaktoza, D–manozna, D–ksiloza, D–arabinoza, D–glukozoamin, L–fukoza, L–ramnoza, D–glukuronska kiselina, D–galakturonska kiselina (Acros Organics, Geel, Belgium);
- D–N–acetilglukozamin (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO. USA);
- kalcijum–hlorid, CaCl₂ (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA);
- natrijumhidrogen–fosfat, Na₂HPO₄ (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA);
- dialuminijum hlorid pentahidroksid, Al₂(OH)₅Cl·2,5H₂O, (Clariant AG Chemicals Company, Switzerland);
- gvožđe(III)–hlorid, FeCl₃ (Sigma–Aldrich Chemie, GmbH);
- (3–aminopropil)trietoksisilan, APTES (Sigma–Aldrich Chemie, GmbH);
- metanol, CH₃OH (Sigma–Aldrich Chemie, GmbH);
- polietilen glikol – PEG, Lipoxol 6000 (Sasol Performance Chemicals, GmbH);
- azotna kiselina, HNO₃ (Fisher Scientific, UK);
- standardni rastvori Pb²⁺, Ni²⁺ i Cd²⁺ (1000 mg L⁻¹, Accu Trace™ Reference Standard);
- tetrahidrofuran (THF), C₄H₈O (Sigma–Aldrich. St. Louis, MO, USA);
- trietilamin (TEA), C₆H₁₅N (Sigma–Aldrich. St. Louis, MO, USA);
- 3–(karbometoksi) propanoil hlorid (CPC), C₅H₇ClO₃ (Sigma–Aldrich. St. Louis, MO, USA);
- kalijum–persulfat (KPS), K₂S₂O₈ (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO. USA).

3.2. Alkalni tretman subglebe

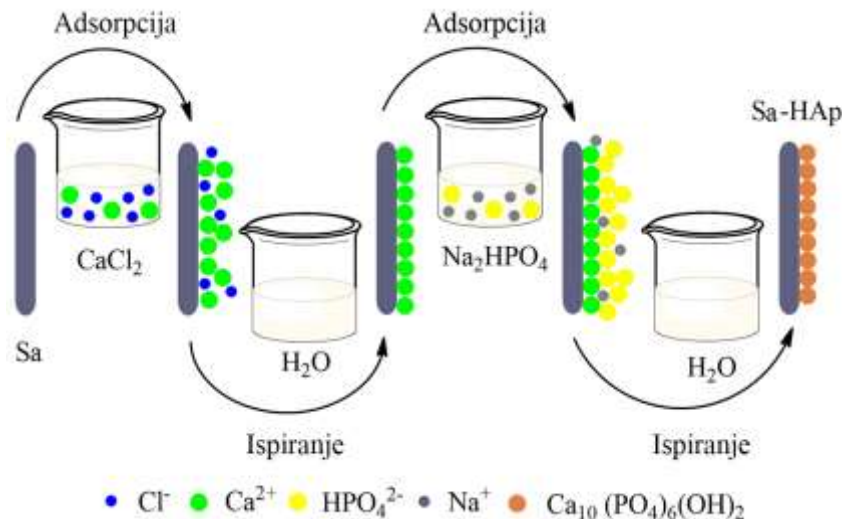
Polazni materijal, subgleba zrelih plodonosnih tela trbušaste puhare, (Su) je prvo isečen na dimenzije ~ 2 × 2 mm, a zatim je korišćen za dalje modifikacije. Su je tretirana 50 % rastvorom NaOH 30 minuta na 100 °C [140]. Nakon ispiranja dejonizovanom vodom i sušenja na sobnoj temperaturi, dobijeni alkalno tretirani materijal (Sa) je korišćen kao nosač za deponovanje hidroksiapatita (HAP) i materijala na bazi aluminijum–oksida.

3.3. Sinteza adsorbenata na bazi alkalno tretirane subglebe i hidroksiapatita

Hidroksiapatit je deponovan na Sa SILAR metodom, korišćenjem rastvora CaCl₂ koncentracije 0,2 mol L⁻¹ i rastvora Na₂HPO₄, koncentracije 0,12 mol L⁻¹. Postupak, prikazan šematski na slici 8, obuhvatao je: a) uranjanje Sa u rastvor katjonskog prekursora, CaCl₂, u toku 5 s, b) ispiranje u toku 5 s dejonizovanom vodom, c) uranjanje u anjonski prekursor, Na₂HPO₄, u toku 5

s i d) ispiranje vodom u toku 5 s. Sa ciljem da se odredi najoptimalniji stepen deponovanja hidroksiapatita procedura je ponovljena u 15, 25 ili 30 ciklusa.

Reakcija formiranja hidroksiapatita između adsorbovanih jona kalcijuma i hidrogenkarbonatnih jona može se prikazati jednačinom (6):



Slika 8. Šematski prikaz SILAR metode deponovanja HAp na Sa [141].

3.4. Sinteza adsorbenata na bazi subglebe i modifikovanog aluminijum–oksida

3.4.1. Strukturna modifikacija aluminijum–oksida gvožđe(III)–oksidom

U cilju dobijanja trodimenzionalno uređene makroporozne strukture aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom, (Al,Fe)₂O₃, kao koloidni kristalni šablon korišćen je poli(metilmetakrilat) (PMMA) u obliku monodisperznih mikrosfera koje su sintetisane [142] u inertnoj atmosferi azota na 70 °C, u dve faze. U prvoj fazi, u mešavini metanola i vode u zapreminskom odnosu 1:2,5 dodato je 10 g monomera metil metakrilata (MMA), a zatim je u drugoj fazi po dostizanju temperature od 70 °C u cilju iniciranja polimerizacije dodato 20,0 mL 0,01 M vodenog rastvora kalijum–persulfata (KPS). Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 1 h nakon čega je ohlađena i filtrirana. Polimerizaciona smeša je u cilju uklanjanja neizreagovalog monomera i KPS–a ispirana mešom metanola i vode, a zatim centrifugirana. Dobijene mikrosfere PMMA su dalje sušene i korišćene za sintezu (Al,Fe)₂O₃.

PMMA mikrosfe su dispergovane u rastvoru koji je dobijen rastvaranjem 3,0 g polietilenglikola (PEG) u 6,0 mL mešavine vode i etanola u zapreminskom odnosu 1,5:4,5 (disperzno sredstvo), na sobnoj temperaturi. Mešani rastvor Al³⁺/Fe³⁺ jona dobijen je rastvaranjem 14,56 g Al₂(OH)₅Cl·2,5H₂O u 12,0 mL dejonizovane vode, nakon čega je dodato 1,45 g anhidrovanog FeCl₃. U 3,35 mL rastvora Al³⁺/Fe³⁺ jona dodata je disperzija 4,25 g PMMA mikrosfera u 2,0 mL disperznog sredstva, uz mešanje na magnetnoj mešalici pri 700 o/min u trajanju od 5 minuta. Suspenzija je potom filtrirana pod vakuumom kroz teflonski filter. Dobijena čvrsta faza je sušena 48 h na 45 °C, a potom, u cilju uklanjanja PMMA, kalcinisana brzinom od 1 °C min⁻¹ od sobne temperature do 800 °C sa zadržavanjem na 800 °C 5 h, praćeno hlađenjem brzinom od 1 °C min⁻¹.

3.4.2. Površinska modifikacija aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom aminosilanom

Sintetisani $(Al,Fe)_2O_3$ je površinski modifikovan kovalentnim vezivanjem (eng. *grafting*) agensa na bazi silana ((3–aminopropil)trietoksisilan, APTES). Modifikacija je izvedena u balonu sa ravnim dnom mešanjem 2 g $(Al,Fe)_2O_3$ i 2 mL APTES–a u 40 mL suvog toluena tokom 20 h na temperaturi od 70 °C. Talog je od rastvora odvojen centrifugiranjem i sušen 24 h na 45 °C. Dobijeni materijal je označen sa $(Al,Fe)_2O_3$ APTES.

3.4.3. Sinteza adsorbenta na bazi modifikovane alkalno aktivirane subglebe i površinski modifikovanog aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom

Alkalno aktivirana subgleba (Sa) je modifikovana 3–(karbometoksi)propionil hloridom (CPC) tako što je u smešu 150 mg Sa, 10 mL tetrahidrofurana (THF) i 0,5 mL trietilamina (TEA) ukapavan rastvor 5 mL 3–(karbometoksi)propionil hlorida (CPC) i 1,0 mL anhidrovanog THF–a [141]. Smeša je tretirana ultrazvukom 1 h na sobnoj temperaturi. Dobijeni uzorak SaCPC je ispran, čuvan u apsolutnom etanolu i korišćen za vezivanje sa $(Al,Fe)_2O_3$ APTES. Reakcija 100 mg SaCPC i 167,3 mg $(Al,Fe)_2O_3$ APTES–a je izvršena u 40 mL apsolutnog etanola, uz naizmenično mešanje od 30 min i sonifikaciju 15 minuta tokom 2 sata.

3.5. Metode karakterizacije adsorbenata

3.5.1. Hemijska analiza subglebe

3.5.1.1. Ekstrakcija /frakcionizacija subglebe

Subgleba (Su) je prvo podvrgnuta ekstrakciji vrelom vodom (odnos materijal:rastvarač = 1:10) u autoklavu, 45 minuta na 100 °C i pritisku od 1,2 bar. Nakon centrifugiranja, supernatant je liofilizovan, a ostatak subglebe je dalje podvrgnut alkalnoj ekstrakciji primenom 1 M NaOH, pod istim uslovima ekstrakcije. Nakon ekstrakcije, smeša je ohlađena i centrifugirana, sakupljeni supernatant je neutralisan sirćetnom kiselinom. Zapremina dobijenog supernatanta je smanjena na 10 % početne zapremine u rotacionom vakuum uparivaču (*Heidolph rotary evaporator*), a nakon hlađenja dodata je 5 puta veća količina etanola. Talog je ispiran 80 % etanolom da bi se uklonila zaostala količina acetatnih jona, a zatim liofilizovan. Dobijeni ostatak nakon alkalne ekstrakcije je podvrgnut istom postupku ekstrakcije sa 3,7 % HCl, a za neutralizaciju kiseline korišćen je NaOH.

3.5.1.2. Analiza ukupnih ugljenih hidrata i monosaharida

Ukupni ugljeni hidrati

Ukupan sadržaj ugljenih hidrata u subglebi određen je fenol–sumpornom metodom [143]. Subgleba je usitnjena, zatim je suspendovana u dijalizovanoj vodi, pri koncentraciji 0,2 mg mL⁻¹. U 200 µL ove suspenzije dodato je 200 µL dijalizovane vode, 400 µL 5 % vodenog rastvora fenola i 2 mL koncentrovane H₂SO₄. Da bi se odstranio nerastvorni deo, suspenzija je centrifugirana, a apsorbancu supernatanta je očitana posle 40 minuta na talasnoj dužini od 490 nm, a standard D–(+)-glukoze je korišćen za formiranje kalibracione krive. Za očitavanje apsorbance korišćen je spektrofotometar (Shimadzu UV–1800, Kyoto, Japan).

Analiza monosaharida tečnom hromatografijom (HPLC–RI)

Usitnjena subgleba (10 mg) je hidrolizovana u 2 mL 4 M trifluorosirćetne kiseline, 4 h na 100 °C [44]. Nakon hidrolize, višak trifluorosirćetne kiseline je uklonjen pomoću rotacionog vakuum uparivača (Heidolph Hei–VAP Value, Schwabach, Germany), a uzorak nekoliko puta ispiran metanolom u cilju uklanjanja zaostale količine trifluorosirćetne kiseline. Hidrolizat je uparen do suva pa suspendovan u 1 mL dejonizovane vode i centrifugiran, a supernatant je korišćen za dalju analizu. Analiza monosaharida je izvršena tečnom hromatografijom na uređaju Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 HPLC system (Waltham, USA) upotrebom detektora refraktivnog indeksa (RI– *Refractive Index Detector*). Hromatografska kolona (Hyper REZ XP Carbohydrate Ca²⁺, 300 mm × 7,7 mm, 8µm) je inkubirana na 80 °C, a mobilna faza je bila voda sa vremenom eluiranja 0,6 mL min⁻¹. Dobijeni rezultati su obrađeni u softveru Chromeleon. Za formiranje kalibracione krive korišćeni su sledeći standardi: glukoza, fruktoza, manoza, galaktoza, ksiloza, ramnoza, arabinoza, fukoza, glukuronska i galakturonska kiselina, *N*-acetilglukozamin i glukozamin. Ugljeni hidrati su identifikovani poređenjem retencionih vremena standarda.

3.5.1.3. Analiza proteina

Proteini su analizirani kvalitativnim i kvantitativnim hemijskim i fiziko–hemijskim metodama, sto je uključivalo određivanje proteina po Bradfordu [144], kao i FTIR analizu u kombinaciji sa enzimskom deproteinizacijom materijala.

Određivanje sadržaja proteina metodom po Bradford–u

Vodeni rastvori ekstrakta (100 µL, 20 mg mL⁻¹) su pomešani sa 5 mL sveže pripremljenog Bradfordovog reagensa [38], a apsorbancija je očitavana nakon 10 minuta na 595 nm na spektrofotometru Shimadzu UV–1800 spectrophotometer (Kyoto, Japan). Za konstrukciju kalibracione krive korišćen je goveđi albumin (eng. *bovine serum albumin* – BSA). Rezultat je izražen kao ukupni procenat proteina u subglebi, na osnovu određene količine proteina u svakoj od frakcija i masenog udela frakcija u materijalu.

Enzimska deproteinizacija

Usitnjena subgleba (50 mg) je suspendovana u 30 mL vode i izložena petodnevnoj enzimskoj deproteinizaciji korišćenjem smeše proteaza (Pronase, Roche Diagnostics GmbH, Mannheim, Germany) u skladu sa uputstvima proizvođača [38]. Nakon digestije, materijal je nekoliko puta ispiran dejonizovanom vodom i liofilizovan. Uzorci pre i nakon enzimске deproteinizacije su analizirani FTIR tehnikom.

3.5.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR

Identifikacija funkcionalnih grupa svih uzoraka je izvršena infracrvenom spektroskopskom analizom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) upotrebom Thermo Scientific Nicolet 6700 spektrometra u modu smanjene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance mode* – ATR) u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 500 cm⁻¹.

3.5.3. Raman spektroskopija

Za snimanje Raman spektara uzoraka Su, Sa i Sa–HAp, korišćen je XploRA Raman spektrometar (Horiba JobinYvon, Japan). Za analize je korišćen laser na 532 nm, maksimalne izlazne snage 20 – 25 mW, dok je rešetka spektrometra bila 2400 gr mm⁻¹. U svim merenjima korišćen je objektiv mikroskopa uvećanja 50× (eng. *Long Working Distance* objektiv). Da bi se

sprečilo oštećenje uzoraka tokom analize, snaga lasera je smanjena korišćenjem odgovarajućeg filtera (10 %) i kratkog vremena aktivacije od 1 sekunde. Dobijeni spektri su obrađeni korišćenjem Savicki–Golai filtera sa 10 tačaka i polinomskom funkcijom drugog reda; urađena je korekcija bazne linije spektara. Takođe, dobijeni spektri su obrađeni i korišćenjem standardne normalne varijacije (SNV) [145]. Svi uzorci su snimani na sobnoj temperaturi.

3.5.4. Rendgenska difrakciona analiza – XRD

Fazni sastav $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ je određen rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) na difraktometru *Philips PW1710*, sa $\text{Cu K}\alpha$ zračenjem.

3.5.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM

Morfologija i struktura svih materijala je ispitana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju *Tescan Mira3*. Provodljivost materijala je obezbeđena deponovanjem tankog sloja zlata.

3.5.6. Energetska disperziona spektroskopija x–zraka – EDS

Energetska disperziona spektroskopija x–zraka (EDS) je korišćena za određivanje sastava uzoraka Sa, Sa–HAp, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ na uređaju *Oxford Inca 3.2* povezanog sa *Jeol 5800* skening elektronskim mikroskopom.

3.5.7. Određivanje teksturalnih svojstava

Specifična površina uzoraka, zapremina pora i raspodela veličina pora uzoraka Sa, Sa–HAp, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ su određeni iz adsorpciono/desorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota, dobijenih na uređaju *Micromeritics ASAP 2020 VI.05H*. Svi uzorci su prethodno degazirani u vakuumu, na temperaturi od 150 °C tokom 10 h, pa je na degaziranu površinu adsorbovan azot čistoće 99,9 %. Nakon degaziranja, ukupna zapremina pora određena je iz desorpcione izoterme pri $p/p_0 = 0,998$, dok su BJH (Barrett, Joyner, Halenda) [146] i *Alpha s–plot* metode korišćene za određivanje zapremine mezopora (na osnovu desorpcione izoterme) i mikropora. Prečnik pora koje zauzimaju najveću zapreminu, D_{max} , je određen iz zavisnosti BJH *desorption Halsey* dV/dW *Pore Volume* ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$) – *Pore Width* (nm) kao maksimum krive.

3.5.8. Termijske analize

Termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna termogravimetrijska analiza (DTG) uzoraka $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ je izvršena korišćenjem instrumenta SETARAM SETSYS Evolution 1750. Merenja su vršena u temperaturnom opsegu od 30 do 800 °C sa brzinom zagrevanja od 10 °C min^{-1} u dinamičkoj atmosferi azota i protoku od 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

3.5.9. Određivanje ukupnog sadržaja baznih, kiselih i karboksilnih grupa

Za određivanje ukupnog sadržaja baznih grupa uzoraka Su, Sa i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ korišćena je indirektna („back“) titracija [147]. U erlenmajeru od 25 mL odmereno je 10 mg materijala i dodato je 10 mL 0,1 M HCl. Nakon 15 minuta na ultrazvučnom kupatilu suspenzija je profiltrirana i supernatant je titrisan sa 0,5 M KOH u prisustvu indikatora Metil oranž.

Ukupni sadržaj kiselih grupa u uzorcima Su i Sa je određen indirektnom („back“) titracijom [148] u vodenom rastvoru koji je sadržao 50 mg uzorka, 25 mL dejonizovane vode i 400 μL 1 M NaOH. Nakon 15 minuta na ultrazvučnom kupatilu suspenzija je profiltrirana, a rastvor titrisan sa 1 M HCl.

Ukupni sadržaj karboksilnih grupa (kiselinski broj) u uzorcima Su i Sa je takođe određen titracijom. Suspenzija (50 mg uzorka i 10 mL 50 % izopropil alkohola) je nakon 10 minuta u ultrazvučnom kupatilu profiltrirana i titrisana sa 0,01 M NaHCO₃ u prisustvu indikatora Bromkrezol ljubičasto.

3.5.10. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) uzoraka Sa, Sa–HAp, (Al,Fe)₂O₃, (Al,Fe)₂O₃APTES i SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES je određena u šaržnim uslovima, korišćenjem indiferentnog elektrolita KNO₃, koncentracija 0,1 i 0,01 M, pri odnosu uzorak : rastvor = 0,1 g : 100 mL. Za podešavanje i merenje pH vrednosti, pre i nakon uravnotežavanja uzoraka, korišćen je laboratorijski pH metar, *InoLab Cond 730 precision conductivity meter (WTW GmbH)*, sa tačnošću ± 0,01 pH jedinica. Početne pH vrednosti uzoraka (pHi) podešene su u opsegu od 2 do 13,5 za Sa, Sa–HAp i SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES i od 2 do 10 za (Al,Fe)₂O₃ i (Al,Fe)₂O₃APTES dodavanjem 0,1 M rastvora HCl ili 0,1 M rastvora NaOH. U cilju dostizanja ravnoteže, suspenzije ($m = 0,02$ g, $V = 20$ mL) su uravnotežavane u vremenskom periodu od 24 h, nakon čega su izmerene finalne pH vrednosti (pHf). Vrednost pH_{TNN} određena je iz zavisnosti pHf od pHi [149] [150].

3.6. Ispitivanje adsorpcije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺

Adsorpcija je ispitivana u šaržnim uslovima za sve adsorbente (Sa, Sa–HAp, (Al,Fe)₂O₃, (Al,Fe)₂O₃APTES i SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES).

Koncentracije jona pre i nakon adsorpcije su određene primenom plamene atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) na instrumentu *Perkin Elmer PinAAcle 900T Atomic Absorption Spectrometer*.

Kapaciteti adsorpcije (q) i efikasnost uklanjanja (R) jona su izračunati korišćenjem jednačina (7) i (8) [126]:

$$q = \frac{(c_i - c_f)}{m} \cdot V \quad (7)$$

$$R = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \cdot 100 \quad (8)$$

Gde je q – kapacitet adsorpcije (mg g⁻¹); c_i i c_f – početna i krajnja koncentracija jona u rastvoru (mg L⁻¹); V – zapremina rastvora (L) i m – masa adsorbenta (g).

Za merenje i podešavanje pH vrednosti u rastvorima pre i nakon adsorpcije korišćen je pH metar *InoLab Cond 730 precision conductivity meter (WTW GmbH)*.

3.6.1. Ispitivanje uticaja pH i kontaktnog vremena

Uticaj pH na adsorpciju jona metala na Sa i Sa–HAp je ispitivan u opsegu od 3,5 do 10,5, na konstantnoj temperaturi, početnoj koncentraciji jona, koncentraciji adsorbenta i vremenu uravnotežavanja (25 °C, $c_0 = 10$ mg L⁻¹, $m/V = 1$ mg/10 mL, 90 minuta, redom).

Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju jona na svim matrijalima je ispitivan u različitim vremenskim intervalima od 0 do 24 h na temperaturi od 25 °C, pri početnoj koncentraciji jona metala od 10 mg L⁻¹, koncentraciji adsorbenta $m/V = 1$ mg/10 mL i pH = 6,5 za Sa, Sa–HAp i SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES; i 6,0 za (Al,Fe)₂O₃ i (Al,Fe)₂O₃APTES.

3.6.2. Određivanje adsorpcionih izoterma na različitim temperaturama

Adsorpcija je ispitivana pri početnim pH vrednostima (pHi) od 6,5 za Sa, Sa–HAp i SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES; i 6,0 za (Al,Fe)₂O₃ i (Al,Fe)₂O₃APTES. Eksperimenti su izvođeni na tri temperature (25, 35 i 45 °C), sa različitim masama adsorbentata ($m/V = 100 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$), dok su početne koncentracije jona metala bile $\sim 10 \text{ mg L}^{-1}$, a kontaktno vreme $t = 90$ minuta.

3.6.3. Desorpcija

Desorpcija jona sa Sa i Sa–HAp je ispitana u različitim rastvorima: NaOH (0,5 i 1 M), NaCl (0,5 i 1 M), 0,5 M HNO₃, kao i u smeši 0,5 M NaOH i 0,5 M NaCl, pri zapreminskom odnosu 1:1. Prvo je izvršena adsorpcija jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ pri koncentraciji od 20 mg L⁻¹, $m/V = 2 \text{ mg}/20 \text{ mL}$, na 25 °C. Nakon perioda uravnotežavanja ($t = 90$ minuta), suspenzije su filtrirane i određivane su finalne koncentracije jona u rastvoru. Čvrsti ostatak, odnosno Sa i Sa–Hap sa adsorbovanim jonima, su ispirani destilovanom vodom i sušeni na 30 °C. Nakon toga desorpcija je ispitivana u šaržnim uslovima sa 2 mg adsorbenta u zapremini od 4 mL rastvora odgovarajućeg desorpcionog sredstva, na 25 °C tokom 1, 2 ili 10 h. Nakon uravnotežavanja i filtriranja, određivane su koncentracije jona u rastvoru. Eksperimenti su ponovljeni u pet uzastopnih adsorpciono/desorpcionih ciklusa, za desorpciono sretstvo koje se pokazalo kao najefikasnije.

3.6.4. Kinetički modeli adsorpcije

Poznavanje kinetike adsorpcionog procesa je od velikog značaja za optimizaciju adsorpcije pri praktičnom izvođenju, objašnjenju mehanizma adsorpcije i faze adsorpcije koja kontroliše ukupnu brzinu. Rezultati dobijeni u eksperimentalnim ispitivanjima uticaja kontaktnog vremena na adsorpciju su obrađeni korišćenjem linearizovanih jednačina kinetičkih modela pseudo–prvog (Lagergren) [151], pseudo–drugog [152] i drugog reda [153] (tabela 2), kao i modela intračestične difuzije: Elovichev (eng. *Elovich*), Veber – Morisov (eng. *Weber – Morris*, W–M) i Danvald – Vagnerov (eng. *Dunwald – Wagner*, D–W).

Tabela 2. Kinetički modeli pseudo–prvog, pseudo–drugog i drugog reda.

Model	Linearizovana jednačina	Parametri modela
Pseudo–prvi	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	k_1 – konstanta brzine adsorpcije pseudo–prvog reda (min ⁻¹) q_t – adsorpcioni kapacitet u vremenu t (mg g ⁻¹) q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)
Pseudo–drugi	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	k_2 – konstanta brzine adsorpcije pseudo–drugog reda (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
Drugi red	$\frac{1}{c_t} = k_2' \cdot t + \frac{1}{c_i}$	k_2' – konstanta brzine adsorpcije drugog reda (L mg ⁻¹ min ⁻¹) c_t – koncentracija adsorbata u vremenu t (mg L ⁻¹)

Kinetički parametri modela pseudo–prvog reda se dobijaju iz zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od t , modela pseudo–drugog reda iz zavisnosti t/q_t od t , a modela drugog reda iz zavisnosti $1/c_t$ od t [154].

Za materijale čija je površina heterogena, a mogući mehanizam adsorpcije hemisorpcija, za proračun kinetičkih parametara koristi se pojednostavljena Elovicheva jednačina (9) [155]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (9)$$

Gde je: q_t – kapacitet adsorpcije u vremenu t (mg g^{-1}); α – konstanta početne brzine adsorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β – konstanta adsorpcije koja se odnosi na stepen pokrivenosti površine materijala i energiju aktivacije hemisorpcije (g mg^{-1}).

Imajući u vidu da je adsorpcija složen proces, koji obuhvata spoljašnju difuziju tj. difuziju adsorbata kroz tečni film do površine adsorbenta, unutrašnju difuziju tj. difuzija adsorbata kroz pore adsorbenta i samu adsorpciju adsorbata na aktivnim mestima adsorbenta [154], korišćenjem Veber – Morisovog kinetičkog modela (jednačini (10) [156]) može se proceniti da li je unutrašnja (intračestična) difuzija faza koja određuje ukupnu brzinu procesa:

$$q_t = C + k \cdot t^{1/2} \quad (10)$$

Gde je: q_t – kapacitet adsorpcije u vremenu t (mg g^{-1}); k – konstanta brzine intračestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C – konstanta koja se odnosi na debljinu graničnog sloja na površini materijala.

Ako je intračestična difuzija korak koji određuje ukupnu brzinu adsorpcije tada je zavisnost q_t od $t^{1/2}$ pravolinijska i prolazi kroz koordinatni početak ($C = 0$), a iz nagiba prave se može odrediti vrednost k . U slučaju da prava ne prolazi kroz koordinatni početak, pored intračestične difuzije ukupnu brzinu adsorpcije određuje i spoljašnja difuzija, čiji doprinos se procenjuje na osnovu vrednosti odsečka zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ na y osi ($C > 0$).

Danvald – Vagnerov kinetički model [157] je prvobitno korišćen za proučavanje pojava na granici čvrste i gasovite faze, uzimajući u obzir da je najsporiji stupanj intračestična difuzija. Pojednostavljena jednačina Danvald – Vagnerovog kinetičkog modela se može prikazati na sledeći način [158]:

$$\log \left[1 - (q_t / q_e)^2 \right] = -(K / 2,303) \cdot t \quad (11)$$

Gde je K – konstanta brzine adsorpcije (min^{-1}).

3.6.5. Modeli adsorpcionih izoterma

Raspodela adsorbata između adsorbenta i vodenog rastvora, $q_e = f(c_e)$, je određena eksperimentalno variranjem mase adsorbenta, pri konstantnoj zapremini rastvora i koncentraciji adsorbata. Dobijeni eksperimentalni rezultati adsorpcije na svim materijalima su obrađeni primenom nelinearnog Langmirovog (eng. *Langmuir*) i Frojndlihovog (eng. *Freundlich*) modela, prikazanih u tabeli 3.

Tabela 3. Modeli adsorpcionih izoterma.

Model	Jednačina	Parametri modela
Langmir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e}$	q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}) q_m – maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}) K_L – Langmirova konstanta (L mg^{-1}) c_e – ravnotežna koncentracija jona metala (mg L^{-1})
Frojndlih	$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}$	K_F – Frojndlihova konstanta kojom se opisuje kapacitet adsorpcije n^{-1} – Frojndlihova konstanta kojom se opisuje intenzitet adsorpcionog procesa

3.6.6. Termodinamika procesa adsorpcije

Standardne promene Gibsove energije (ΔG^\ominus), entalpije (ΔH^\ominus) i entropije (ΔS^\ominus) procesa adsorpcije na svim uzorcima izračunate su korišćenjem jednačina (12) – (14):

$$\Delta G^\ominus = -R \cdot T \cdot \ln K_L \quad (12)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus \quad (13)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{R \cdot T} \quad (14)$$

Gde je: T – apsolutna temperatura (K); R – univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i K_L – bezdimenziona Langmirova konstanta dobijena množenjem K_L (L mol^{-1}) sa brojem molova vode po litru rastvora tj. sa $55,5 \text{ mol L}^{-1}$ [159] [160].

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija i adsorpciona svojstva subglebe i alkalno aktivirane subglebe

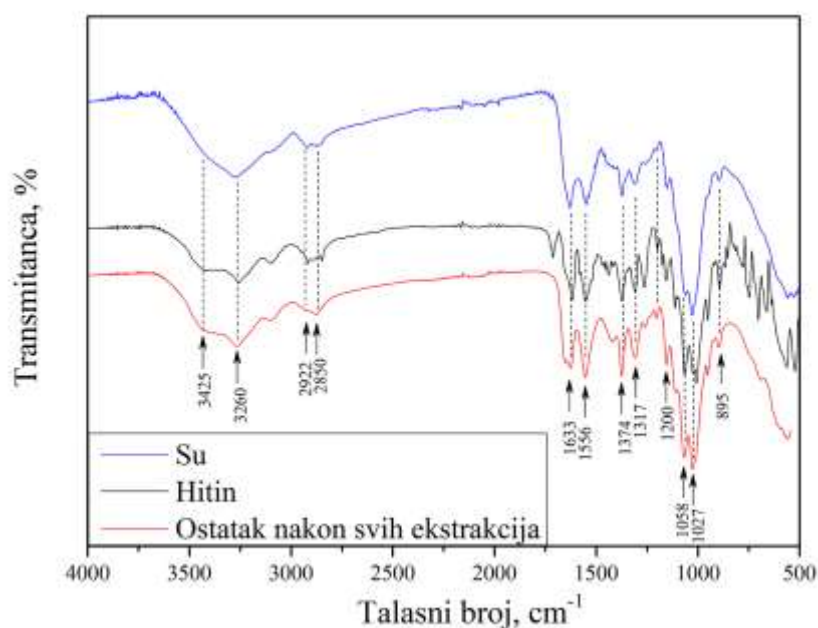
4.1.1. Hemijska analiza subglebe

Prethodna istraživanja hemijskog sastava trbušaste puhare su pokazala da sadrži ugljene hidrate, proteine, fenolna jedinjenja, sterole, masne kiseline, itd. [8], [18]. [19]. Utvrđeno je da autoliza, proces samodigestije koja se odvija u unutrašnjem tkivu puhara – glebi a tokom koga se luče autolitički enzimi, dovodi do smanjenja sadržaja ukupnih ugljenih hidrata i ukupnih polisaharida, dok se s druge strane povećava koncentracija polifenolnih komponenti [38]. Hemijska analiza same subglebe (Su) nije do sada rađena i nije poznato da li i autoliza utiče na njen hemijski sastav i u kojoj meri.

Analiza ukupnih ugljenih hidrata pokazala je da ~ 40,5 % subglebe čine ugljeni hidrati (tabela 4). Međutim, ovaj rezultat nije u potpunosti pouzdan, jer šećeri koji mogu biti prisutni u gljivi (galaktoza, manoza, *N*-acetilglukozamin) pokazuju drugačiji intenzitet apsorbance u rastvoru fenola i H₂SO₄ u poređenju sa glukozom koja je korišćena kao standard [143]. Sumporna kiselina, koja je korišćena za analizu, može dovesti do stvaranja drugih proizvoda razgradnje koji nisu ugljeni hidrati, a koji mogu da prave smetnje dajući apsorbance u istoj spektralnoj regiji [162] [163].

HPLC–RI analiza hidrolizata dobijenih pomoću trifluorosirćetne kiseline nije otkrila značajniju količinu ugljenih hidrata. Jedini monosaharid koji je detektovan u značajnijoj količini HPLC–RI analizom je glukoza, koja čini do 7 % Su (tabela 4). Glukoza je monomer glukana, koji pak predstavlja jedan od glavnih strukturnih polisaharida ćelijskog zida gljiva [163]. Sadržaj glukana u gljivama varira u zavisnosti od vrste i dostiže preko 50 % kod nekih vrsta, ali kod gljiva iz roda *Agaricus*, koje su srodne gljivi *Handkea utrififormis* sadržaj glukana je niži i kreće se od oko 7 % (*Agaricus bisporus*) do 13 % (*Agaricus blazei*).

U zavisnosti od vrste gljive, ali i od upotrebljene metode kvantifikacije, pored glukana, pronađeno je da hitin čini 0,1 – 13,6 % [164] suve mase plodonosnih tela gljiva. HPLC analizom hidrolizata nije detektovano prisustvo monomera hitina *N*-acetilglukozamina, jer trifluorosirćetna kiselina nije dovoljno efikasna za hidrolizu hitina. Međutim, FTIR spektar Su, a posebno ostatka nakon uzastopnih ekstrakcija (vodene, alkalne i kisele), ukazuju na trake karakteristične upravo za hitin, sa vrlo sličnim odnosima intenziteta kakve ima čist hitin (slika 9) [165]. Na FTIR spektru uzorka Su, hitina i ostatka nakon ekstrakcija (slika 9) se uočavaju široke trake visokog intenziteta na 3425 i 3260 cm⁻¹ koje se zapravo sastoje od nekoliko preklapajućih traka nastalih usled vibracija istezanja O-H i N-H grupa [166]. Trake sa maksimumom na 2922 i 2850 cm⁻¹ odgovaraju C-H vibracijama istezanja koje potiču od CH₂ i CH₃ grupa, kao i trake na 1374, 1317 i 1200 cm⁻¹. Trake relativno visokog intenziteta na 1633 i 1556 cm⁻¹ odgovaraju amid I i amid II trakama, redom, što ukazuje na prisustvo peptidnih struktura, koje mogu poticati od proteina, ali i hitina i određenih vrsta melanina, poput GHB melanina, koji su dokazani u srodnoj vrsti gljive *Agaricus bisporus* [163]. U uzorku Su, kao i u ostalim uzorcima, javljaju se trake „polisaharidnog regiona“ koje se međusobno preklapaju između 1200 i 800 cm⁻¹, i koje uglavnom odgovaraju vibracijama istezanja C-O, C-O-C i C-C veza, ali mogu poticati i od aromatičnih struktura (melanina ili aromatičnih aminokiselina) [167]. Ove trake takođe mogu biti povezane sa strukturama ugljenih hidrata, jer ugljeni hidrati sadrže veliki broj acetalnih grupa kao i sekundarne O-H grupe. Traka na 895 cm⁻¹ odgovara savijajućim vibracijama C-H veze izvan ravni prstena monosaharida [165].



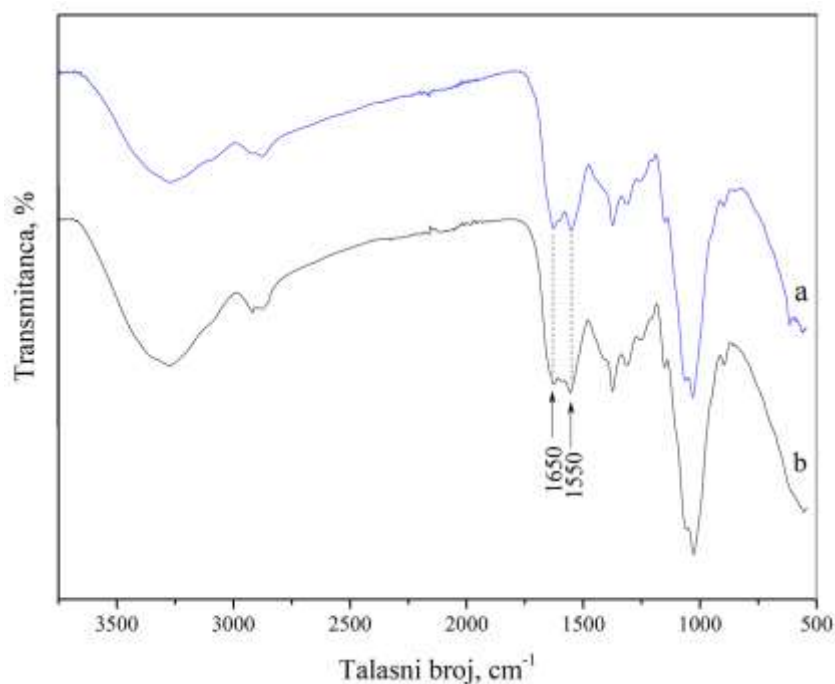
Slika 9. FTIR spektri komercijalnog hitina i ostatka nakon svih ekstrakcija.

FTIR spektar (slika 9) ukazuje da je hitin prisutan u zreloj subglebi, uprkos autolitičkim procesima (koji uključuju i hitinolizu) koji se javljaju u drugim delovima ove gljive. Prisustvo hitina, i njegova sličnost sa komercijalno dostupnim hitinom, u suvim plodonosnim telima gljive *Pleurotus ostreatus* var. *Columbinus*, je potvrđeno analizom ostatka nakon kiselinско–bazne ekstrakcije [168], a dobijeni rezultati su u skladu sa ovim istraživanjima.

Standardne metode za analizu proteina po Bradfordu i Loriju, nisu bile pogodne za analizu nativnog sprašenog uzorka subglebe jer se koriste za vodorastvorne uzorke, što je zahtevalo dobijanje vodorastvornih polimernih frakcija iz subglebe, ali njihova kvantifikacija je bila moguća u frakcijama subglebe. Takođe, pokušano je određivanje proteina i metodom po Bradfordu, frakcionisanjem subglebe na vodorastvorne polimerne frakcije/ekstrakte (tabela 4). Pokazano je da proteini čine samo 0,9 % vodenog ekstrakta, što je ukazalo da slobodnih proteina praktično nije bilo u tkivu. Ekstrakcije kiselinom i bazom omogućile su oslobađanje proteina vezanih u ćelijskim zidovima i utvrđeno je da oni čine 6,4 i 11 %, redom, odnosno 7,2 % tkiva subglebe (tabela 4).

Postoji velika verovatnoća da određene frakcije proteina koje su melanizovane i/ili kompleksirane nisu kvantifikovane jer metoda po Bradfordu služi za određivanje rastvornih, hemijski neizmenjenih proteina. Tamnosmeđa boja zrelog plodonosnog tela ukazuje na to da se sa procesom autolize paralelno odigrava i proces melanizacije/pigmentacije [169], koji zajedno sa isušivanjem i povećanom hidrofobnošću površine subglebe može biti ključan faktor za njenu dugoročnu stabilnost u prirodi, ali takođe može biti odgovoran za otežanu hemijsku karakterizaciju materijala. Melanizacija ćelijskih zidova gljiva je tema o kojoj se i danas raspravlja, međutim poznato je da melanin igra ključnu ulogu u zaštiti od napada mikroba i jonizujućeg zračenja [169]. Almendros G. i saradnici [169] su istraživali srodnu vrstu puhare *Lycoperdon perlatum* i karakterizacijom nisu jasno odredili strukturu ali su pokazali da materijal predstavlja heterogeni kompleks sa relativno visokim sadržajem proteina, masnih kiselina i fenolnih jedinjenja.

Digestija materijala u prisustvu proteolitičkih enzima (enzimska deproteinizacija) nije prouzrokovala promene u peptidnom regionu FTIR spektra (slika 10). Peptidne trake su pre svega amid I i amid II traka, na ~ 1650 i ~ 1550 cm^{-1} , redom, što ukazuje da su peptidne grupe poreklom od drugih neproteinskih jedinjenja ili su proteini melanizovani i/ili vezani za polisaharide, i zbog toga ih enzimi ne mogu efikasno hidrolizovati. Stabilni kompleksi između proteina i polisaharida su u literaturi već poznati i dokazani kod mnogih vrsta gljiva [28, 29].



Slika 10. FTIR spektri: a) subglebe i b) subglebe nakon enzimske deproteinizacije.

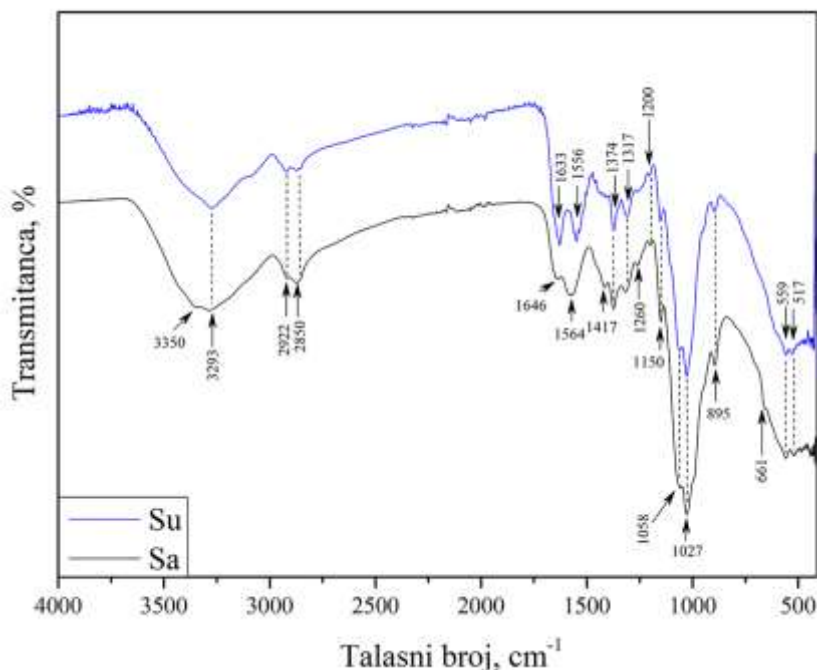
Tabela 4. Hemijska analiza Su.

Ukupni ugljeni hidrati (%)	40,5
Ukupna glukoza (%)	7,0
Ukupni proteini po Bradfordu (%)	7,2

Dobijeni rezultati su pokazali da se subgleba uglavnom sastoji od polisaharida, proteina i verovatno melanina/pigmenata vezanih za polimere, ali za detaljniju hemijsku analizu Su su potrebni novi pristupi. Spomenuti makromolekuli poseduju različite funkcionalne grupe koje su pogodne za adsorpciju zagađujućih materija iz vodenih rastvora, ali i za dalju modifikaciju u cilju dobijanja materijala sa boljim adsorpcionim svojstvima. Za razliku od glebe koja se procesom sazrevanja pretvara u tamni prah, subgleba ne prolazi kroz iste strukturne promene već postaje sunderasta i hidrofobna. Zrelo plodonosno telo subglebe je veoma otporno na različite fizičke, hemijske i biohemijske tretmane u odnosu na subglebu mladog plodonosnog tela, što ukazuje na njenu dugotrajnu stabilnost u prirodi. Takođe, pošto je dobijen od jestivih gljiva, materijal je siguran sa aspekta zdravlja ljudi [141].

4.1.2. Strukturna karakterizacija subglebe i alkalno aktivirane subglebe FTIR i Raman spektroskopijom

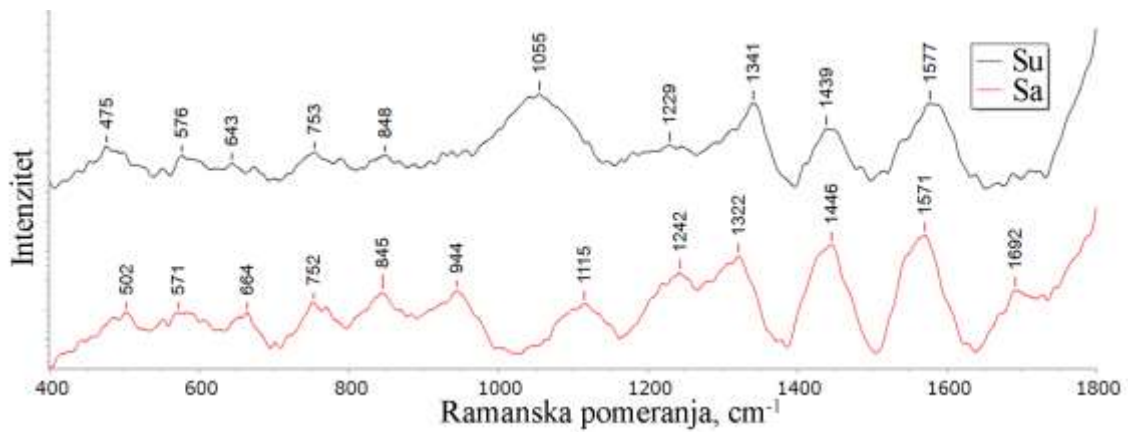
Su je podvrgnuta alkalnom tretmanu u cilju uklanjanja mehaničkih nečistoća, spora, neorganskih soli i drugih slabije vezanih jedinjenja, što je trebalo da obezbedi povećanje poroznosti materijala, a time i broj površinskih funkcionalnih grupa, pretežno amino i hidroksilnih. Za utvrđivanje uticaja alkalnog tretmana na površinske funkcionalne grupe uzoraka Su i Sa korišćena je FTIR analiza (slika 11).



Slika 11. FTIR spektri uzoraka Su i Sa.

Trake koje se javljaju na FTIR spektru uzorka Sa (slika 11) su slične trakama na spektru Su uzorka (slika 9), ali su takođe slične trakama koje su karakteristične za funkcionalne grupe hitozana [172], čije je prisustvo moguće nakon alkalnog tretmana uzorka. Karakteristične vibracije istezanja C-H veza tipične za polisaharide tj. glukane [173] su povezane sa simetričnim i asimetričnim apsorpcionim trakama čiji su maksimumi na 2922 i 2850 cm^{-1} , redom. Na FTIR spektru Sa uzorka, kao i kod Su, je uočeno prisustvo dve trake karakteristične za rezidualne *N*-acetil grupe (istezanje C=O veza amida I kao i savijanje N-H veza amida II, 1646 i 1564 cm^{-1} , redom) vrlo sličnih intenziteta sa hitozanom [141].

I Raman spektri (slika 12) ukazuju na relativno složenu strukturu Su i Sa. Poznato je da su polisaharidi dominantne komponente u materijalima na bazi gljiva, što su u ovom slučaju potvrdile trake u spektralnom području 1000 – 1200 cm^{-1} koje verovatno potiču od C-O-C i C-C vibracija istezanja. Traka koja se javlja na 1055 cm^{-1} uzorka Su, odgovara vibracijama C-O i C-C veza u polisaharidnim prstenovima [167]. Takođe, traka na ~ 1440 cm^{-1} se javlja kao posledica C-H vibracija. Trake ispod 1000 cm^{-1} ukazuju na prisustvo frakcija glukana [174]. Trake identifikovane na oba spektra na ~ 1570 cm^{-1} i u spektralnom opsegu 1315 – 1344 cm^{-1} , ukazuju na prisustvo pigmenta tj. melanina [175].



Slika 12. Raman spektri Su i Sa uzoraka.

Spektri uzoraka ispitivanih Raman i FTIR spektroskopijom pokazali su da se modifikacijom tj. alkalnim tretmanom uočavaju razlike u položajima glavnih pikova, ukazujući na odgovarajući nivo interakcija i promena u svojstvima površine uzoraka. Raman spektroskopija je takođe pokazala da je alkalni tretman Su uzorka izazvao značajne razlike u položaju polisaharidnih traka ($\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$), što ukazuje na strukturne promene usled uvođenja novih funkcionalnih grupa.

4.1.3. SEM analiza i teksturalna svojstva alkalno aktivirane subglebe

Morfologija Sa uzorka je prikazana na slici 13 na kojoj se uočava da su hife veoma razgranate i zamršene, nasumično raspoređene i orijentisane, sa jasno uočljivom glatkom nitastom strukturom, što ovaj materijal čini pogodnim za dalje modifikacije. Prečnik vlakna je određen analizom SEM slike Sa uzorka korišćenjem softvera *Image-Pro Plus 6.0*, na osnovu kojeg je pokazano da je srednji prečnik vlakna $2,49 \pm 0,58 \mu\text{m}$.



Slika 13. SEM mikrografija Sa.

Na osnovu adsorpcije azota na temperaturi tečnog azota određena je specifična površina uzorka Sa, koja je iznosila $0,453 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Niska vrednost specifične površine ukazuje na malu poroznost uzorka, ali zapremina pora i raspodela veličina pora nisu mogle biti određene, jer zbog male površine nije mogla biti određena kompletna adsorpciona izoterma, a time ni desorpciona izoterma [141].

4.1.4. Ukupni sadržaj baznih, kiselih i karboksilnih grupa

Zbog strukturne složenosti Su i Sa kao prirodnih materijala, veoma je teško utvrditi mehanizme adsorpcije metala. Stoga je veoma važno kvalitativno i kvantitativno odrediti površinske funkcionalne grupe adsorbenata, kako bi se uspostavila veza između svojstava adsorbenata i mehanizma adsorpcije.

Polisaharidi poput glukana, hitina, itd. prisutni u ćelijskim zidovima gljiva, sadrže odgovarajući broj/tip funkcionalnih grupa, koje mogu delovati kao aktivni centri za vezivanje jona metala. Alkalni tretman Su je uzrokovao delimično narušavanje strukture, odnosno delimičnu ekstrakciju ugljenih hidrata, proteina i drugih konstituenata. Takođe, alkalni tretman dovodi do rastvaranja melanina [176], ali pretpostavlja se i do delimične konverzije *N*-acetilglukozamina, koji potiče od hitina prisutnog na površini, do hitozana koji pored acetamidnih grupa u svojoj strukturi sadrži i amino grupe.

Ukupni sadržaj baznih, kiselih kao i karboksilnih grupa Su i Sa uzoraka dati su u tabeli 5.

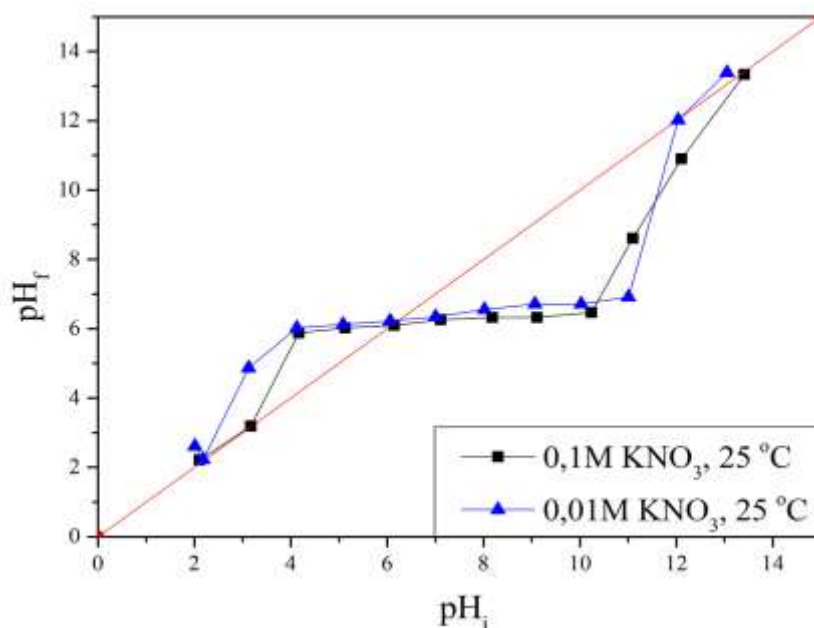
Tabela 5. Ukupni sadržaj baznih, kiselih i karboksilnih grupa u Su i Sa

	Su	Sa
Bazne grupe, mmol g^{-1}	1,88	7,25
Kisele grupe, mmol g^{-1}	4,22	3,08
Karboksilne grupe, mmol g^{-1}	0,13	0,18

Pretpostavlja se da je značajno povećanje sadržaja baznih grupa nastalo usled procesa deacetilacije hitina, tj. uglavnom zbog povećanja amino grupa prisutnih u hitozanu koji ovom konverzijom nastaje. Smanjenje sadržaja kiselih grupa se može objasniti eventualnim uklanjanjem melanina i drugih kiselih jedinjenja alkalnim tretmanom Su.

4.1.5. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) alkalno aktivirane subglebe

Određivanjem tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) dobijaju se podaci koji pružaju uvid u naelektrisanje površine i moguće privlačne i odbojne interakcije između adsorbenta i adsorbata. Za određivanje pH_{TNN} Sa materijala korišćen je KNO_3 koncentracija 0,1 M i 0,01 M. Na slici 14 prikazana je zavisnost finalne pH vrednosti (pH_f) rastvora nakon uravnotežavanja u funkciji od početne pH vrednosti (pH_i) rastvora ($\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$), na kojoj se uočava plato na $\text{pH } 6,1 \pm 0,1$ za obe koncentracije KNO_3 , što ukazuje da je KNO_3 indiferentan elektrolit, odnosno da ne dolazi do specifične adsorpcije K^+ i NO_3^- jona na površini Sa. Stoga, pH vrednost platoa odgovara vrednosti pH_{TNN} . Takođe, vrednost pH od 6,1 ukazuje da je na ovoj pH vrednosti ukupno naelektrisanje površine Sa materijala jednako nuli. Za vrednosti $\text{pH} > \text{pH}_{\text{TNN}}$ površina je naelektrisana negativno, dok je za $\text{pH} < \text{pH}_{\text{TNN}}$ površina neelektrisana pozitivno. Negativno naelektrisanje površine je jedan od preduslova za uspešnu adsorpciju katjona, a zahvaljujući pozitivno naelektrisanju površini mogu se uklanjati negativno naelektrisane čestice kakvi su npr. oksianjoni arsena i hroma. [141]



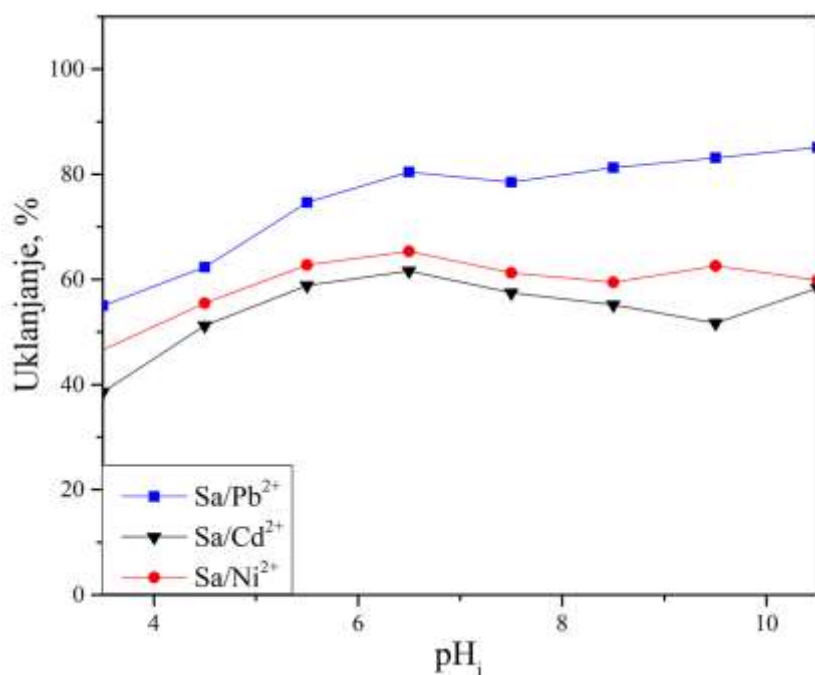
Slika 14. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) Sa.

Vrednost pH_{TNN} zavisi od tipa funkcionalnih grupa: što je veća baznost površinskih funkcionalnih grupa, pH_{TNN} ima višu vrednost i obrnuto, što je veća kiselost grupa, pH_{TNN} ima nižu vrednost. Vrednost pH_{TNN} Sa uzorka ukazuje na amfoternu prirodu površine, verovatno zbog prisustva i baznih i kiselih površinskih grupa, odnosno istovremenoj protonizaciji i deprotonizaciji površine. Čelijski zid gljiva u značajnoj meri može sadržati glukane kovalentno vezane za hitin [177]. Prema autoru Nawawi W. i ostalima [178], usled alkalnog i kiselog tretmana materijala na bazi nano–vlakana hitina dolazi do delimične konverzije monomera hitina *N*-acetilglukozamina u hitozan. Na osnovu vrednosti izoelektrične tačke ($IET = 5,8$) zaključeno je da je površina ovog materijala pozitivno naelektrisana pri $pH < 5,8$ usled protonovanja slobodnih amino grupa. Ove vrednosti su veoma bliske vrednosti $IET (6,2)$ materijala na bazi hitozana i glukana dobijenog iz gljive *Agaricus bisporus* [179].

4.1.6. Ispitivanje uticaja pH i kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa

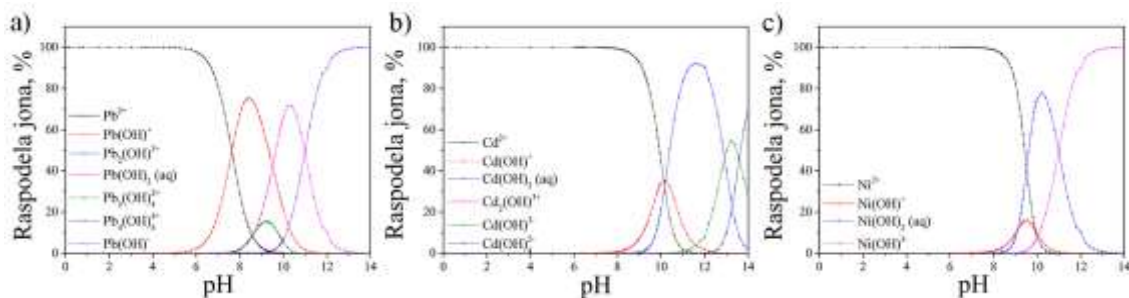
Stepen adsorpcionog uklanjanja jona iz vodene sredine zavisi od vrste i broja funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, koje mogu biti pozitivno ili negativno naelektrisane usled protonizacije ili deprotonizacije, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Takođe, pH vrednost rastvora utiče na to u kom obliku će jonske vrste biti prisutne u vodenom rastvoru, pa se sa povišenjem pH vrednosti povećava udeo hidrolizovanih vrsta. Disocirane funkcionalne grupe mogu vezivati jone metala iz rastvora formiranjem tzv. kompleksa spoljašnje sfere, ali jone metala mogu vezivati i nedisocirane funkcionalne grupe, formiranjem tzv. kompleksa unutrašnje sfere (specifična adsorpcija) [180].

Uticaj početne pH vrednosti (pH_i) na adsorpciju jona metala na Sa ispitan je u opsegu $pH_i = 3,5 - 10,5$. Na slici 15 prikazan je procenat uklanjanja jona metala na Sa u ispitanom opsegu pH vrednosti. Sa slike 15 se uočava da se procenat uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa povećava sa povišenjem pH_i do 6,5. Sa daljim povišenjem pH vrednosti, stepen uklanjanja blago raste u slučaju Pb^{2+} jona, opada u slučaju Ni^{2+} jona, i opada pa raste u slučaju Cd^{2+} jona. Efikasnost uklanjanja je najveća za Pb^{2+} , zatim za Ni^{2+} jone i najmanji za Cd^{2+} [141].



Slika 15. Uticaj pH na procenat uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 100 \text{ mg/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

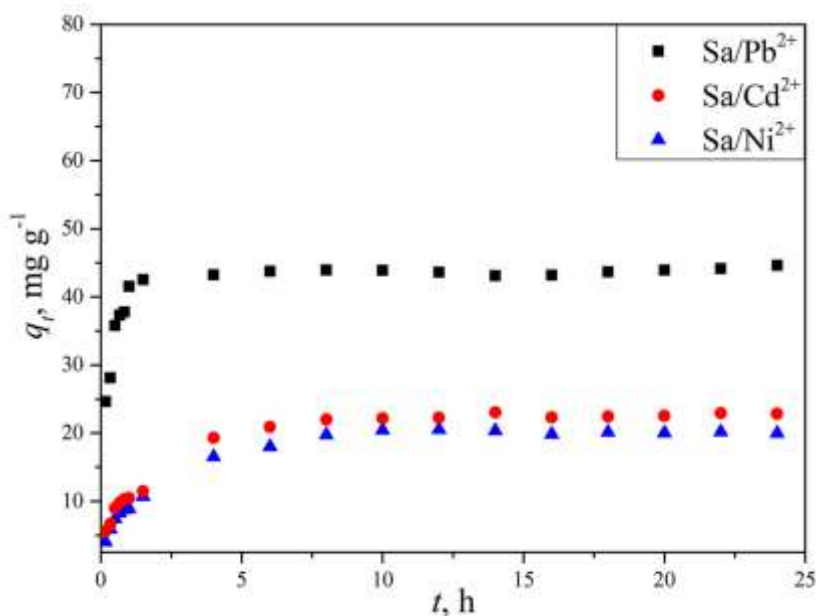
Razlike u efikasnosti uklanjanja pri različitim pH vrednostima se mogu objasniti korišćenjem dijagrama jonskih vrsta, dobijenog pomoću softvera Visual MINTEQ. 3.0. beta, predstavljenog na slici 16. Simulacijom eksperimentalnih uslova (pH_i, temperatura, početna koncentracija jona metala, itd.) i modelovanjem u programskom softveru MINTEQ mogu se pretpostaviti koje hemijske vrste su zastupljene u zavisnosti od pH i lakše razumeti procesi koji se odigravaju na granici površina između čvrste i tečne faze. Zavisno od pH vrednosti i koncentracije, metali se u vodenom rastvoru mogu naći u različitim oblicima: M^{2+} joni, delimično hidrolizovane jonske vrste ($M(OH)^+$, $M(OH)_3^-$) ili talog hidroksida $M(OH)_2$. Iz dijagrama sa slike 16 se može zaključiti da su pri $pH < 6$ prisutni jedino M^{2+} joni, u slučaju sva tri jona. U kiseloj sredini, tj. pri $pH < pH_{PZC}$, konkurencija između katjona i protona dovodi do niskog kapaciteta adsorpcije M^{2+} jona. Sa povećanjem pH, povećava se procenat uklanjanja M^{2+} jona, sa maksimumom na $pH = 6,5$. Povećanje procenta uklanjanja na $pH > 8$ bi bilo posledica taloženja $Pb(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ i $Ni(OH)_2$ čije su konstante rastvorljivosti $1,2 \times 10^{-15}$, $2,5 \times 10^{-14}$ i $2,0 \times 10^{-16}$, redom. Dakle, u baznoj sredini ukupnoj adsorpciji doprinos daje i taloženje nerastvornih hidroksida metala. Na osnovu dijagrama sa slika 15 i 16 može se zaključiti da se uklanjanje M^{2+} jona ne odigrava pod uticajem taloženja hidroksida metala.



Slika 16. Dijagram jonskih vrsta a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} dobijen korišćenjem MINTEQ. 3.0 softvera, ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na osnovu rezultata ispitivanja uticaja pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa, odabrana je $\text{pHi} = 6,5$ za dalje eksperimente adsorpcije, kao pH vrednost pri kojoj se mogu očekivati najviše vrednosti adsorpcionih kapaciteta.

Rezultati ispitivanja uticaja vremena kontakta na adsorpciju jona metala na Sa prikazani su na slici 17 kao zavisnost količine adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenata (q_t) od vremena kontakta t .

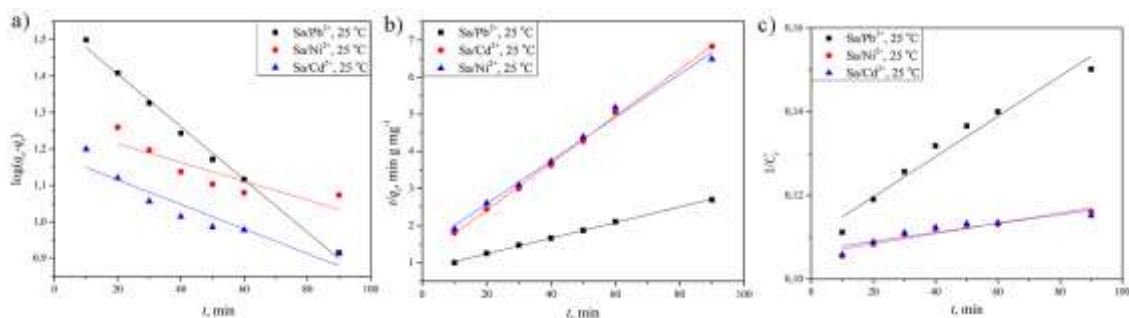


Slika 17. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pHi} = 6,5$).

Zavisnosti na slici jasno pokazuju da se adsorpcija sva tri jona metala na Sa odvijala u dve faze. U prvoj fazi adsorpcija Pb^{2+} se odvijala veoma brzo, tokom prvih 180 minuta (slika 17), a u drugoj fazi, do 8 h, adsorpcija se odigravala manjom brzinom, nakon čega je uspostavljeno ravnotežno stanje. Adsorpcija Cd^{2+} i Ni^{2+} se u prvoj fazi odvijala nešto sporije u odnosu na Pb^{2+} , tokom prvih 180 minuta, nakon čega je usledila druga faza sporog povećanja adsorpcionog kapaciteta, u kojoj je nakon $\sim 10 \text{ h}$ dostignuta ravnoteža.

4.1.7. Kinetika adsorpcije

Obrada rezultata kinetičkim modelima pseudo–prvog, pseudo–drugog i drugog reda (tabela 2) predstavljena je na slici 18, a iz odgovarajućih linearnih zavisnosti su izračunati parametri kinetike adsorpcije. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara prikazane su u tabeli 6.



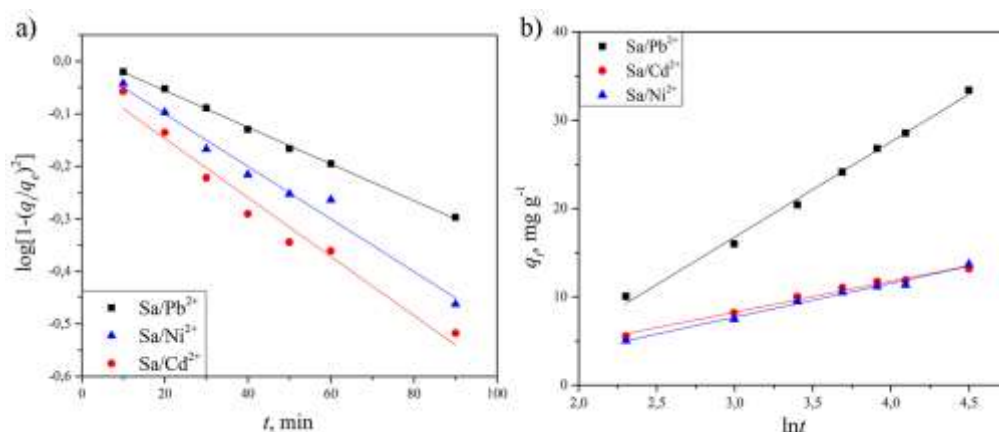
Slika 18. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa sa kinetičkim modelom a) pseudo–prvog, b) pseudo–drugog i c) drugog reda.

Tabela 6. Kinetički parametri adsorpcije jona na Sa ($c_i = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; $\text{pH} = 6,5$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

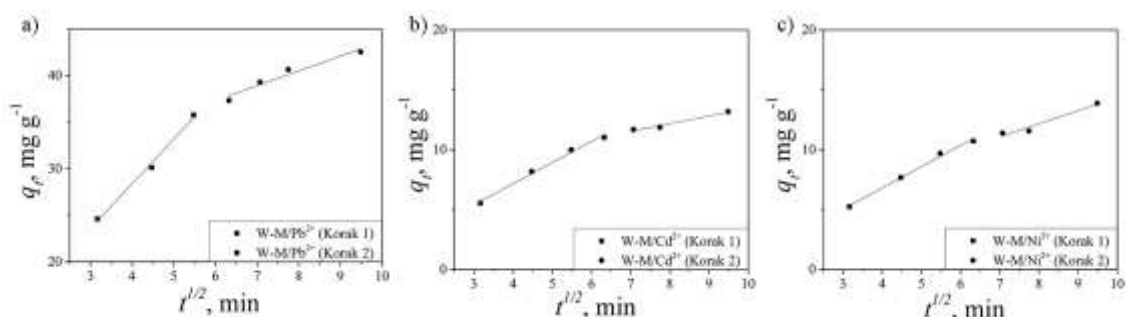
Jon	Parametar	Pseudo–prvi	Pseudo–drugi	Drugi–red
Pb^{2+}	q_e	35,48	47,45	47,45
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,016664	0,000544	0,000481
	R^2	0,993	0,999	0,962
Ni^{2+}	q_e	18,14	17,14	17,14
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,007555	0,002404	0,000122
	R^2	0,942	0,991	0,906
Cd^{2+}	q_e	15,22	15,79	15,79
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,007769	0,003487	0,000107
	R^2	0,887	0,998	0,837

Poredeći korelacione koeficijente (R^2) iz tabele 6 zaključuje se da model pseudo–drugog reda bolje opisuje kinetičke podatke u odnosu na modele pseudo–prvog i drugog reda. Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem kinetike uočava se da Sa ima afinitet prema ispitivanim jonima i da je brzina kojom sistem dostiže ravnotežno stanje zadovoljavajuća, kao i to da se model pseudo–drugog reda može iskoristiti za predviđanje kinetike. Imajući u vidu pretpostavke na kojima se ovaj model zasniva, mehanizam adsorpcije pa i korak koji određuje ukupnu brzinu procesa adsorpcije imaju veze sa hemisorpcijom. Rezultati dobijeni u ovim istraživanjima su u skladu sa rezultatima drugih autora koji su takođe potvrdili da model pseudo–drugog reda najbolje opisuje brzinu adsorpcije M^{2+} na različitim nemodifikovanim [53], [63], [64], [8] i alkalno aktiviranim gljivama [15].

Obrada dobijenih rezultata korišćenjem kinetičkog modela pseudo–drugog reda ne obezbeđuje dublje razumevanje koraka koji određuje brzinu adsorpcije. Stoga, naredni korak je analiza parametara difuzionih kinetičkih modela i određivanje limitirajućeg koraka koji određuje ukupnu brzinu adsorpcije. U heterogenim sistemima reakcije se odigravaju na površini/granici dve različite faze. Kada je struktura materijala porozna, adsorpcija obuhvata nekoliko stupnjeva: difuzija adsorbata kroz masu rastvora do površine graničnog sloja; difuzija kroz granični sloj do same površine adsorbenta; difuzija adsorbata kroz pore adsorbenta i hemijska ili fizička adsorpcija. Bilo koji od navedenih stupnjeva može sam ili u kombinaciji sa drugim stupnjevima kontrolisati ukupnu brzinu adsorpcije. Difuzija adsorbata kroz masu rastvora do površine graničnog sloja i hemijska i/ili fizička adsorpcija su faze koje se odigravaju brzo, dok su preostale dve faze difuzije sporije i one imaju najveći uticaj na ukupnu brzinu adsorpcije. Dijagrami zavisnosti na osnovu kojih su izračunati parametri difuzionih modela (tabela 7) su prikazani na slici 19 i 20.



Slika 19. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa sa a) D–W i b) Elovičevim modelom.



Slika 20. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na Sa sa W–M modelom.

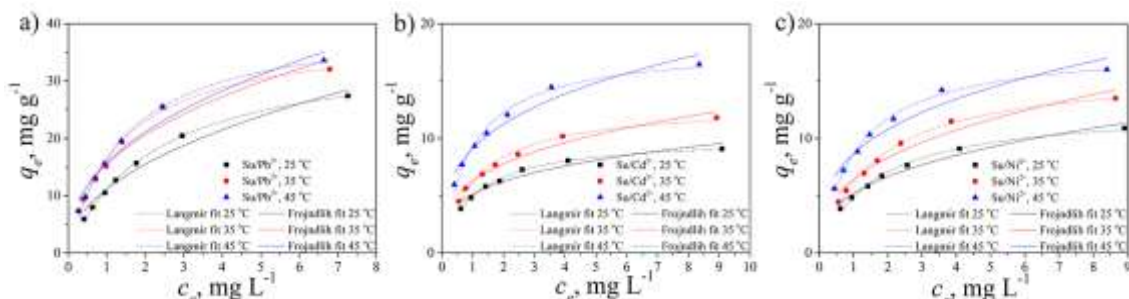
Tabela 7. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih obradom eksperimentalnih rezultata adsorpcije na Sa primenom difuzionih kinetičkih modela ($c_i = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; $pH = 6,5$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Kinetički model	Parametri	Jon metala		
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
D–W	$k_{DW}, \text{ min}^{-1}$	0,008044	0,012939	0,011528
	R^2	0,998	0,971	0,981
Elovič	α	2,54284	1,835658	1,492778
	β	0,092787	0,284738	0,260525
	R^2	0,995	0,987	0,990
W–M (Korak 1)	$k_1, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	4,484835	1,758553	1,772475
	$C_1, \text{ mg g}^{-1}$	-4,10868	0,140104	-0,27754
	R^2	0,999	0,991	0,993
W–M (Korak 2)	$k_2, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	3,547831	0,643799	1,089692
	$C_2, \text{ mg g}^{-1}$	1,697548	7,031068	3,452088
	R^2	1	0,974	0,957

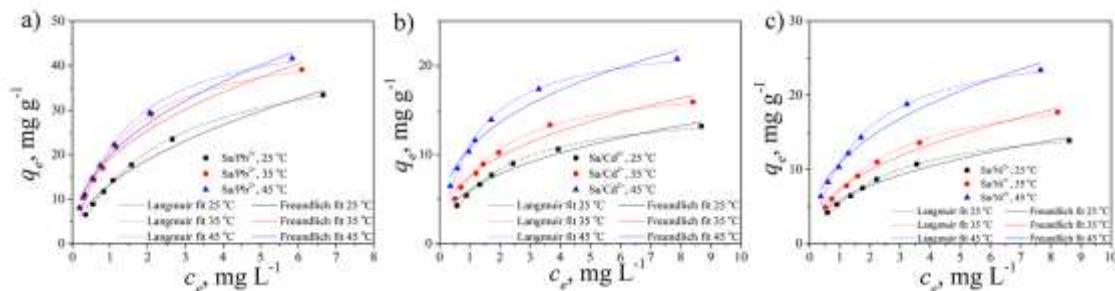
Kinetički parametri iz tabele 7 ukazuju da Danvald–Vagnerov model nije pogodan za opisivanje kinetike adsorpcije Cd^{2+} i Ni^{2+} jer u slučaju ovog modela R^2 ima nisku vrednost. Analizom rezultata primenom D–W modela, koji pretpostavlja da je najsporiji stupanj intračestična difuzija, dobijene su niže vrednosti R^2 u odnosu na Elovičev i W–M model, pa se može pretpostaviti da na brzinu adsorpcije utiču i drugi faktori, a ne samo intračestična difuzija. Elovičev model se prvobitno koristio za opisivanje sistema u kojima je adsorbat gasovita faza a adsorbent čvrsta, i zvan je na pretpostavci o hemijskoj adsorpciji, ukazujući da je površina materijala energetski heterogena. Poslednjih godina se veoma intenzivno primenjuje za opisivanje kinetike adsorpcije u sistemima tečno/čvrsto (adsorpcija jona metala na ugljeničnom materijalu, adsorpcija boja na hitozanu, itd.) [181], [182]. Nešto bolji korelacioni koeficijenti Elovičevog modela, u odnosu na D–W model, ukazuju da je ovaj model pogodniji za opisivanje kinetike. Korelacija eksperimentalnih podataka je izvršena korišćenjem Veber – Morisove kinetičke jednačine da bi se procenilo da li, pored intračestične difuzije, i difuzija kroz granični sloj određuje brzinu adsorpcije. Kinetički parametri ovog modela se dobijaju iz dijagrama zavisnosti q_t od $t^{1/2}$, čijim posmatranjem se uočavaju dve linearne oblasti koje ukazuju da se adsorpcija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa odvija u dva koraka, tj. sa dva različita mehanizma. Prva linearna oblast, koja je strmija, se odnosi na difuziju jona metala kroz granični sloj, dok je druga oblast, takođe linearna i odnosi se na difuziju adsorbata kroz pore adsorbenta (intračestična difuzija) [183]. Dakle, pored intračestične difuzije javlja se još jedan korak koji utiče na brzinu adsorpcije, a to je difuzija kroz film. Različite vrednosti k_1 i k_2 za različite jone su verovatno posledica različitog afiniteta površinskih funkcionalnih grupa ($-OH$ i $-NH_2$) prema različitim metalima.

4.1.8. Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama

Rezultati određivanja adsorpcionih izoterma na 25, 35 i 45 °C i obrada dobijenih eksperimentalnih podataka Langmirovim i Frojndlihovim nelinearnim adsorpcionim modelima (tabela 3) u cilju određivanja maksimalnih adsorpcionih kapaciteta S_u i S_a i drugih parametara adsorpcije, prikazani su na slikama 21 i 22. Parametri adsorpcije dobijeni na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela prikazani su u tabeli 8.



Slika 21. Adsorpcione izoterme i obrada rezultata primenom Langmirovog i Frojndlihovog modela za a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na S_u pri $pH_i = 6,5$.



Slika 22. Adsorpcione izoterme i obrada rezultata primenom Langmirovog i Frojndlihovog modela za a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na S_a pri $pH_i = 6,5$.

Tabela 8. Parametri adsorpcije jona na Su i Sa na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1-10 \text{ mg/10 mL}$; $\text{pHi} = 6,5$).

Model	Parametar	Pb^{2+}			Cd^{2+}			Ni^{2+}		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Su										
Langmirova izoterma	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	35,83	38,60	40,80	10,08	13,04	18,04	12,64	15,97	18,07
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,445	0,735	0,683	0,959	0,890	1,056	0,634	0,631	0,921
	R^2	0,999	0,993	0,998	0,998	0,991	0,997	0,994	0,996	0,993
Frojndlihova izoterma	K_F	11,14	15,51	15,73	5,13	6,27	9,12	5,20	6,44	8,65
	n^{-1}	0,473	0,406	0,422	0,282	0,308	0,319	0,355	0,367	0,316
	R^2	0,981	0,986	0,990	0,984	0,989	0,979	0,972	0,977	0,969
Sa										
Langmirova izoterma	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	44,82	46,86	50,18	15,54	18,65	23,40	17,21	21,93	27,81
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,427	0,778	0,753	0,579	0,657	0,890	0,463	0,467	0,650
	R^2	0,998	0,991	0,993	0,994	0,992	0,991	0,994	0,992	0,991
Frojndlihova izoterma	K_F	13,29	18,98	19,86	6,00	7,55	10,73	5,843	7,319	10,88
	n^{-1}	0,500	0,420	0,436	0,380	0,370	0,341	0,417	0,433	0,395
	R^2	0,985	0,984	0,983	0,977	0,979	0,976	0,978	0,985	0,975

Kao posledica različitog sastava materijala, adsorpcioni kapaciteti polaznog materijala (Su), koji nije alkalno tretiran, su bili manji u poređenju sa Sa (tabela 8). Makromolekuli prisutni na površini Su i Sa sadrže različit broj hidroksilnih, acetamido, amino, tiolnih, karboksilnih, fenolnih i drugih funkcionalnih grupa koje mogu interagovati sa katjonima, što rezultira njihovim uklanjanjem iz vodene sredine. Tamno smeđa boja zrelih plodonosnih tela subglebe ukazuje da ona sadrži pigmente melanina. Pretpostavlja se da se paralelno sa autolizom kroz koju prolazi mlado plodonosno telo odigrava i proces melanizacije. Prisustvo melanina, odnosno većeg broja fenolnih grupa, u odnosu na alkalno tretirani uzorak, i slabija dostupnost polisaharidnih hidroksilnih grupa na površini Su mogli su biti razlog smanjenih adsorpcionih kapaciteta. Alkalnim tretmanom Su se postiže povećanje hidrofilitnosti i najverovatnije rastvaranje melanina (smanjuje se broj fenolnih grupa), kao i delimična konverzija *N*-acetilglukozamina u glukozamin što je praćeno povećanjem sadržaja primarnih amino grupa Sa materijala (tabela 5). Značaj amino grupa u procesu vezivanja katjona je nesumljivo dokazan [184] pri ispitivanju uklanjanja katjona na prirodnim organskim materijalima (POM). Primenjivani su različiti modeli kako bi se utvrdila aktivna mesta vezivanja metala. Potvrđeno je da afinitet vezivanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na POM zavisi od vrste površinskih funkcionalnih grupa i opada u sledećem nizu amino > hidroksilne > karboksilne > fenolne grupe [184]. Preme tome, značajno povećanje ukupnih baznih grupa (tabela 5) doprinosi poboljšanju adsorpcionih svojstava Sa u odnosu na Su. Iako je specifična površina Sa veoma mala, adsorpcioni kapacitet za jone je dosta veliki, što ukazuje da na adsorpcioni kapacitet veći uticaj ima funkcionalnost površine nego specifična površina. U tabeli 8 su prikazani parametri izračunati na osnovu eksperimentalnih podataka nelinearnog fitovanja. Langmirov adsorpcioni model je bolje opisao dobijene eksperimentalne rezultate adsorpcije sva tri jona na oba materijala od Frojndlihovog modela. Na osnovu slaganja sa Langmirovim adsorpcionim modelom, može se zaključiti da se adsorpcija završava formiranjem monosloja adsorbata i da se adsorpcija odigrava na energetski identičnim aktivnim mestima. Takođe je uočeno da se maksimalni adsorpcioni kapaciteti (q_m) izračunati iz Langmirovog modela, za oba materijala i sve ispitivane jone, povećavaju sa porastom temperature. Kako su joni u rastvoru hidratizirani pre adsorpcije se uklanja hidratni sloj, što je efikasnije na višim temperaturama. Desolvacija jona, prenos mase difuzijom kroz granični sloj i pore je brži na višim temperaturama. Povećanje afiniteta adsorpcije se pored povećanja q_m vrednosti ogleđa i kroz vrednosti Langmirove konstante (K_L), koje se sa povišenjem temperature tekođe povećavaju. Poređenjem q_m vrednosti primećeno je da se one za oba materijala smanjuju u sedećem nizu $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$. Bolji adsorpcioni kapacitet za jone Pb^{2+} se može pripisati i njegovom većem jonskom radijusu u odnosu na druga dva jona.

4.1.9. Termodinamika procesa adsorpcije

Određivanje termodinamičkih parametara adsorpcije zasniva se na korišćenju podataka dobijenih obradom adsorpcionih izoterma na različitim temperaturama primenom adsorpcionih modela. Primenom različitih modela adsorpcije može se odrediti odgovarajuća konstanta ravnoteže povezana sa Gibsovom energijom adsorpcije, čija je vrednost za spontane procese $\Delta G^\ominus < 0$ [185]. Za određivanje ΔG^\ominus , ΔH^\ominus i ΔS^\ominus korišćena je Langmirova konstanta K_L , jer je Langmirom model pokazao bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima nego Frojndlihov. Vrednosti ΔG^\ominus , ΔH^\ominus i ΔS^\ominus , izračunate korišćenjem jednačina (12) – (14), predstavljene u tabeli 9 su ukazale da je proces adsorpcije spontan i endoterman [107].

Tabela 9. Izračunate vrednosti standardne Gibsove energije, entalpije i entropije za adsorpciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa.

Jon	ΔG^\ominus , kJ mol ⁻¹			ΔH^\ominus , kJ mol ⁻¹	ΔS^\ominus , J mol ⁻¹ K ⁻¹
	25 °C	35 °C	45 °C		
Pb^{2+}	-38,28	-41,18	-42,37	32,02	206,49
Cd^{2+}	-37,29	-38,91	-40,70	13,53	170,35
Ni^{2+}	-35,26	-36,53	-38,50	12,87	161,04

Rezultati iz tabele 9 pokazuju da su vrednosti ΔG^\ominus negativne na svim temperaturama. Vrednosti ΔG^\ominus se sa povećanjem temperature smanjuju, odnosno bivaju sve negativnije, što znači da se spontanost procesa adsorpcije povećava sa povišenjem temperature [5]. Negativne vrednosti ΔG^\ominus na svim temperaturama ukazuju na spontanu prirodu adsorpcije [183]. Vrednosti ΔG^\ominus između 0 i -20 kJ mol⁻¹ ukazuju da je adsorpcija fizičke prirode, vrednosti između -20 i -80 ukazuju i na hemijsku i na fizičku adsorpciju, dok promena ΔG^\ominus za proces hemijske adsorpcije ima vrednost između -80 i -400 kJ mol⁻¹ [186]. Na osnovu dobijenih vrednosti ΔG^\ominus može se zaključiti da su interakcije adsorbata na Sa adsorbentu i fizičke i hemijske prirode. Pozitivne vrednosti ΔH^\ominus ukazuju da je adsorpcija endoterman proces, na šta ukazuje i povećanje adsorpcionog kapaciteta sa porastom temperature (tabela 8). Pri postignutoj ravnoteži, pozitivne vrednosti ΔS^\ominus ukazuju na određeni stepen neuređenosti sistema na granici faza čvrsto/tečno, što ukazuje da je adsorpcija proces vođen entropijom [187]. Vrednosti ΔS^\ominus su opadale u sledećem nizu $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, što može biti zbog prisustva različitih jonskih vrsta u rastvoru (M^{2+} , $(M(OH))^+$, $M(OH)_3^-$, $M(OH)_2$) i njihovog načina vezivanja za površinu Sa. Veliki broj studija, u kojima je ispitivana termodinamika procesa adsorpcije na različitim prirodnim adsorbentima (tzv. zeleni adsorbenti), je ukazao da je proces adsorpcije termodinamički izvodljiv i spontan, i da adsorpcija teških metala na aktivnim mesta ovakvih adsorbentata može biti endotermna ili egzotermna. Takođe, pokazano je da su i fizička i hemijska adsorpcija zastupljene u adsorpciji metala [188]

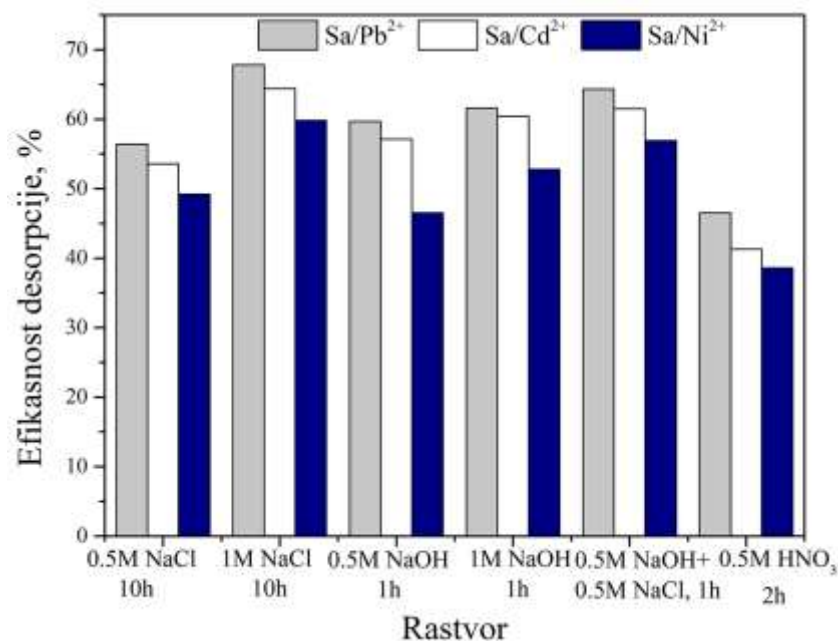
4.1.10. Mehanizam adsorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na alkalno aktiviranoj subglebi

Mehanizam adsorpcije jona metala (M^{2+}) na Sa je složen proces koji može obuhvatiti jedan ili više mehanizama poput fizičke adsorpcije (elektrostatičke interakcije, Van der Valsove interakcije, itd.) i hemijske adsorpcije (kompleksiranje, taloženje, itd.). Do koordinacionog kompleksiranja dolazi usled elektrostatičkog privlačenja između M^{2+} iz rastvora i slobodnih elektronskih parova koji se nalaze na površinskim NH_2 - ili OH - funkcionalnim grupama na Sa [189] [190]. Mehanizam adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} zavisi od broja i vrste površinskih funkcionalnih grupa. Osim toga na efikasne interakcije ispitivanih katjona sa postojećim površinskim funkcionalnim grupama adsorbenta utiče i stepen protonacije/deprotonacije, kao i oblik jonskih vrsta adsorbata prisutnih u rastvoru koje u velikoj meri zavise od pH vrednosti na kojima se izvode eksperimenti.

Mogući mehanizam uklanjanja M^{2+} jona je njihovo koordinaciono kompleksiranje sa elektron–donorskim atomom azota iz amino grupe koja pretpostavlja se potiče od hitozana i proteina na površini Sa. Drugi mogući mehanizam uklanjanja M^{2+} jona pomoću Sa su elektrostatičke interakcije između M^{2+} i elektron–donorskog atoma kiseonika iz hidroksilnih i fenolnih grupa koje potiču od polisaharida i melanina i elektron–donorskog atoma azota iz amino grupa. [141]

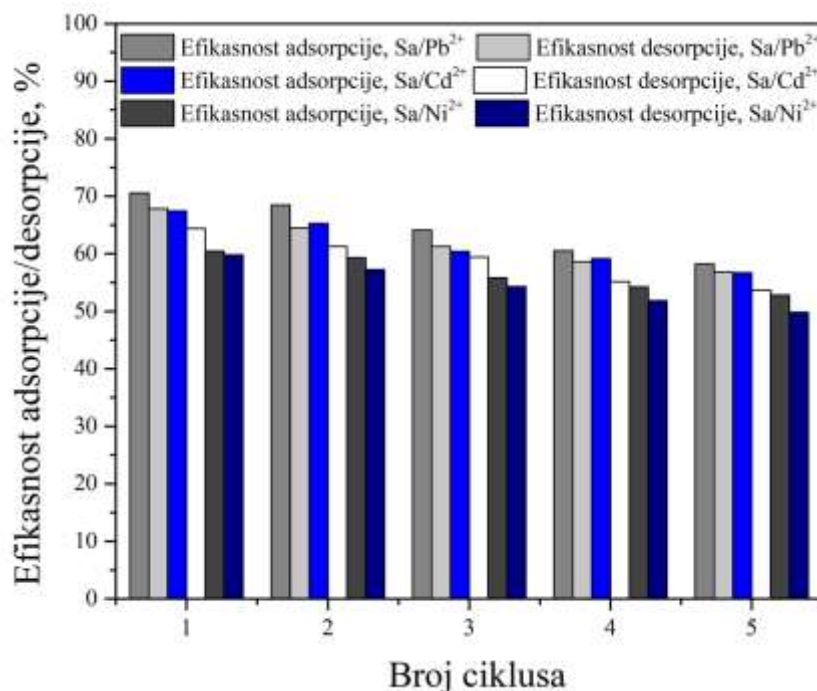
4.1.11. Desorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa alkalno aktivirane subglebe

Poslednjih decenija postignut je značajan napredak u oblasti materijala koji se koriste za adsorpciju zagađujućih materija iz vodenih rastvora. Međutim, samoj efikasnosti desorpcije materijala nije posvećena dovoljna pažnja, a upravo, ovaj faktor pored adsorpcionog kapaciteta adsorbenata, ima veliki udeo u dizajnu celokupne tehnologije. Odgovarajući izbor sredstva za desorpciju, regeneracija i ponovna upotreba adsorbenata pruža pored ekonomskih i značajne ekološke koristi [141]. Izbor odgovarajućeg desorpcionog sredstva zavisi od vrste i prirode adsorbenta, ali i adsorbata. Pokazano je da je korišćenjem 0,1 M rastvora HCl kao sredstva za desorpciju samo 19 % adsorbovanog Cd^{2+} desorbovano sa gljiva *Agaricus bisporus* i *Lentinus edodes*. Iako je desorpcija bila brza i odvijala se u prvih 15 minuta od kontakta, razblažena HCl se nije pokazala kao najbolje desorpciono sredstvo [53]. Povećanjem koncentracije HCl (1 M) povećana je efikasnost desorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} sa vrste *Lactarius scrobiculatus* koja je ispitivana u 6 uzastopnih adsorpciono/desorpcionih ciklusa. U istim istraživanjima, pri istim uslovima, ispitana je i efikasnost HNO_3 (1 M) kao desorpcionog sredstva. Rezultati su pokazali da je HNO_3 daleko bolje desorpciono sredstvo u odnosu na HCl sa efikasnošću od 95 % za oba jona metala [63]. Povećanjem koncentracije sa 0,5 na 1 M HCl povećana je efikasnost desorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} sa vrste *Amanita rubescens* koja je ispitivana u 10 uzastopnih adsorpciono/desorpcionih ciklusa. Ispitana je i efikasnost HNO_3 (0,5 i 1 M) kao desorpcionog sredstva. Rezultati su pokazali da je HNO_3 bolje desorpciono sredstvo u odnosu na HCl sa efikasnošću od 90 % za oba jona metala [64]. Pored različitih kiselina, za desorpciju jona metala se mogu koristiti i različite soli. Pokazano je da je ~ 72 % Cd^{2+} desorbovano sa gljive *Pleurotus platypus* korišćenjem 0,1 M $CaCl_2$, uz pretpostavku da dolazi do jonske izmene između adsorbovanih jona Cd^{2+} i jona Ca^{2+} iz desorpcionog sredstva [66]. Desorpcija jona metala prethodno adsorbovanih na različitim prirodnim i biološkim materijalima zavisi od pH vrednosti na kojoj se vrše eksperimenti adsorpcije i desorpcije, temperature, prisustva agenasa za kompleksiranje, kompeticije katjona, itd. [191]. Pregled dosadašnje literature je pokazao da su za desorpciju korišćena različita desorpciona sredstva na bazi kiselina i soli, i da uticaj baznog desorpcionog sredstva nije ispitivan, kao ni njihova smeša. Kako je pokazano da je HNO_3 efikasnija u odnosu na HCl, i da je efikasnost desorpcije $CaCl_2$ bila relativno niska, u ovim istraživanjima je korišćena 0,5 M HNO_3 , NaCl (0,5 i 1 M), NaOH (0,5 i 1 M), kao i smeša 0,5 M NaOH i 0,5 M NaCl. Efikasnost desorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa Sa koristeći različite rastvore za desorpciju je prikazana na slici 23.



Slika 23. Efikasnost desorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa Sa primenom različitih rastvora (uslovi adsorpcije: $c_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 2 \text{ mg}/20 \text{ mL}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$; uslovi desorpcije: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ mg}/4 \text{ mL}$, $t = 1,2 \text{ ili } 10 \text{ h}$).

Rezultati sa slike 23 su pokazali da je najveća vrednost desorpcije postignuta sa 1 M NaCl tokom 10 h. Nešto niže vrednosti dobijene su korišćenjem 1 M NaOH, kao i u smeši 0,5 M NaOH i 0,5 M NaCl, ali tokom značajno kraćeg perioda (1 h). Efikasnost Sa u pet ciklusa adsorpcije/desorpcije prikazana je na slici 24.



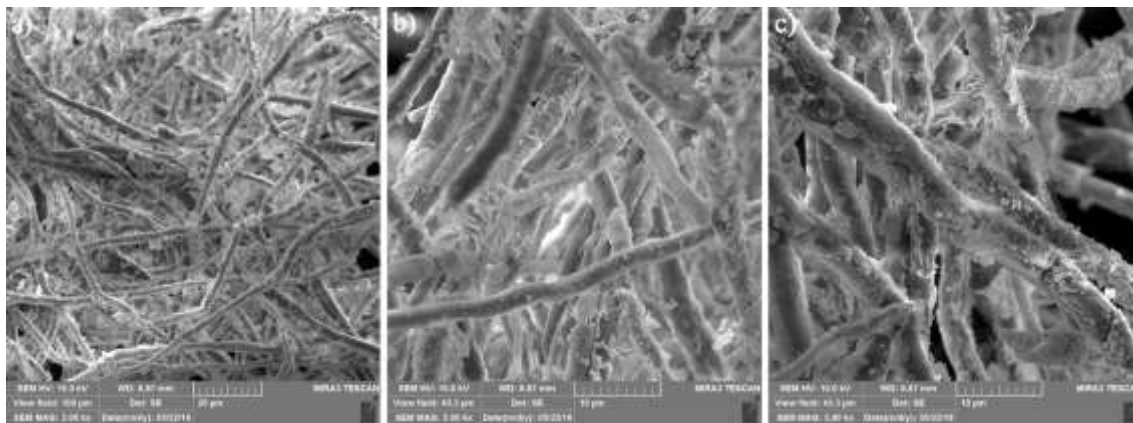
Slika 24. Adsorpcija i desorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa Sa korišćenjem 1 M NaCl (uslovi adsorpcije: $t = 90 \text{ min}$, $c_i = 20 \text{ mg/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ mg}/20 \text{ mL}$, uslovi desorpcije: $t = 10 \text{ h}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ mg}/4 \text{ mL}$).

Nakon pet adsorpciono/desorpcionih ciklusa (slika 24) efikasnost desorpcije blago opada. Ovi rezultati su ukazali na to da bi 1 M NaCl mogao da bude efikasno sredstvo za desorpciju. Kombinacija 0,5 M NaOH i 0,5 M NaCl rastvora je nešto manje efikasna ali za znatno kraći period regeneracije (1 h). Duži period regeneracije dovodi u pitanje njegovu primenljivost u realnim sistemima, pa je postignuti procenat desorpcije u vremenskom periodu od 1 h zadovoljavajući. Tokom regeneracije, nakon svakog adsorpciono/desorpcionog ciklusa, nije uočen gubitak materijala, što ukazuje da je ispitivani materijal stabilan u datim uslovima.

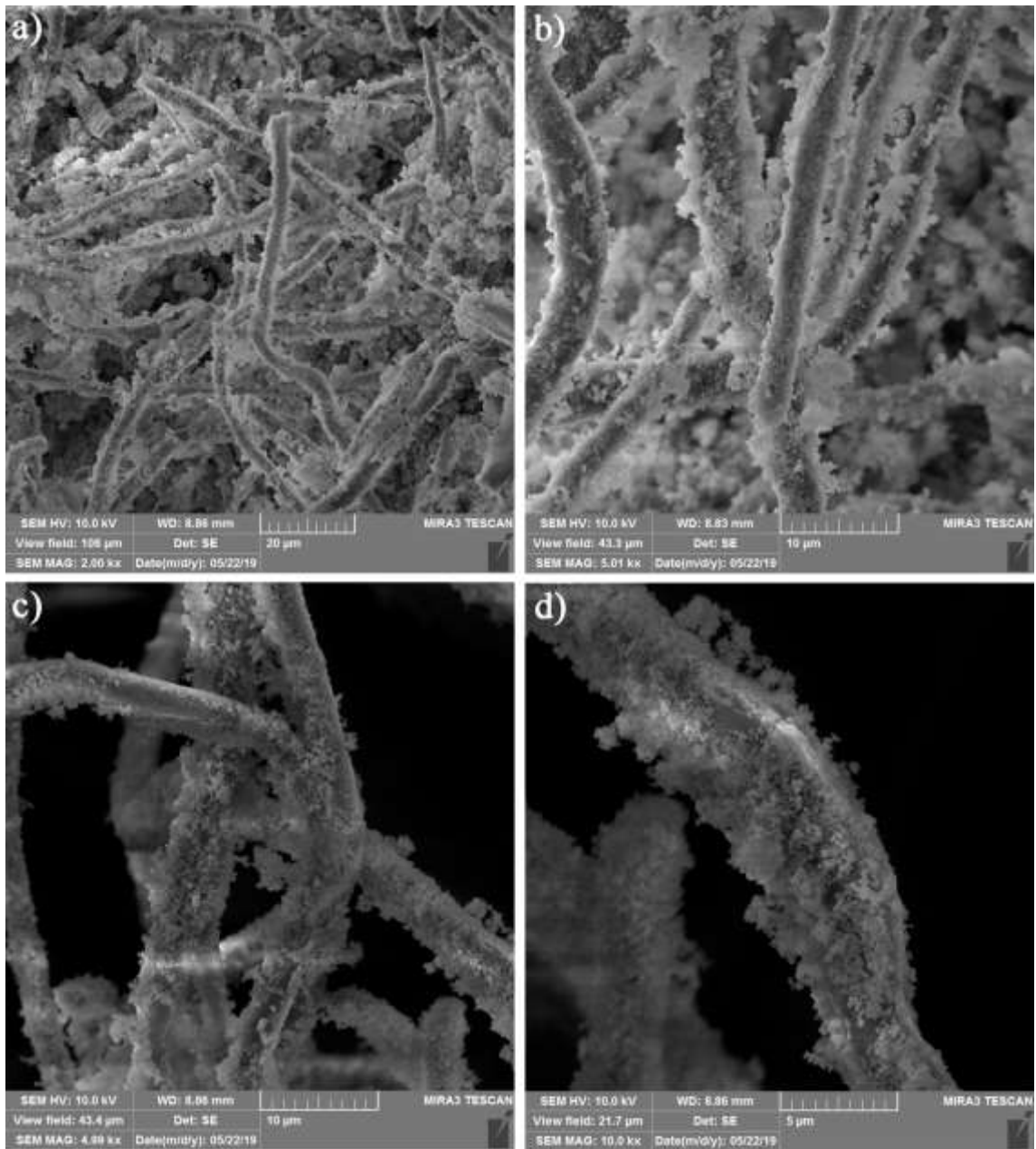
4.2. Karakterizacija i adsorpciona svojstva alkalno aktivirane subglebe modifikovane hidroksiapatitom

4.2.1. SEM analiza

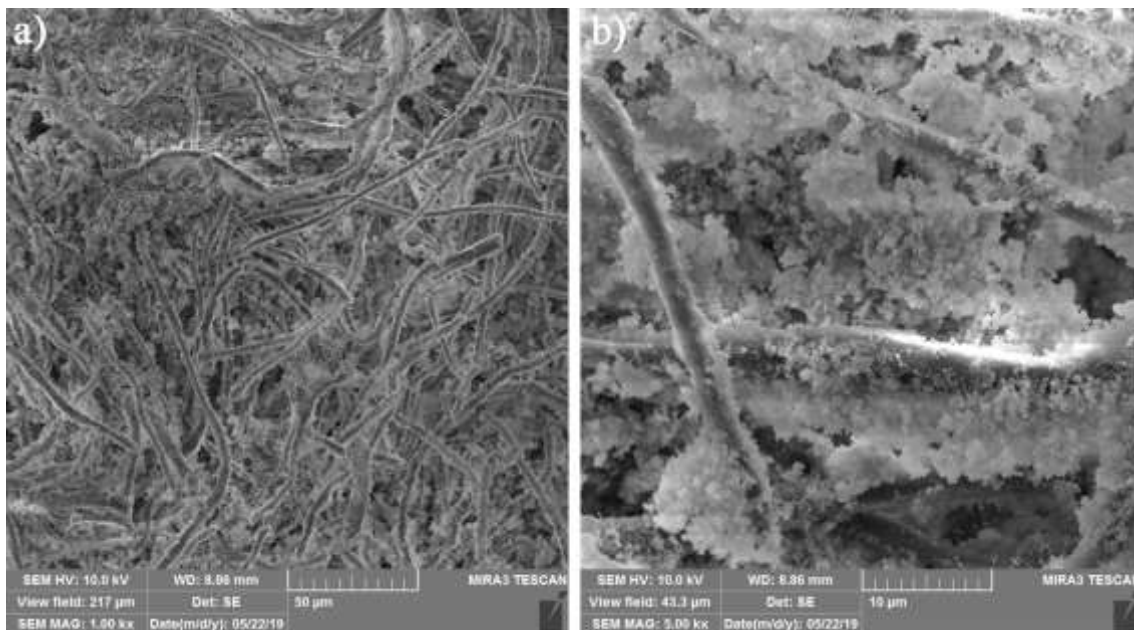
Morfologije Sa–HAP uzoraka, sintetisanih pri različitom broju ciklusa i istim vremenima kontakta sa prekursorima, su prikazane na slikama 25 – 27. Nanošenjem apatita u 15, 25 ili 30 ciklusa po 5 s natapanja (slike 25 – 27) u svakom prekursoru, sa ispiranjem vodom između ciklusa, formira se relativno uniforman i homogen HAP film na površini Sa, sastavljen od agregata finih čestica, što je rezultiralo hrapavom površinom i poroznom strukturom. Sa slika 25 – 27 se takođe uočava da se sa povećanjem broja ciklusa i količina deponovanog apatita povećava.



Slika 25. SEM mikrografije Sa–HAP uzorka dobijenog SILAR metodom u 15 ciklusa po 5 s.



Slika 26. SEM mikrografije Sa-HAp uzorka dobijenog SILAR metodom u 25 ciklusa po 5 s.



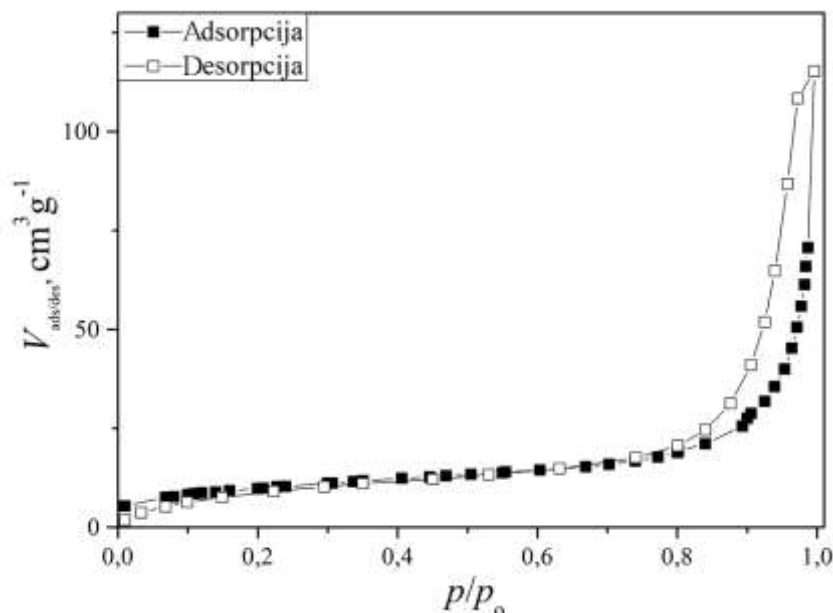
Slika 27. SEM mikrografije Sa–HAp uzorka dobijenog SILAR metodom u 30 ciklusa po 5 s.

Na osnovu analize SEM mikrografija svih uzoraka, za dalju karakterizaciju i ispitivanja kinetike i adsorpcije/desorpcije, korišćen je Sa–HAp materijal sintetisan u 25 ciklusa po 5 s. Manjim brojem ciklusa se ne postiže uniformna pokrivenost površine, dok je sa povećanjem broja ciklusa na 30 ukupno vreme kontakta sa prekursorima duže, pa je i stepen deponovanja HAp–a prevelik [141].

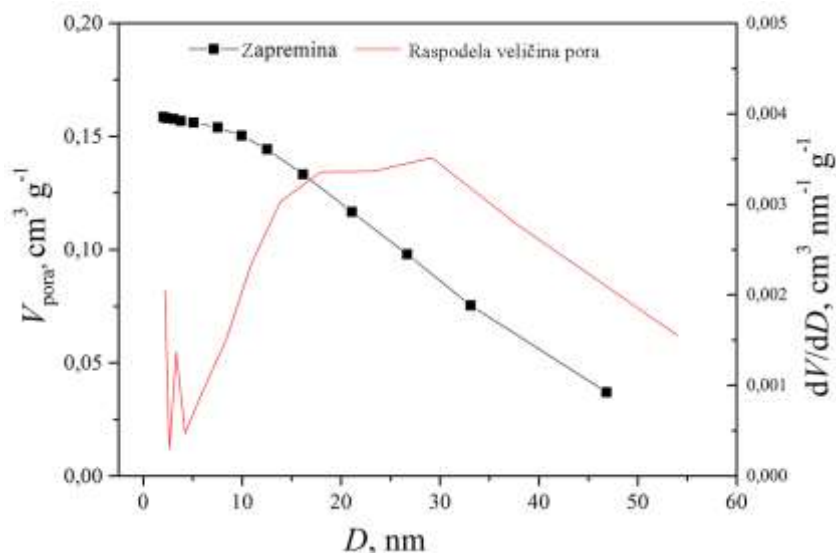
Da bi se odredio prečnik vlakna pre i nakon modifikacije, SEM slike Sa–HAp uzorka, sintetisanog u 25 ciklusa po 5 s (slika 26), su analizirane korišćenjem softvera *Image–Pro Plus 6.0*. Obradom statističkih podataka pokazano je da je srednja vrednost prečnika vlakna nakon taloženja HAp–a iznosila $4,32 \pm 0,94 \mu\text{m}$. Kako je vrednost srednjeg prečnika vlakna uzorka Sa pre modifikacije bila $2,49 \pm 0,58 \mu\text{m}$ evidentno je da do povećanja prečnika vlakna dolazi usled deponovanja HAp–a.

4.2.2. EDS i teksturalna svojstva

Na slikama 28 i 29 prikazane su adsorpciono/desorpciona izoterma i zapremina i raspodela veličina pora Sa–HAp. Adsorpciono/desorpciona izoterma ima karakterističan histerezisni oblik, ali se pri višim vrednostima p/p_o ne uočava plato. Oblik izoterme sintetisanog uzorka, prema klasifikaciji, pripada tipu IV, što ukazuje da je material mezoporožan. Dobijena histerezisna petlja odgovara tipu petlje H3 i ukazuje da je raspodela mezopora široka, ali i da je moguće prisustvo makropora [146].



Slika 28. Adsorpciono/desorpciona kriva pri adsorpciji azota na Sa–HAp.



Slika 29. Zapremina i raspodela veličina pora Sa–HAp.

Adsorpciono/desorpciona izoterma je poslužila za određivanje specifične površine materijala (S_{BET}), ukupne zapremina pora, zapremina mezo i mikropora, srednjeg prečnika pora (D_{sr}), kao i prečnika najzastupljenijih pora, odnosno prečnika pora pri kome raspodela pora ima maksimum (D_{max}). Analiza rezultata teksturalnih svojstava Sa–HAp prikazana je u tabeli 10. Poređenjem dobijenih rezultata za nemodifikovani i modifikovani materijal uočava se da su poroznost i S_{BET} značajno povećani nakon deponovanja HAp–a na Sa, što ukazuje na formiranje poroznog sloja, pri čemu se pore verovatno formiraju između primarnih čestica HAp–a. Veličina

pora je varirala od 5 nm do 40 nm, na osnovu čega se može pretpostaviti da su primarne čestice hidroksiapatita reda veličine nekoliko desetina nanometara.

Tabela 10. Teksturalna svojstva Sa–HAp.

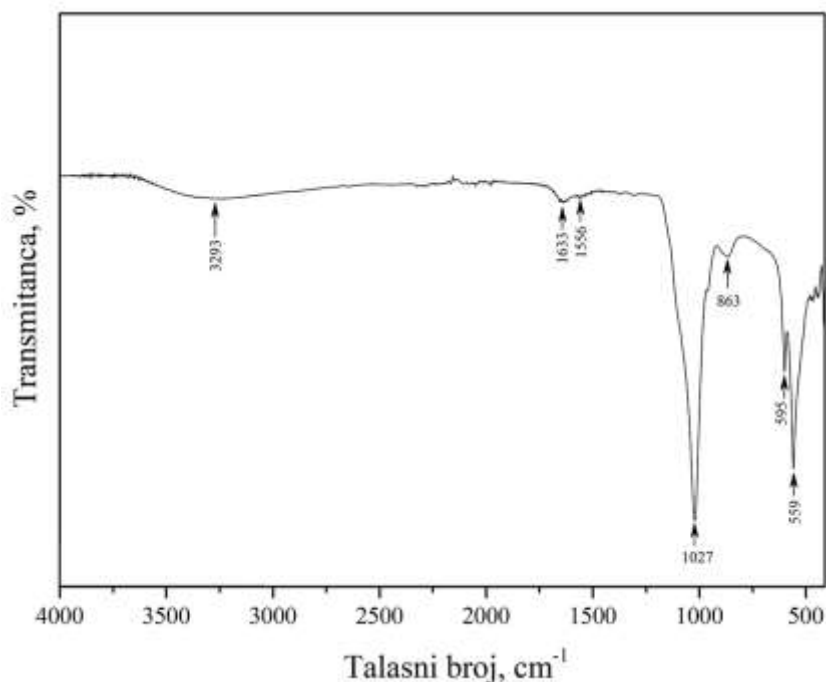
Parametar	Sa–HAp
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	34,94
V_{uk} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,167
V_{mezo} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,1589
V_{mikro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,0113
D_{sr} (nm)	22,10
D_{max} (nm)	*

* raspodela čestica nema maksimum (široka raspodela pora između 5 i 40 nm)

Energetska disperziona spektroskopska analiza (EDS) je urađena da bi se potvrdilo prisustvo kalcijuma i fosfora u uzorku. Sadržaj Ca i P u Sa–HAp je iznosio 13,55 mas. % i 7,53 mas. %, redom. Uzimajući u obzir veoma nizak sadržaj Ca i P u Sa (0,34 i 0,14 mas. %, redom), dobijeni rezultati ukazuju na uspešno deponovanje HAp na površinu Sa. Sadržaj HAp u Sa–HAp uzorku, izračunat na osnovu sadržaja Ca i P, je bio ~ 34 mas. %.

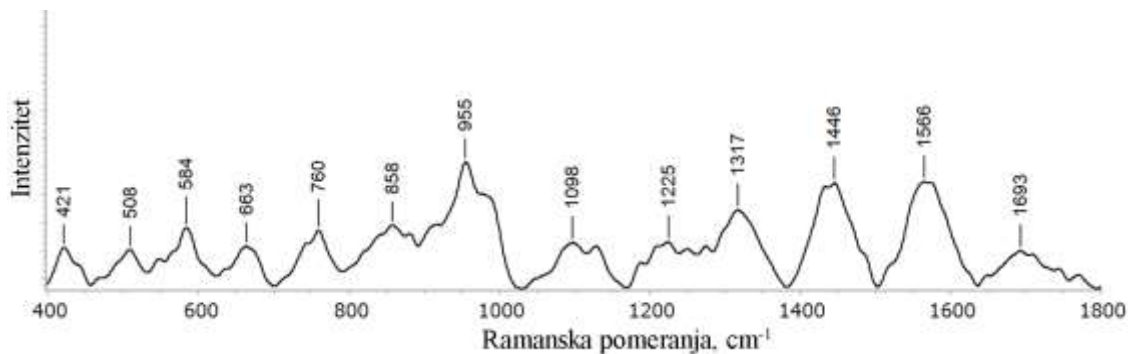
4.2.3. Strukturna karakterizacija FTIR i Raman spektroskopijom

Površina modifikovanog Sa materijala analizirana je primenom FTIR tehnike, a dobijeni spektar prikazan je na slici 30. Nestanak nekih i pojava novih traka, kao i promena intenziteta traka u FTIR spektru Sa–HAp u poređenju sa FTIR spektrom Sa uzorka (slika 11), jasno ukazuju na uspešnu modifikaciju. Prema literaturnim podacima [192], karakteristične trake HAp–a su široka traka između 3100 i 3500 cm^{-1} i traka na 1633 cm^{-1} kao rezultat O–H vibracija i trake na ~ 560, 595, 863 i 1027 cm^{-1} , koje se javljaju usled vibracija veza prisutnih u PO_4^{3-} grupama. Uočava se znatno veći intenzitet traka koje odgovaraju PO_4^{3-} grupama na FTIR spektru Sa–HAp u poređenju sa intenzitetom traka na približno istim talasnim brojevima u FTIR spektru Sa, pa se može očekivati značajan uticaj ovih grupa na hemiju površine, a time i na adsorpcione performanse ovog adsorbenta. Smanjen intenzitet ostalih traka u odnosu na FTIR spektar uzorka Sa može da ukaže na smanjene vibracije funkcionalnih grupa Sa usled taloženja sloja hidroksiapatita.[141]



Slika 30. FTIR spekter Sa–HAp uzorka.

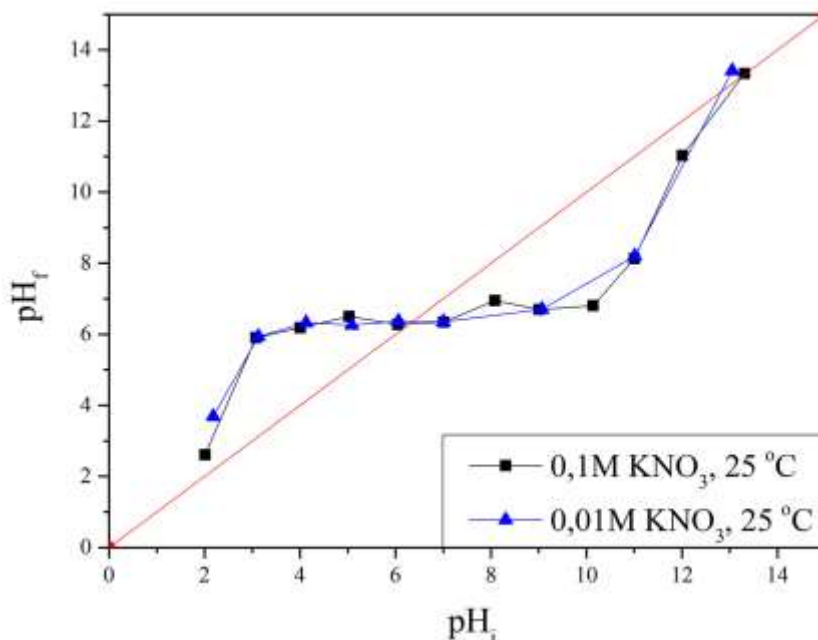
Raman spektroskopija (slika 31) je takođe potvrdila prisustvo kalcijum–fosfata na površini materijala. Signal koji se javlja na 955 cm^{-1} odgovara fazi kalcijum–fosfata i povezan je sa ν_1 simetričnim istežanjem P-O veza iz PO_4^{3-} grupa [193]. Traka prisutna na 1098 cm^{-1} može se povezati sa asimetričnim ν_3 vibracijama istežanja P-O veza. Karakterističan pik na 584 cm^{-1} nastaje usled ν_4 asimetričnih vibracija savijanja PO_4^{3-} grupa hidroksiapatita [194], a traka sa maksimumom na 421 cm^{-1} se može povezati sa vibracijama savijanja O-P-O veza. Trake koje ukazuju na vibracije OH veza su očekivane u regionu $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ [195].



Slika 31. Raman spektar Sa–HAp uzorka.

4.2.4. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN})

Vrednost pH_{TNN} za Sa–HAp određena je iz dijagrama zavisnosti $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ (slika 32) za dve koncentracije elektrolita, 0,1 i 0,01 M KNO_3 . Uočava se da se na $\text{pH } 6,2 \pm 0,1$ javlja plato koji odgovara vrednosti pH_{TNN} . Kao i kod Sa uzorka (slika 14), i u slučaju Sa–HAp pH vrednost platoa je na približno istoj vrednosti za obe koncentracije elektrolita, što ukazuje na indiferentnost elektrolita, odnosno odsustvo specifične adsorpcije jona elektrolita na površini Sa–HAp.



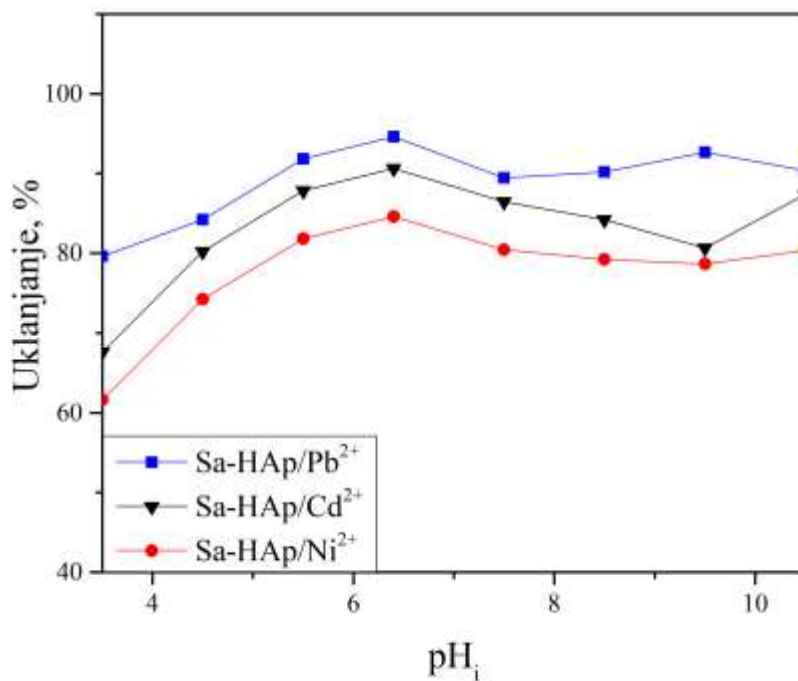
Slika 32. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) Sa–HAp.

Na osnovu podataka iz literature [196], pronađeno je da je pH_{TNN} čistog HAP-a 6,1; pri čemu je određivanje izvršeno u šaržnim uslovima koristeći indiferentni elektrolit KNO_3 , što se slaže sa rezultatima dobijenim u ovim istraživanjima. Pozitivno naelektrisanje površine Sa–HAp materijala se javlja na $\text{pH} < \text{pH}_{\text{TNN}}$ usled prisustva $-\text{CaOH}_2^+$ grupa, a negativno naelektrisanje površine se javlja usled prisustva $-\text{OPO}_3\text{H}^-$ grupa pri vrednostima $\text{pH} > \text{pH}_{\text{TNN}}$ [197], koje

predstavljaju grupe odgovorne za uklanjanje zagađujućih materija u zavisnosti od pH rastvora. Vrednosti tačke nultog naelektrisanja HAp materijala koje se mogu naći u literaturi variraju u širokom rasponu zavisno od vrste i uslova sinteze, stehiometrijskog sastava i čistoće uzoraka, eksperimentalne procedure, itd. [192]. Vrednost pH_{TNN} dobijene u ovim istraživanjima pokazuje dobro slaganje sa rezultatima u radu Lazarević S. i saradnika [192] koji su koristili isti indiferentni elektrolit i iste jonske jačine rastvora, a dobijena vrednost pH_{TNN} HAp-a je bila $6,1 \pm 0,1$ [192]. Vrednost pH_{TNN} kompozitnog materijala na bazi nano HAp-a i hitozana je imala vrednost 6,97 [111].

4.2.5. Ispitivanje uticaja pH i kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa-HAp

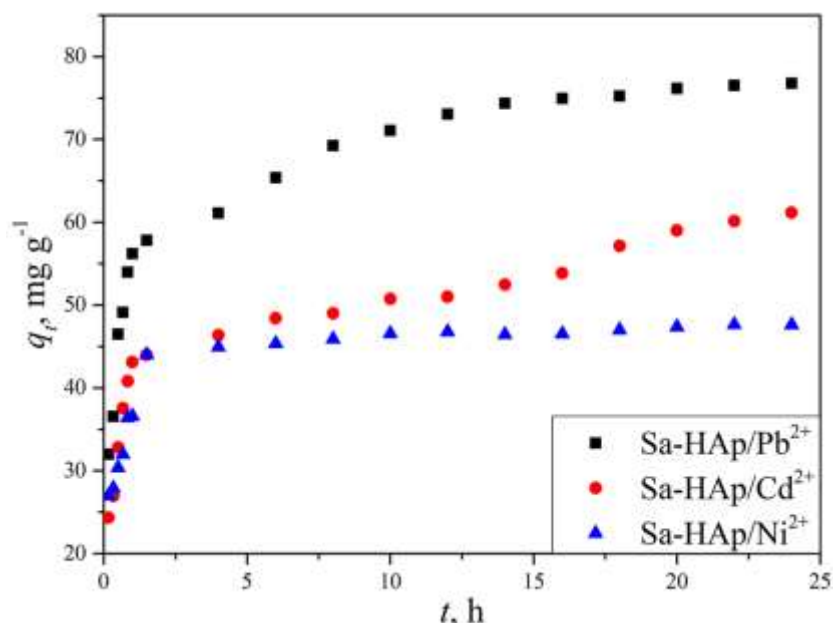
Uticaj pH_i na adsorpciju jona metala na Sa-HAp ispitivan je u istom opsegu početnih pH vrednosti kao kod Sa ($pH_i = 3,5 - 10,5$). Iz dijagrama zavisnosti procenta uklanjanja od pH_i (slika 33) se može videti da se procenat uklanjanja povećava sa povećanjem pH_i do $pH \sim 6,5$, kao kod uzorka Sa. Za sva 3 jona maksimalni procenat uklanjanja je postignut pri $pH_i 6,5$. Efikasnost uklanjanja sva tri jona pomoću Sa-HAp je bila veća u odnosu na Sa i opadala je u nizu: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$.



Slika 33. Uticaj pH na procenat uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa-HAp ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 100 \text{ mg/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na osnovu podataka dobijenih određivanjem uticaja pH na adsorpciju, a u cilju dostizanja visokih adsorpcionih kapaciteta, za dalja ispitivanja kinetike i adsorpcije na Sa-HAp, odabrana je optimalna pH 6,5, kao i u slučaju Sa.

Uticaj kontaktnog vremena je prikazan grafički na slici 34 kao zavisnost količine adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenata (q_t) u funkciji vremena kontakta t .

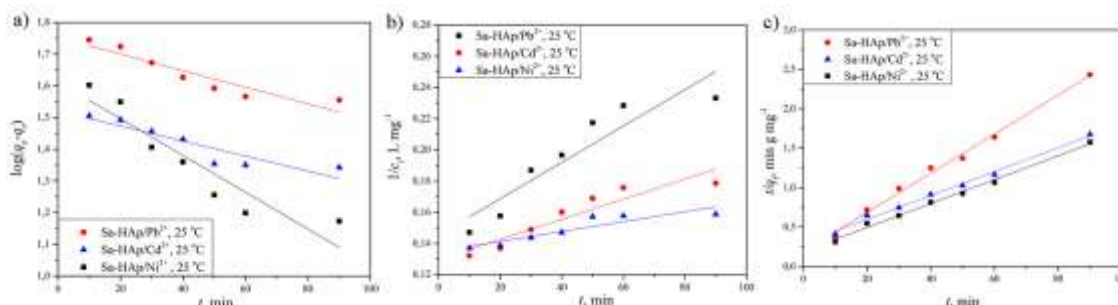


Slika 34. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa-HAp ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_i = 6,5$).

Slika 34 ukazuje da se adsorpcija Pb^{2+} i Cd^{2+} na Sa-HAp odigrava u tri stupnja. U prvom stupnju u prvih 180 minuta uklanjanje Pb^{2+} je bilo brzo, nakon čega je usledila druga faza sporog povećanja adsorpcionog kapaciteta i u trećoj fazi tek nakon $\sim 15 \text{ h}$ je dostignuta ravnoteža. U slučaju Cd^{2+} drugi stupanj postoji ali je u odnosu na Pb^{2+} znatno sporiji. Adsorpcija Ni^{2+} se odigrava u dva stupnja, i praktično je završena u prvom stupnju, dok je drugi stupanj ravnoteža. Za sve jone, prva faza adsorpcije je najbrža, dok se u narednim fazama brzina adsorpcije smanjuje usled smanjenja broja raspoloživih mesta za adsorpciju.

4.2.6. Kinetika adsorpcije

Obrada rezultata kinetičkim modelima pseudo-prvog, pseudo-drugog i drugog reda (tabela 2) predstavljena je na slici 35, a iz odgovarajućih linearnih zavisnosti su izračunati parametri kinetike adsorpcije. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara prikazane su u tabeli 11.



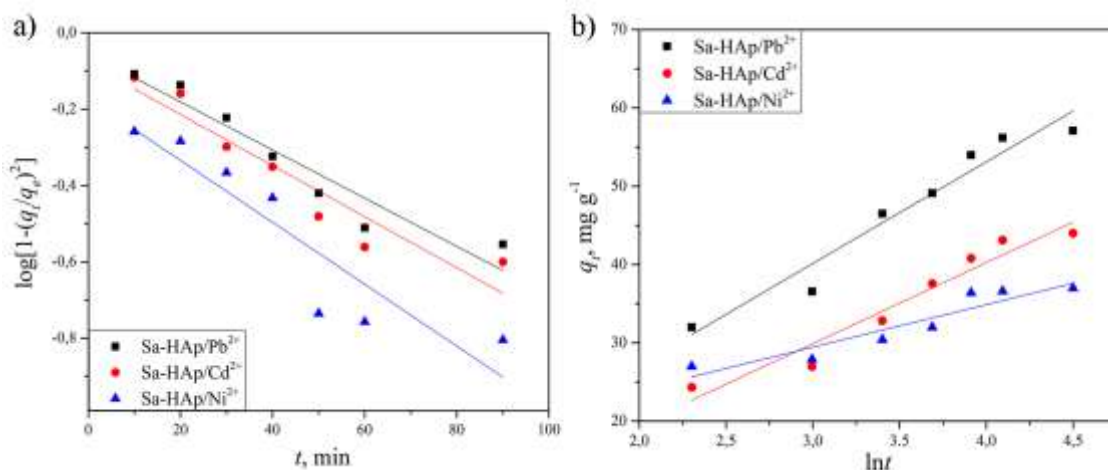
Slika 35. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na Sa-HAp sa kinetičkim modelom a) pseudo-prvog, b) pseudo-drugog i c) drugog reda.

Tabela 11. Kinetički parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih rezultata adsorpcije jona na Sa-HAp ($c_i=10,0$; $m/V = 1$ mg/10 mL; pH = 6,5; 25 °C).

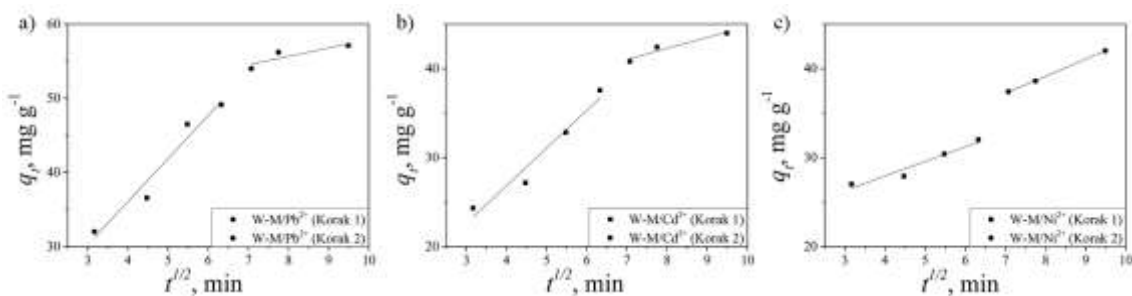
Jon	Parametar	Pseudo-prvi	Pseudo-drugi	Drugi-red
Pb ²⁺	q_e	40,95	65,98	65,98
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,013365	0,001198	0,001164
	R^2	0,868	0,993	0,862
Cd ²⁺	q_e	56,53	51,83	51,83
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,006024	0,001299	0,000644
	R^2	0,867	0,991	0,875
Ni ²⁺	q_e	33,14	40,29	40,29
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,005454	0,003254	0,000316
	R^2	0,833	0,993	0,832

Poredeći korelacione koeficijente (R^2) iz table 11, model pseudo-drugog reda bolje opisuje eksperimentalne rezultate u odnosu na modele pseudo-prvog i drugog reda [198], kao i u slučaju Sa. Slični rezultati dobijeni su i za druge kompozitne materijale na bazi hidroksiapatita i hitozana [199] [200]. Na primer, kompozitni materijal hidroksiapatit/hitozan korišćen je za ispitivanje kinetike adsorpcije Cd²⁺ jona, a rezultati ispitivanja su sledili model pseudo-drugog reda (0,1 g/200 mL, 100 mg L⁻¹). Adsorpcioni kapaciteti kompozitnog materijala su bili veći u odnosu na čist HAp, usled doprinosa amino grupa koje potiču iz hitozana [201]. Na osnovu prikazanih rezultata uočava se da Sa-HAp ima veći afinitet prema ispitivanim jonima nego Sa i da je brzina kojom sistem dostiže ravnotežno stanje zadovoljavajuća, kao i to da se model pseudo-drugog reda može uspešno iskoristiti za predviđanje kinetike. Kako je model pseudo-drugog reda najbolje opisao rezultate, može se pretpostaviti da je hemisorpcija dominantan mehanizam adsorpcije.

Dijagrami odgovarajućih zavisnosti za difuzione kinetičke modele su prikazani na slikama 36 i 37, a iz linearnih zavisnosti su izračunati parametri modela (tabela 12).



Slika 36. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na Sa-HAp sa a) D-W i b) Elovičevim modelom.



Slika 37. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na Sa-HAP sa W-M modelom.

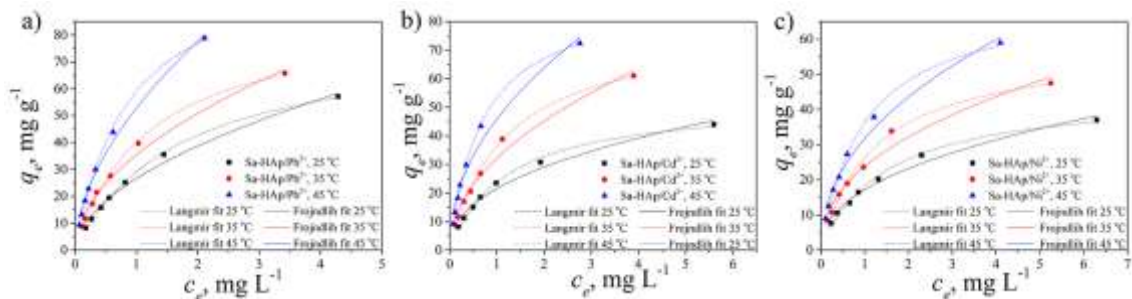
Tabela 12. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih obradom eksperimentalnih rezultata adsorpcije na Sa-HAP primenom difuzionih kinetičkih modela ($c_i = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; $pH = 6,5$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Kinetički model	Parametri	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
D-W	$k_{DW}, \text{ min}^{-1}$	0,015	0,014	0,018
	R^2	0,899	0,915	0,843
Elovič	α	14,215	9,249	61,072
	β	0,077	0,096	0,184
	R^2	0,950	0,944	0,881
W-M (Korak 1)	$k_1, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	6,125	3,590	1,633
	$C_1, \text{ mg g}^{-1}$	11,576	12,344	21,386
	R^2	0,919	0,918	0,942
W-M (Korak 2)	$k_2, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	6,523	4,340	0,244
	$C_2, \text{ mg g}^{-1}$	7,860	10,110	34,685
	R^2	1,000	1,000	0,996

Kinetički parametri iz tabele 12 ukazuju da stupanj intračestične difuzije nije najsporiji stupanj, tj. da Danvald – Vagnerov model nije pogodan za opisivanje kinetike adsorpcije jer u slučaju ovog modela R^2 ima nisku vrednost. Analizom rezultata primenom D-W modela dobijene su niže vrednosti R^2 u odnosu na Elovičev i W-M model, pa ovaj model nije pogodan za procenu mehanizma adsorpcije jona metala na Sa-HAP materijalu. Kao kod D-W modela, veoma slični korelacioni koeficijenti su izračunati primenom Elovičevog modela. Veber – Morisov kinetički model je korišćen za korelisanje eksperimentalnih podataka pod pretpostavkom da je intračestična difuzija korak koji kontroliše ukupnu brzinu adsorpcije. U odnosu na ostale modele W-M model je imao najviše vrednosti korelacionih koeficijenata za sve jone. Kinetički parametri ovog modela (tabela 12) se dobijaju iz zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ prikazane na slici 37. Za sve ispitivane jone uočava se da je zavisnost q_t od $t^{1/2}$ pravolinijska ali da ne prolazi kroz koordinatni početak ($C \neq 0$). Kako se na dijagramima sa slike 37 uočavaju dve linearne oblasti pored intračestične difuzije javlja se i neki drugi korak koji takođe kontroliše ukupnu brzinu adsorpcije. Prvi linearni deo se odnosi na spoljašnju difuziju, odnosno difuziju kroz film gde joni metala iz mase rastvora difunduju do spoljašnje površine adsorbenta. Drugi linearni deo se odnosi na intračestičnu difuziju gde joni metala sa površine adsorbenta difunduju u unutrašnjost pora [202]. Odgovarajuće vrednosti konstanti brzina k_1 i k_2 su za oba dela izračunate iz nagiba, kao i vrednosti konstanti C_1 i C_2 i predstavljene u tabeli 12. Slične vrednosti k_1 i k_2 ukazuju da intračestična difuzija i difuzija kroz pore zajedno kontrolišu ukupnu adsorpciju svih jona na Sa-HAP materijalu [202].

4.2.7. Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama

Rezultati određivanja adsorpcionih izotermi na 25, 35 i 45 °C i obrada dobijenih eksperimentalnih podataka Langmirovim i Frojndlihovim nelinearnim adsorpcionim modelima (tabela 3) u cilju određivanja maksimalnih adsorpcionih kapaciteta Sa–HAp i drugih parametara adsorpcije, prikazani su na slici 38. Parametri adsorpcije dobijeni na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme prikazani su u tabeli 13.



Slika 38. Adsorpcione izoterme i obrada rezultata primenom Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme za a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na Sa–HAp pri $\text{pHi} = 6,5$.

Tabela 13. Parametri adsorpcije jona na Sa-HAp na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1-10 \text{ mg/10 mL}$; $\text{pHi} = 6,5$).

Model	Parametar	Pb ²⁺			Cd ²⁺			Ni ²⁺		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmirova izoterma	$q_m, \text{ mg g}^{-1}$	79,55	87,72	110,74	52,59	78,99	90,03	45,01	58,03	72,05
	$K_L, \text{ L mg}^{-1}$	0,580	0,847	1,140	0,824	0,855	1,460	0,676	0,830	1,016
	R^2	0,998	0,996	0,996	0,994	0,995	0,999	0,991	0,990	0,993
Frojndlihova izoterma	K_F	26,62	35,45	52,86	21,52	32,10	45,89	17,15	23,70	31,66
	n^{-1}	0,538	0,520	0,555	0,432	0,491	0,475	0,434	0,441	0,459
	R^2	0,986	0,985	0,991	0,980	0,981	0,976	0,981	0,967	0,985

Rezultati sa slike 38 i iz tabele 13 ukazuju da se deponovanjem HAp-a na Sa postižu veći adsorpcioni kapaciteti za sve ispitivanje jone, u odnosu na Sa i Su (tabela 8). Pretpostavlja se da deponovanjem HAp-a na Sa dolazi do povećanja broja hidroksilnih grupa, što pored postojećih amino grupa u Sa materijalu uvedenih zahvaljujući alkalnom tretmanu (tabela 5), dodatno doprinosi poboljšanju adsorpcionih svojstava Sa-HAp u odnosu na Sa i Su. Takođe, taloženje HAp-a na površinu Sa dovelo je do povećanja njegove specifične površine sa $0,453 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na $34,94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dakle, do povećanja adsorpcionih kapaciteta je došlo i zbog uvođenja novih funkcionalnih grupa i zbog povećanja specifične površine usled deponovanja HAp-a.

Langmirov adsorpcioni model je bolje opisao dobijene eksperimentalne rezultate adsorpcije sva tri jona od Frojndlihovog. Na osnovu slaganja eksperimentalnih rezultata sa Langmirovim modelom, adsorpcija svih ispitivanih jona se može smatrati monoslojnom sa homogenim rasporedom aktivnih mesta na površini materijala. Dakle, jonske vrste metala se adsorbuju na energetski identičnim aktivnim mestima na površini materijala. Važni parametri u proceni efikasnosti adsorbata/adsorbent sistema su konstante dobijene iz Langmirovog i Frojndlihovog modela (K_L i K_F). Vrednosti Langmirove konstante (K_L) ukazuju da se afinitet adsorbenta za sva tri jona povećava sa povišenjem temperature. Takođe se uočava da se adsorpcioni kapaciteti (q_m) povećavaju sa porastom temperature. Vrednosti q_m iz Langmirovog modela ukazuju da je redosled efikasnosti adsorpcije na Sa-HAp sledeći: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Isti trend efikasnosti adsorpcije pomenutih jona uočen je korišćenjem čistog nano HAp materijala [203]. Ovakav redosled uklanjanja adsorbata bi mogao da se objasni preko teorije tvrdih i mekih kiselina i baza (eng. *hard and soft acids and bases* – HSAB), odnosno njihovih sposobnosti da interaguju i ostvaruju koordinativne veze sa drugim jonima. Prema ovoj teoriji tvrde kiseline su zapravo jake Luisove (eng. *Lewis*) kiseline za koje je karakteristično da imaju mali jonski radijus, veliko pozitivno naelektrisanje, da su jako solvatisane i da imaju prazne orbitale u valentnoj ljusci. Suprotno, meke kiseline su zapravo slabe Luisove kiseline velikog jonskog radijusa, malog pozitivnog naelektrisanja, sa popunjenim valentnim orbitalama. Fosfatne i hidroksilne grupe HAp-a se smatraju tvrdim Luisovim bazama, pa se pretpostavlja da zato imaju veći afinitet prema katjonima Pb^{2+} koji se smatraju tvrdom Luisovim kiselinom u odnosu na jone Cd^{2+} i Ni^{2+} koji spadaju u meke Luisove kiseline [204]. Još jedan mogući razlog ovakvog trenda uklanjanja je svakako elektronegativnost koja opada u nizu $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, pa su i reakcije površinskog kompleksiranja Pb^{2+} u odnosu na Cd^{2+} i Ni^{2+} olakšane. Osim toga, smatra se da se katjoni čiji je jonski radijus veći od jonskog radijusa Ca^{2+} jona (0,099 nm) lakše ugrađuju u strukturu HAp-a u odnosu na katjone sa sličnim ili manjim jonskim radijusom. Kako su jonski radijusi Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} 0,118, 0,097 i 0,072 nm, redom, dobijeni trend adsorpcije je očekivan [17].

4.2.8. Termodinamika procesa adsorpcije

Za određivanje ΔG^\ominus , ΔH^\ominus i ΔS^\ominus , kao i u slučaju Sa, korišćena je Langmirova konstanta K_L , jer je Langmirov model pokazao bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima nego Frojndlihov. Vrednosti ΔG^\ominus , ΔH^\ominus i ΔS^\ominus , izračunate korišćenjem jednačina (12) – (14), predstavljene u tabeli 14 su ukazale da je proces adsorpcije spontan i endoterman [107].

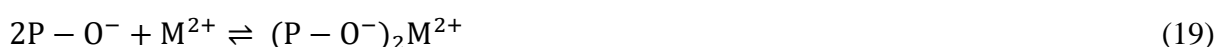
Tabela 14. Izračunate vrednosti standardne Gibsove energije, entalpije i entropije adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na Sa-HAp.

Jon	ΔG^\ominus , kJ mol ⁻¹			ΔH^\ominus , kJ mol ⁻¹	ΔS^\ominus , J mol ⁻¹ K ⁻¹
	25 °C	35 °C	45 °C		
Pb^{2+}	-39,11	-41,41	-43,59	27,82	224,82
Cd^{2+}	-37,95	-39,80	-41,61	16,56	182,87
Ni^{2+}	-36,76	-38,25	-40,70	22,11	196,93

Termodinamički parametri prikazani u tabeli 14 ukazuju da su sa povišenjem temperature vrednosti ΔG^\ominus negativnije, pa je i spontanost procesa adsorpcije veća, dok su pozitivne vrednosti ΔH^\ominus ukazivale da je proces adsorpcije endoterman. Za vrednosti $\Delta H^\ominus > 0$, i adsorpcioni kapaciteti se povećavaju sa porastom temperature (tabela 13). Desolvacija jona, prenos mase difuzijom kroz granični sloj i pore je brži na višim temperaturama. Pri postignutoj ravnoteži sistema pozitivne vrednosti ΔS^\ominus ukazuju na neuređenost sistema na granici faza čvrsto/tečno, što ukazuje da je adsorpcija proces vođen entropijom.

4.2.9. Mehanizam adsorpcije

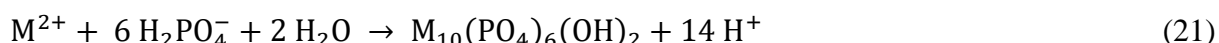
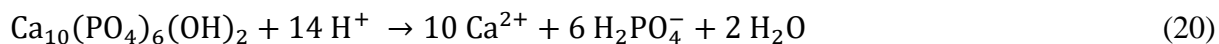
Aktivna mesta za uklanjanje zagađujućih materija iz vodene sredine na površini HAp-a su hidroksilne funkcionalne grupe koje su povezane sa atomima kalcijuma i fosfora koje zavisno od pH vrednosti rastvora, mogu biti jonizovane, nejonizovane i protonovane, pa su moguće različite interakcije sa jonskim vrstama iz rastvora. Poznato je da HAp u svojoj strukturi ima i kisela i bazna mesta što zavisi od odnosa Ca/P. Zbog prisustva kiselih i baznih grupa u strukturi, HAp je amfoterni materijal, pa je njegova sposobnost za uklanjanje različitih jonskih vrsta iz rastvora, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora, velika [205]. Dakle, hidroksilne grupe uvedene SILAR metodom na površinu Sa materijala, su odgovorne za uklanjanje katjona pomoću Sa-HAp, dok dodatan doprinos ukupnom mehanizmu adsorpcije daju funkcionalne grupe Sa (hidroksilne i fenolne koje potiču od polisaharida i melanina, i amino koje pretpostavlja se potiču od hitozana). U zavisnosti od pH vrednosti rastvora i pH_{TNN} površina Sa-HAp materijala je naelektrisana pozitivno zahvaljujući prisustvu $-CaOH_2^+$ grupa ($pH < pH_{TNN}$), dok se negativno naelektrisanje površine, koje je preduslov za adsorpciju katjona, javlja usled prisustva $-OPO_3H^-$ grupa ($pH > pH_{TNN}$) [197]. Prema Viipsi K. i ostalima [206], do adsorpcije katjona dvovalentnih metala može doći usled razmene H^+ jona sa površinskih OH^- grupa koja dovodi do stvaranja kompleksa sa M^{2+} [207]. Prema tome, mehanizam adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na površini (P) materijala, pri $pH > pH_{PZC}$, bi mogao da se predstavi sledećim jednačinama (15) – (19):



Predstavljene ravnotežne jednačine ukazuju na specifične površinske interakcije, tj. formiranje površinskih kompleksa, tzv. kompleksa unutrašnje (jednačine (16) i (17)) i spoljašnje (jednačine (18)) sfere između jona metala i funkcionalnih grupa. Prema jednačinama (15) – (19) povećanje pH vrednosti rastvora ima za posledicu pomeranje ravnoteže u pravcu nastajanja proizvoda reakcije što doprinosi većoj efikasnosti formiranja površinskih kompleksa. Mehanizam uklanjanja zagađivača (jednačine (16) – (19)) predstavlja reakcije između hidroksilnih/deprotonovanih hidroksilnih grupa i M^{2+} jona koji formiraju površinske komplekse unutrašnje i spoljašnje sfere. Prilikom formiranja kompleksa unutrašnje sfere, centralni jon metala je čvrsto i blisko vezan za površinu adsorbenta. U cilju potvrđivanja formiranja kompleksa unutrašnje sfere, praćena je promena pH vrednosti tokom adsorpcije, odnosno određivana je finalna pH vrednost. Adsorpcija svih ispitivanih jona na Sa-HAp uzrokovala je blago smanjenje ravnotežne pH vrednosti rastvora u opsegu 0,24 – 0,31 usled oslobađanja H^+ jona sa površine materijala u rastvor i razmene sa M^{2+} jonima (jednačine (16) i (17)). Iz svega navedenog se može zaključiti da se adsorpcija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} odvija usled njihovog površinskog kompleksiranja na Sa-HAp [208], tj. zbog formiranja

kompleksa unutrašnjih sfera sa površinskim hidroksilnim grupama (jednačine (16) i (17)) [107]. Takođe, može se pretpostaviti da se uklanjanje jona pomoću Sa–HAp materijala odigrava usled elektrostatičkih interakcija između M^{2+} i elektron–donorskog atoma kiseonika iz hidroksilnih funkcionalnih grupa HAp–a, odnosno zbog formiranja kompleksa spoljašnjih sfera (jednačine (18) i (19)). Mehanizam jonske izmene između M^{2+} i Ca^{2+} jona koji potiču od HAp–a [208] je imao zanemarljiv doprinos u ukupnom mehanizmu uklanjanja jona metala, jer je koncentracija jona Ca^{2+} u rastvoru, merena na AAS pre i nakon adsorpcije, bila približno ista [141].

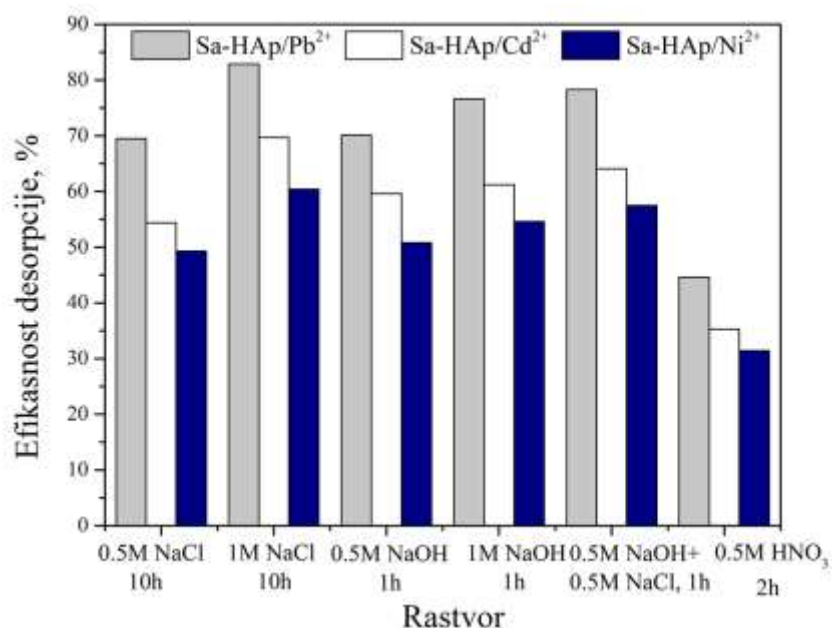
Uklanjanje M^{2+} na Sa–HAp je takođe moguće mehanizmom rastvaranje – taloženje, usled rastvaranja HAp–a prisutnog na površini Sa nosača, oslobađajući na taj način fosfatne jone koji su u stanju da formiraju $[M_5(PO_4)_3OH]$ fazu sa okolnim M^{2+} jonima preme sledećim jednačinama (20) i (21) [189]:



Dijagram jonskih vrsta (slika 17) za ispitivane katjone ukazuje da pri $pH < 8$ taloženje hidroksida ne utiče na efikasnost uklanjanja jona metala. Takođe, vrednost proizvoda rastvorljivosti HAp–a, $K_{sp}(HAp) \approx 4 \times 10^{-59}$ [17] [209] ukazuje na zanemarljiv doprinos procesa predstavljenih jednačinama (20) i (21) u ukupnom mehanizmu uklanjanja katjona.

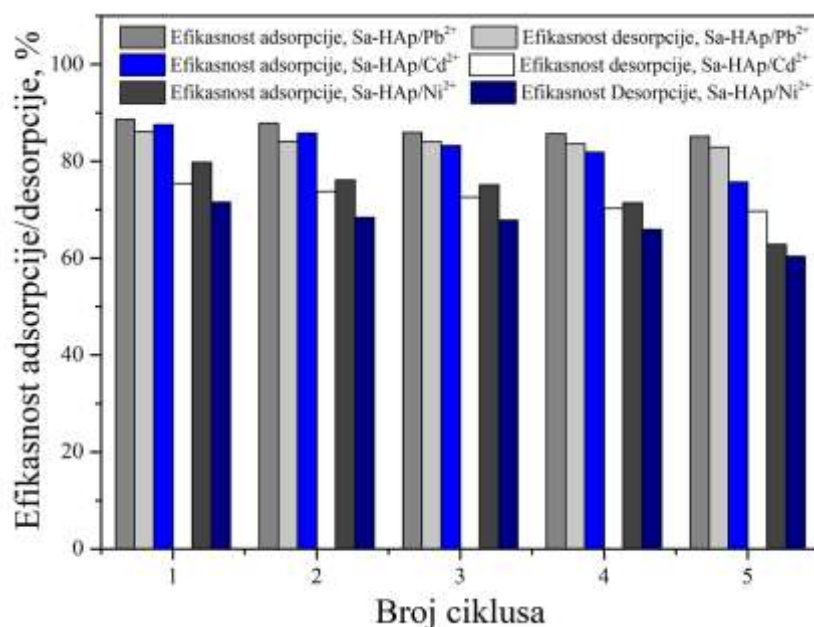
4.2.10. Desorpcija jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} sa alkalno aktivirane subglebe modifikovane hidroksiapatitom

Kao što je već rečeno, za potencijalnu primenu nekog adsorbenta, pored kapaciteta adsorpcije podjednako je važna i njegova sposobnost regeneracije. Desorpcija Cd^{2+} sa površine HAp materijala je ispitivana korišćenjem rastvora $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (uslovi adsorpcije: 0,1g/200mL; 100 mg L^{-1} ; $pH = 5,8$; 2 h; uslovi desorpcije: 0,1g/200mL; $pH = 3,0$; 4 h) a efikasnost desorpcije je bila $\sim 60\%$ [201]. 0,1 M HCl je korišćena za desorpciju Pb^{2+} sa kompozitnog materijala na bazi biopolimera, tj. hidroksiapatita povezanog sa hitozanom preko glutaraldehida i pokazala se kao relativno dobro desorpciono sredstvo. Rezultati nakon tri ciklusa adsorpcije/desorpcije su pokazali da se pri ispitivanim uslovima (200 mg/100 mL, 24 h, 25 °C) desorbovalo 79 % Pb^{2+} [202]. Detaljnije ispitivanje adsorpcije/regeneracije Pb^{2+} sa kompozitnih adsorbentata: magnetnog HAp–a (MP) i MP–grafenoksida (PMGO) su sprovedli Ruifeng L. i saradnici [102] koristeći različita desorpciona sredstava (0,01 M NaOH, HNO_3 , zasićeni $Ca(OH)_2$, 0,01 M $Ca(NO_3)_2$, 0,001 M EDTA, dejonizovana voda). Rastvori NaOH i $Ca(OH)_2$ su se pokazali kao najbolja desorpciona sredstva za oba materijala. Materijal PMGO je nakon 5 ciklusa adsorpcije i desorpcije sa $Ca(OH)_2$ imao kapacitet adsorpcije od 97,49 mg g^{-1} , dok je MP imao 45,61 mg g^{-1} . Dakle, za desorpciju HAp–a i kompozitnih materijala čija je osnova HAp korišćene su različite kiseline, baze i soli. Rezultati regeneracije jona metala sa Sa–HAp u prisustvu rastvora NaCl i NaOH različitih koncentracija i u rastvoru HNO_3 su prikazani na slici 39. Eksperimenti su izvođeni u šaržnim uslovima primenom različitih rastvora kako bi se utvrdilo koji rastvor i u kojoj koncentraciji je najpogodniji za desorpciju adsorbata i regeneraciju adsorbenta.



Slika 39. Efikasnost desorpcije jona Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ sa Sa–HAp primenom različitih rastvora (uslovi adsorpcije: $c_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 2 \text{ mg}/20 \text{ mL}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$; uslovi desorpcije: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ mg}/4 \text{ mL}$, $t = 1, 2 \text{ ili } 10 \text{ h}$).

Rezultati sa slike 39 su pokazali da je, slično kao i za Sa materijal, najveća desorpcija postignuta korišćenjem 1 M NaCl tokom 10 h. Takođe, kao i u slučaju Sa, korišćenjem 1 M NaOH i smeše 0,5 M NaOH i 0,5 M NaCl su dobijene za nijansu niže vrednosti, ali tokom značajno kraćeg perioda (1h). Rezultati ispitivanja uticaja različitih rastvora na desorpciju jona sa Sa–HAp su pokazali da je najbolje koristiti 1 M NaCl. Stoga je za ispitivanje efikasnosti u 5 adsorpciono/desorpcionih ciklusa korišćen 1 M NaCl, a rezultati su prikazani na slici 40.



Slika 40. Adsorpcija i desorpcija Sa–HAp korišćenjem 1 M NaCl (uslovi adsorpcije: $t = 90 \text{ min}$, $c_i = 20 \text{ mg/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ mg}/20 \text{ mL}$, uslovi desorpcije: $t = 10 \text{ h}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m/V = 2 \text{ mg}/4 \text{ mL}$).

Nakon pet adsorpciono/desorpcionih ciklusa efikasnost desorpcije je blago opadala (slika 40), jer dolazi do smanjenja broja dostupnih mesta za adsorpciju, stoga je i količina adsorbovanih jona u svakom sledećem ciklusu manja. Na osnovu rezultata sa slike 40 se može zaključiti da se 1

M NaCl može potencijalno koristiti bar kroz pet, ali i više desorpcionih ciklusa, jer je efikasnost adsorpcije/desorpcije u poslednjem ciklusu neznatno manja nego u prvom ciklusu. Tokom regeneracije, nakon svakog adsorpciono/desorpcionog ciklusa, nije uočen gubitak materijala, što ukazuje da je ispitivani materijal stabilan u datim uslovima.

4.3. Poređenje adsorpcije na Sa i Sa–HAp sa literaturnim podacima o adsorpciji na sličnim adsorbentima

U literaturi nema podataka za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na puhari *Handkea utriformis*, ali postoje podaci koji se odnose na brojne druge vrste gljiva. Poređenje adsorpcionih svojstava Sa i Sa–HAp sa drugim adsorbentima na bazi gljiva, hidroksiapatita i hitozana za uklanjanje jona metala je predstavljeno u tabeli 15.

Tabela 15. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti i uslovi adsorpcije Sa, Sa–HAp i sličnih materijala za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+}

Adsorbent	Jon	Uslovi adsorpcije	q_{max} , mg g ⁻¹	Referenca
<i>Agaricus bisporus</i> netretiran	Pb^{2+}	50–225 mg L ⁻¹ ; 0,5g/100mL; pHi 5,0;	28,8	[210]
<i>Agaricus bisporus</i> tretiran sa NaOH		28 °C; 150 min	34,6	
<i>Agaricus bisporus</i>	Cd^{2+} Pb^{2+}	10–100 mg L ⁻¹ ; 0,1g/100mL; pHi 5,0–6,0; 28 °C	29,67 33,78	[6]
Kalcijum deficitarni HAp	Ni^{2+}	20–240 mg L ⁻¹ ; 0,1g/50mL; pHi 5,5; 25 °C; 120 min	83,19	[211]
Nano HAp	Cd^{2+} Ni^{2+}	100–400 mg L ⁻¹ ; 2g/500mL; pHi 5–6; 20 °C; 120 min	142,86 40,00	[203]
Prirodni HAp Sintetički HAp	Ni^{2+}	20–800 mg L ⁻¹ ; 50mL; pHi 4,5; 25 °C; 60 min	13,64 10,94	[212]
Stehiometrijski HAp		Ni^{2+}	15–250 mg L ⁻¹ ; 0,1g/10mL; pHi 4; 30 °C; 120 min	
Hitozan HAp/Hitozan	Pb^{2+}	400 mg L ⁻¹ ; 0,5g; pHi 5,5; 25 °C	5,67 264,42	[214]
HAp/Hitozan		Cd^{2+}	138,63 mg L ⁻¹ ; 0,05g/50mL; 25 °C; 60 min	
Sa	Pb^{2+}	10 mg L ⁻¹ ; 1–10mg/10mL; pH 6,5; 25 °C; 90 min	44,82	Ovaj rad
	Cd^{2+}		15,54	
	Ni^{2+}		17,21	
Sa–HAp	Pb^{2+}	10 mg L ⁻¹ ; 1–10mg/10mL; pH 6,5; 25 °C; 90 min	79,55	Ovaj rad
	Cd^{2+}		52,59	
	Ni^{2+}		45,01	

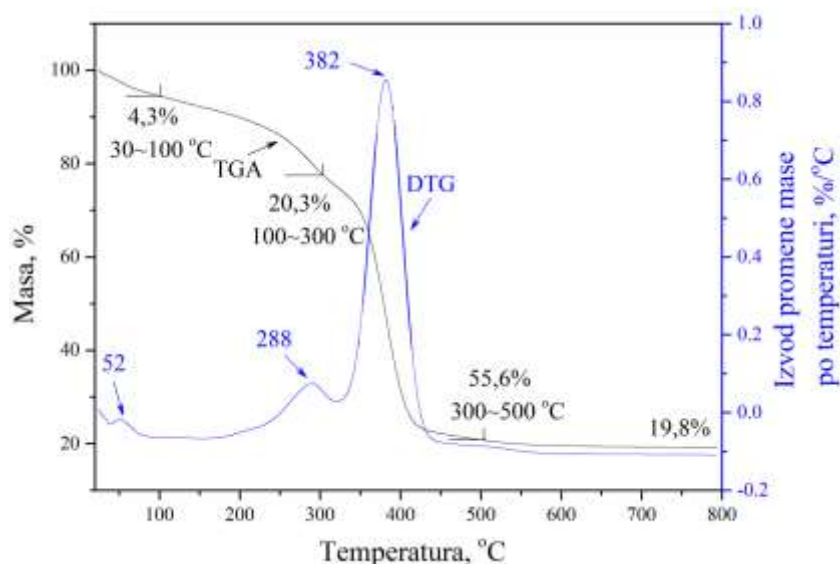
Za adsorpciju jona Pb^{2+} i Cd^{2+} korišćena je gljiva *Agaricus bisporus*, koja je relativno bliska vrsta vrsti *Handkea utriformis*. Charumathi D. i saradnici [210] su ispitujući adsorpciju Pb^{2+} na gljivi *Agaricus bisporus* pri 0,5g/100mL utvrdili da se maksimalni adsorpcioni kapacitet (q_m) povećava sa alkalnim tretmanom u odnosu na netretiranu gljivu. Autori Vimala R i Das N. [6] su pokazali da je promenom početne koncentracije Cd^{2+} i Pb^{2+} od 10 do 100 mg L⁻¹ dobijen q_m 29,67 i 33,78 mg g⁻¹, redom, sa konstantnom masom adsorbenta 1,0 g L⁻¹. Navedeni literaturni podaci su pokazali niži kapacitet adsorpcije Cd^{2+} i Pb^{2+} nego subglega gljive *Handkea utriformis* tretirana bazom (Sa), korišćena u ovom istraživanju. Kalcijum–deficitarni, nano, prirodni, sintetički i stehiometrijski HAp su pokazali različite vrednosti q_m , u zavisnosti od veličine čestica i c_i zagađujuće materije [211], [203], [212], [213]. Upotrebom nano HAp–a [203] se dobija veliki adsorpcioni kapacitet, ali bi se ovakav prah sa veoma malim česticama teško odvajao od tretirane vode pri praktičnoj primeni. Praškasti nano–HAp je sklon aglomeraciji i izaziva pad pritiska u

kontinualnim sistemima [24], rukovanje sa ovakvim prahovima je otežano, pa u cilju prevazilaženja ovih nedostataka čestice HAp-a se nanose na nosače. Vrednost q_m za HAp/hitozan materijal, iznosila je $264,42 \text{ mg g}^{-1}$, dok se čist hitozan, zbog veoma niskog q_m , ne može razmatrati za moguću primenu u realnim sistemima ($5,67 \text{ mg g}^{-1}$) [214]. Slični rezultati su dobijeni pri adsorpciji Cd^{2+} na kompozitnom materijalu HAp/hitozan $43,94 \text{ mg g}^{-1}$ [215]. Uporedna analiza i poređenje Sa i Sa-HAp materijala sa drugim sličnim materijalima (tabela 15), ukazuje na njihova dobra adsorpciona svojstva za uklanjanje jona metala, jasno ukazujući da alkalni tretman i deponovanje HAp-a na Sa nosaču doprinosi poboljšanju adsorpcionih kapaciteta. Kada se upoređi sa drugim adsorbentima za ove jone, puhara *Handkea utriformis* ima potencijal za praktičnu primenu.

4.4. Karakterizacija i adsorpciona svojstva $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$

4.4.1. Termijska analiza prekursora $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$

Termogravimetrijskom analizom (TGA) je praćena promena mase prekursora $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ (nekalcinisani materijal) u funkciji temperature sa ciljem da se odredi optimalna temperatura kalcinacije pri kojoj nastaje $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ materijal uz istovremeno uklanjanje PMMA šablona. Na slici 41 pored TGA prikazani su i rezultati DTG (diferencijal TGA krive) analize prekursora $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$. Prekursor je pokazao tri koraka razgradnje tokom zagrevanja. Mali gubitak mase ($\sim 4,3$ mas. %) u temperaturnom intervalu od sobne temperature do ~ 100 °C je rezultat uklanjanja adsorbovane vode i etanola koji su tokom sinteze materijala korišćeni za rastvaranje $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ i PEG, a koji nisu uklonjeni tokom sušenja. Transformacije u temperaturnim oblastima od 100 do 300 °C i od 300 do 500 °C (praćene gubitkom mase od 20,3 i 55,6 mas. %) su povezani sa razgradnjom $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$, PEG, ali i PMMA korišćenog kao agens za formiranje pora [126]. Između 500 i 800 °C ne dolazi do daljeg gubitka mase, što verovatno znači da se celokupna količina PMMA uklonila. Ostatak nakon 800 °C je bio 19,8 mas. %, odnosno ukupan gubitak mase prekursora je 80,2 %. Dobijena vrednost gubitka mase je približno jednaka teorijskoj vrednosti (~ 78 mas. %) izračunatoj na osnovu masa pojedinih komponenti koje su korišćene za dobijanje prekursora i sadržaja Al i Fe u prekursoru.



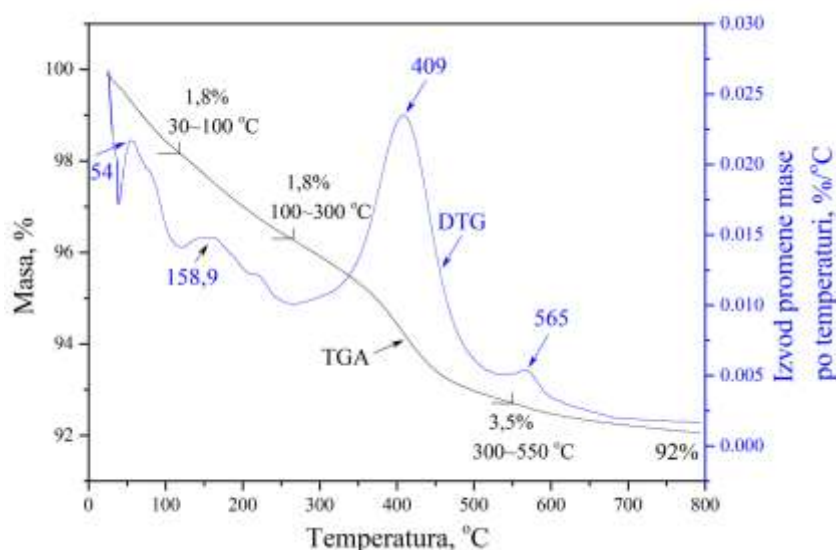
Slika 41. TGA/ DTG analiza prekursora $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$.

Termijska analiza prekursora je rađena sa ciljem da se utvrdi temperatura na kojoj se završava gubitak mase, kao i temperature na kojima se uklanjanjaju organske materije korišćene tokom sinteze. Iako je celokupna količina organskih materija uklonjena na temperaturama do 500 °C, ova temperatura nije odabrana za temperaturu kalcinacije prekursora zbog dobro poznate

činjenice da je za nastajanje γ - Al_2O_3 potrebna $t > 500$ °C [124]. U temperaturnom opsegu između 500 i 800 °C nastaju δ , θ , η , itd. modifikacije Al_2O_3 , dok na $t > 950$ °C nastaje najstabilniji α - Al_2O_3 . Kako bi se izbeglo formiranje drugih faza, za temperaturu kalcinacije prekursora je odabrana $T = 800$ °C, jer na ovoj temperaturi nastaje γ -faza.

4.4.2. Termijska analiza $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$

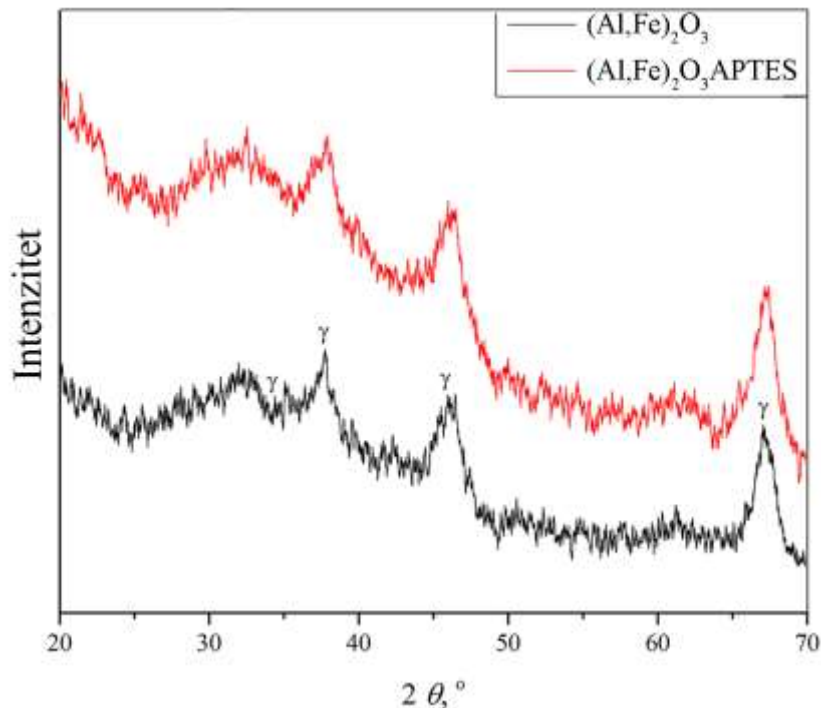
TGA/DTG analiza $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ -a je prikazana na slici 42. Na TGA/DTG krivama se uočavaju tri gubitka mase. Prvi je u opsegu od 30 do 100 °C sa DTG pikom na ~ 54 °C sa gubitkom mase 1,8 %, gde se oslobađa samo fizički vezana voda. Drugi gubitak mase nastaje u temperaturnom opsegu između 100 i 300 °C (1,8 %), zbog gubitka hemijski vezane vode kao i moguće kondenzacije silanolnih grupa, tj. razlaganja molekula APTES-a vezanog vodoničnim vezama koji je termički nestabilniji u odnosu na kovalentno vezan APTES [216] sa maksimumom razlaganja na 158,9 °C. Treći gubitak mase (3,5 %) uočen između 300 i 500 °C sa DTG vrhom centriranim na 406,9 °C nastaje verovatno usled razgradnje kovalentno vezanih molekula APTES-a [217]. Ostatak nakon 800 °C je bio 92 mas. %, odnosno ukupan gubitak mase materijala je bio 8 %. Ukupan sadržaj baznih, odnosno amino grupa uzoraka $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ koje potiču od aminosilana, određen je metodom direktne titracije i iznosio je $0,20 \text{ mmol g}^{-1}$, na osnovu čega izračunato da je modifikacijom APTES-om na površinu materijala uvedeno ~ 44 mg g^{-1} , odnosno da je sadržaj aminosilana u $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ oko 4,42 mas. % [218]. Gubitak mase usled uklanjanja APTES-a je između 3,5 i 5,3 mas. %, što približno odgovara sadržaju od 4,42 mas. %, koji je teorijski izračunat na osnovu sadržaja amino grupa ($0,20 \text{ mmol g}^{-1}$).



Slika 42. TGA/ DTG analiza $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$.

4.4.3. Rendgenska difrakciona i energetska disperzna analiza $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$

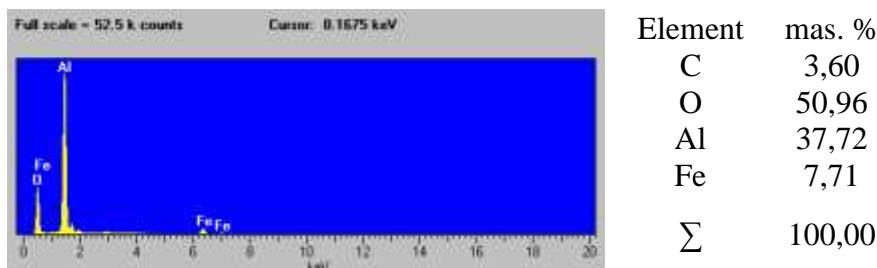
Rendgenska difrakciona analiza (XRD) je korišćena za određivanje faznog sastava i procenu kristaliničnosti uzoraka $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$. Prema difraktogramu na slici 43, oba uzorka sadrže γ -aluminijum-oksidi (JCPDS kartica br. 10-0425) [127]. Takođe, poređenjem difraktograma, prisustvo izraženijih pikova za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ materijal (slika 43) u odnosu na čist γ - Al_2O_3 [126] ukazuje na bolju kristalizaciju uzorka modifikovanog gvožđe(III)-oksidom. [147]



Slika 43. Difraktogram $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ materijala.

Poređenjem difraktograma $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ sa difraktogram $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ može se zaključiti da površinska modifikacija APTES–om ne uzrokuje promene u strukturi materijala. Očigledno je da ni modifikacija gvožđe(III)–oksidom, ni naknadna površinska modifikacija APTES–om nije dovela do promene osnovne strukture aluminijum–oksida.

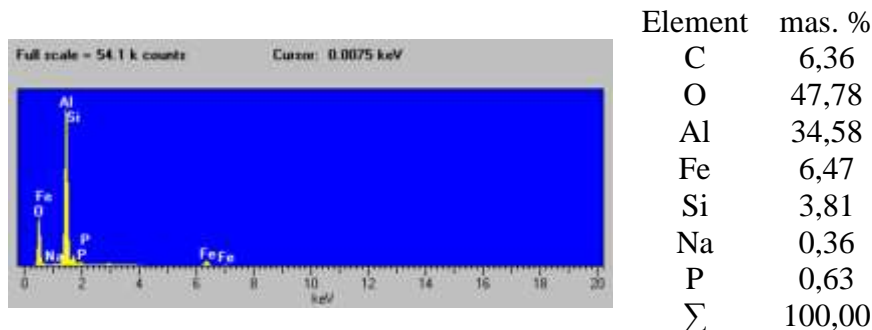
S obzirom da XRD analiza nije potvrdila prisustvo kristalnih faza gvožđa u uzorcima, urađena je EDS analiza radi potvrde prisustva gvožđa. EDS spektar $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ (slika 44) je potvrdio očekivano prisustvo Fe, Al i O u uzorku, dok je C prisutan kao primesa, verovatno kao rezultat korišćenja PMMA tokom sinteze ili usled zaprljanja iz okolne sredine. Pored EDS spektra u tabeli su prikazane vrednosti sadržaja ovih elemenata u uzorku. Uzimajući u obzir rezultate XRD analize, gvožđe je prisutno ili kao supstituisano umesto aluminijuma ili u amorfnom obliku, bilo da se radi o elementarnom obliku gvožđa (Fe^0) ili jonskom (Fe^{2+} ili Fe^{3+}), odnosno u obliku oksida. Teorijski maseni odnos Al^{3+} i Fe^{3+} u prekursoru za dobijanje $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ je bio 3,58 : 0,49, odnosno 7,30. EDS analiza je pokazala da je odnos $\text{Al/Fe} = 4,89$, odnosno manji od teorijske vrednosti. Niža vrednost Al/Fe masenog odnosa dobijena EDS analizom može biti posledica nehomogenosti materijala ili da tokom sinteze nije sva količina reaktanata izreagovala.



Slika 44. EDS spektar $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i sadržaj elemenata.

EDS analiza $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ pokazuje prisustvo silicijuma u uzorku, kao još jedan dokaz modifikacije silanom (slika 45). Teorijski sadržaj silicijuma u $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, izračunat na osnovu masa APTES i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, korišćenih za sintezu, iznosi oko 10 – 11 mas. %. Vrednost sadržaja Si određena EDS analizom je dosta manja od teorijske, ali s druge strane dosta veća od

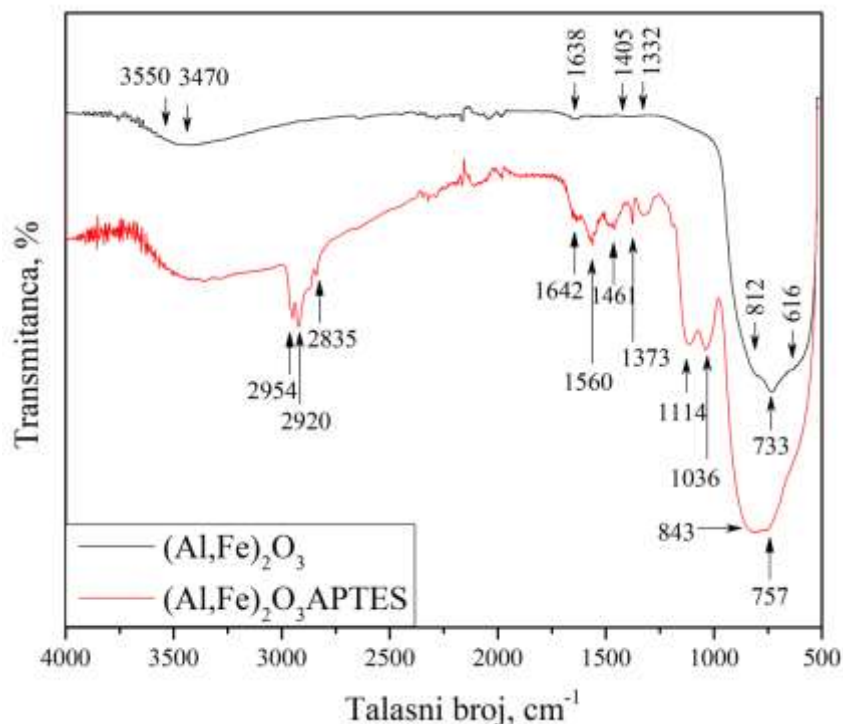
vrednosti 0,56 mas.%, koja se dobija na osnovu količine APTES koja je procenjena na osnovu sadržaja amino grupa ($\sim 44 \text{ mg g}^{-1}$), određenog titracijom. Ova razlika u sadržaju Si može da ukaže na to da je tokom modifikacije $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ APTES–om došlo do određene hidrolize silana, odnosno nastajanja Si-OH grupa, čijom kondenzacijom je formirana Si-O-Si mreža. Na taj način, broj amino grupa je manji od broja molekula APTES–a koji je učestvovao u funkcionalizaciji, odnosno broja atoma silicijuma koji su vezani za površinu $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$.



Slika 45. EDS spekter $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ i sadržaj elemenata.

4.4.4. Strukturna karakterizacija FTIR spektroskopijom

Struktura sintetisanih adsorbenta $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ je ispitana FTIR spektroskopijom i prikazana na slici 46. Na FTIR spektru $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ (slika 46), u opsegu talasnih brojeva $500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ javljaju se trake koje odgovaraju Al-O vibracijama istezanja [219]. Karakteristični pikovi na 616 i 733 cm^{-1} ukazuju na vibracije istezanja Al-O veza u kojima aluminijum može biti koordinisan tetraedarski ili oktaedarski [220]. Na slici 46 se uočavaju OH vibracije istezanja slabijeg intenziteta sa maksimumom na 3550 i 3470 cm^{-1} [126]. Pik na 1638 cm^{-1} potiče od vibracija savijanja OH grupe, dok je pik na 3470 cm^{-1} povezan sa vibracijama istezanja površinskih OH grupa [221], [222].

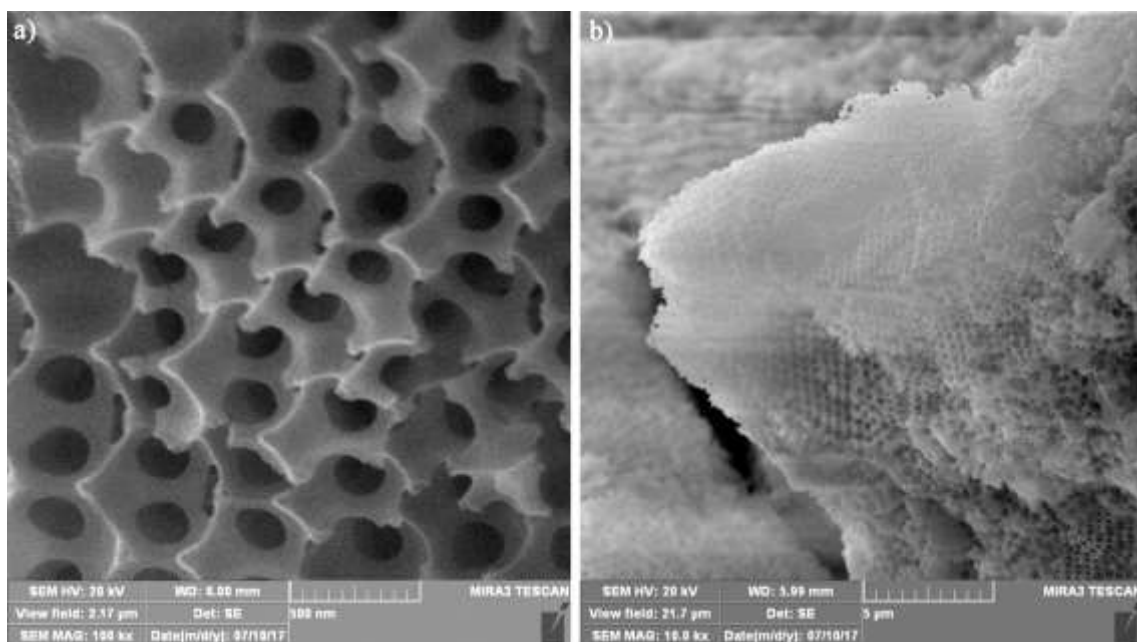


Slika 46. FTIR spekter uzoraka $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$.

Na FTIR spektru $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ (slika 46) pored apsorpcionih traka koje odgovaraju vibracijama OH i Al-O grupa uočene su nove trake koje su ukazivale na uspešnu modifikaciju materijala aminosilanom. Trake na 2954 , 2920 i 2835 cm^{-1} se odnose na vibracije istezanja C-H grupa. Simetrične i asimetrične C-H vibracije savijanja u ravni CH_3 grupe uočene su na 1373 i 1461 cm^{-1} , redom. Signali uočeni na 1014 i 1036 cm^{-1} su posledica Si-O vibracija istezanja. Traka karakteristična za siloksansku vezu je primećena kao mod istezanja na 1114 cm^{-1} , što potvrđuje ranije navedenu pretpostavku da je tokom funkcionalizacije aminosilanom došlo do hidrolize i kondenzacije, odnosno do formiranja Si-O-Si veza. Traka na 1461 cm^{-1} odgovara vibracijama N-H veze u ravni, dok traka na 1114 cm^{-1} potiče od vibracija istezanja C-N veze, ali su obe trake preklopljene sa vibracijama C-H veza. Takođe, široka traka između 3300 i 3600 cm^{-1} koja se javlja kao posledica istezanja amino grupe (NH_2) je preklopljena sa trakom koja odgovara vibracijama istezanja OH grupe

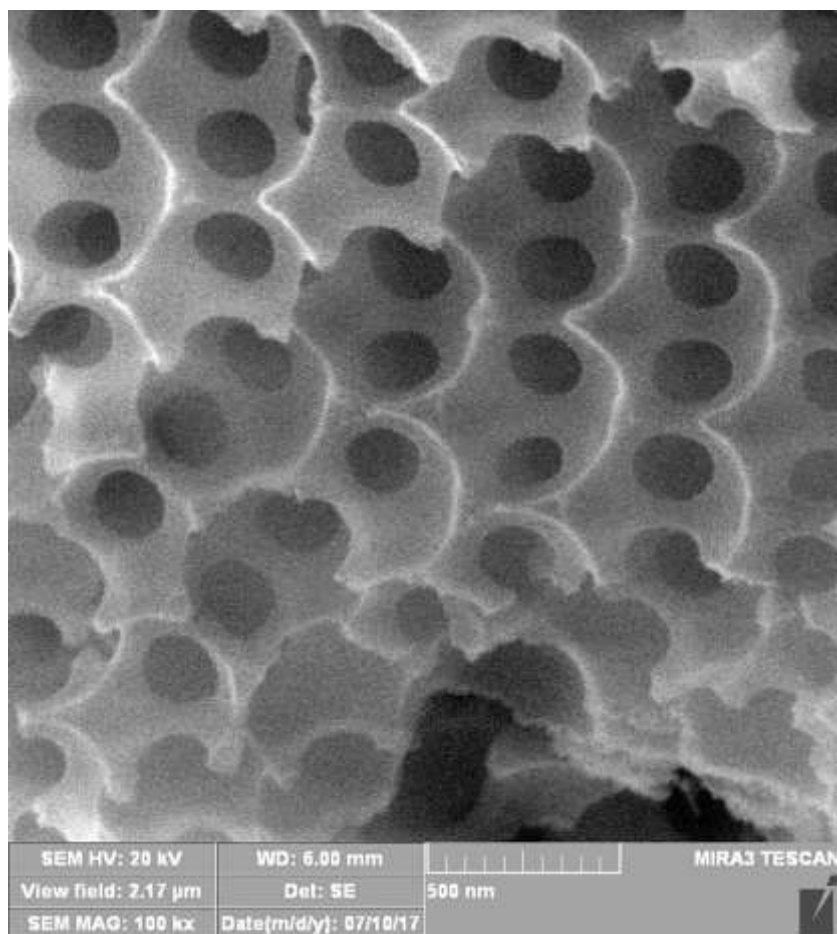
4.4.5. SEM analiza

SEM mikrografije uzorka $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ pri različitim uvećanjima su prikazane na slici 47. Trodimenzionalna makroporozna struktura materijala koja se uočava na mikrografijama postignuta je korišćenjem agensa za formiranje pora (PMMA), koji se u postupku kalcinacije u potpunosti uklanja. Nakon sagorevanja PMMA na $800\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 5 h, dolazi do formiranja visoko uređenih međusobno povezanih makropora [223].



Slika 47. SEM mikrografije $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ pri većem (levo) i manjem (desno) uvećanju.

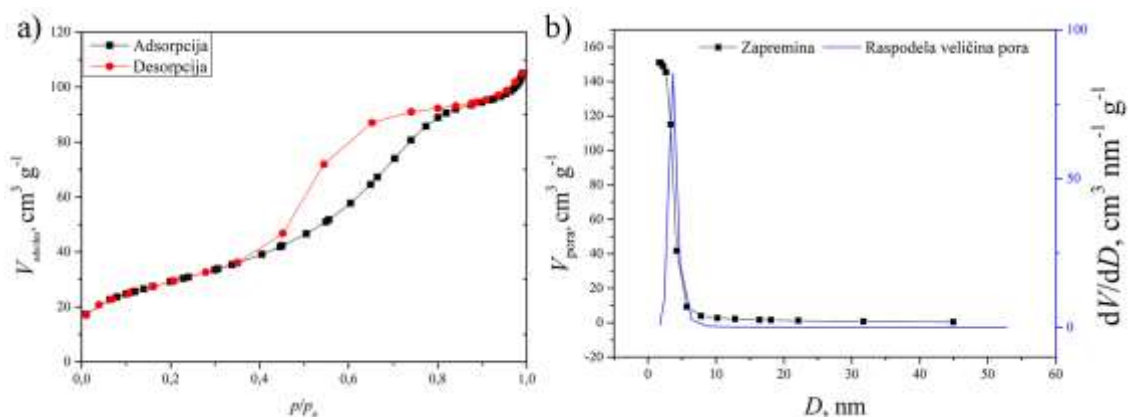
SEM mikrografija $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, prikazana na slici 48, je pokazala da modifikacija APTES-om ne dovodi do značajnijih promena u morfologiji materijala u odnosu na nemodifikovani materijal [147].



Slika 48. SEM mikrografija $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$.

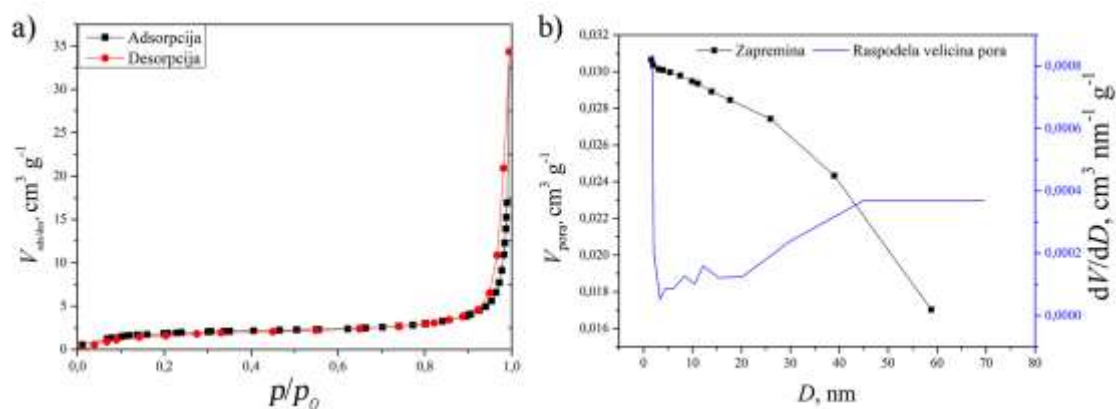
4.4.6. Teksturalne karakteristike $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$

Na slikama 49 i 50 prikazane su adsorpciono/desorpcione izoterme i zapremina i raspodela veličina pora $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$. Adsorpciono/desorpciona izoterma $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ (slika 49 a) ima karakterističan histerezisni oblik, ali se pri višim vrednostima p/p_0 uočava plato. Oblik izoterme sintetisanog uzorka, prema klasifikaciji pripada tipu IV, što ukazuje da je material mezoporožan [146].



Slika 49. a) Adsorpciono/desorpciona kriva pri adsorpciji azota i b) zapremina i raspodela veličina pora $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$.

Adsorpciono/desorpciona izoterma $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ (slika 50 a) takođe ima karakterističan histerezisni oblik, ali se pri višim vrednostima p/p_0 ne uočava plato. Oblik izoterme sintetisanog uzorka, prema klasifikaciji, pripada tipu IV, što ukazuje da je material mezoporozan. Dobijena histerezisna petlja odgovara tipu petlje H3 i ukazuje da je raspodela mezopora široka, ali i da je moguće prisustvo makropora [146].



Slika 50. a) Adsorpciono/desorpciona kriva pri adsorpciji azota i b) zapremina i raspodela veličina pora $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$.

Adsorpciono/desorpciona izoterma je poslužila za određivanje specifične površine (S_{BET}), ukupne zapremina pora, zapremine mezo i mikropora, srednjeg prečnika pora (D_{sr}), kao i prečnika najzastupljenijih pora, odnosno prečnika pora pri kome raspodela pora ima maksimum (D_{max}). Rezultati su prikazani u tabeli 16.

Tabela 16. Teksturalna svojstva $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$.

Parametar	$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$	$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	104,57	6,57
V_{uk} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,1574	0,0323
V_{mezo} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,1590	0,0307
V_{mikro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,0295	0,0022
D_{sr} (nm)	4,213	29,92
D_{max} (nm)	3,60	/

Rezultati u tabeli 16 ukazuju da je $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ porozne strukture i da je specifična površina značajno povećana ($104,57 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) u odnosu na materijal koji nije dopiran gvožđe(III)–oksidom ($77,3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) [126]. Površinska modifikacija APTES–om dovodi do značajnog smanjenja poroznosti i S_{BET} što je potpuno očekivani rezultat imajući u vidu dimenzije i razgranatost molekula aminosilana koji ulaze u kanale adsorbenta blokiraju mikropore i mezopore u zidovima makroporozne strukture $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$. Sama svrha modifikacije je bila da se na površinu $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ uvedu nove funkcionalne grupe za koje će se vezivati joni adsorbata i time poboljšati kapacitet adsorpcije u odnosu na polazni materijal. Molekuli APTES–a zauzimaju deo zapremine pora u zidovima makroporozne strukture, što dovodi do smanjenja ukupne poroznosti i specifične površine. Uzorak $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ je mezoporozan sa D_{max} 3,60 nm (slika 49 b), dok se za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ D_{max} ne može očitati sa slike 50 b zbog široke raspodela pora i odsustva maksimuma.

Pošto se BET metodom ne može odrediti zapremina makropora, ukupna makroporoznost materijala, ε_p , je određena piknometarskom metodom prema sledećem postupku: masi od 100 mg uzorka je dodata količina vode potrebna da se materijal potpuno natopi vodom kako bi se popunile sve unutrašnje pore ovim rastvaračem. ε_p je zatim izračunat korišćenjem jednačine (22) [224], [147].

$$\varepsilon_p = \frac{V - \frac{m}{\rho_m}}{V} \quad (22)$$

Gde je V – zapremina uzorka natopljenog vodom, (mL); m – masa suvog uzorka, (g); ρ_m – gustina materijala (suvog uzorka) (g mL^{-1}).

Zapremina uzorka natopljenog vodom, V , i gustina materijala, ρ_m su izračunati korišćenjem jednačina (23) i (24) koje su zasnovane na eksperimentalno određenoj vrednosti razlika mase između suvog i mokrog uzorka.

$$V = V_1 - \frac{m_1 - m_2}{\rho_{H_2O}} \quad (23)$$

V_1 – zapremina piknometra (15 mL); m_1 masa piknometra sa vodom, (g); m_2 masa piknometra sa vodom i uzorkom, (g), ρ_{H_2O} gustina vode (1 g mL^{-1}).

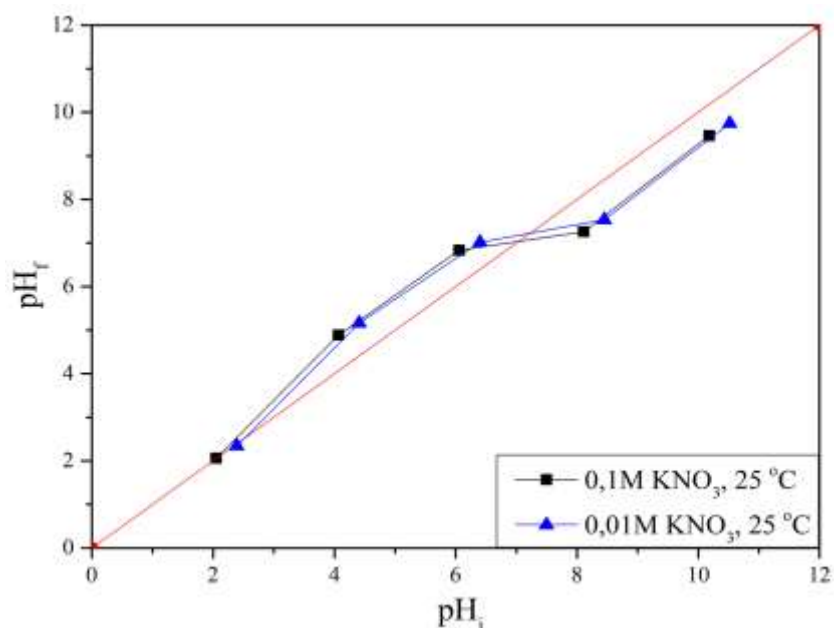
$$\rho_m = \frac{m}{V - \frac{m_3 - m}{\rho_{H_2O}}} \quad (24)$$

m_3 – masa mokrog uzorka (g).

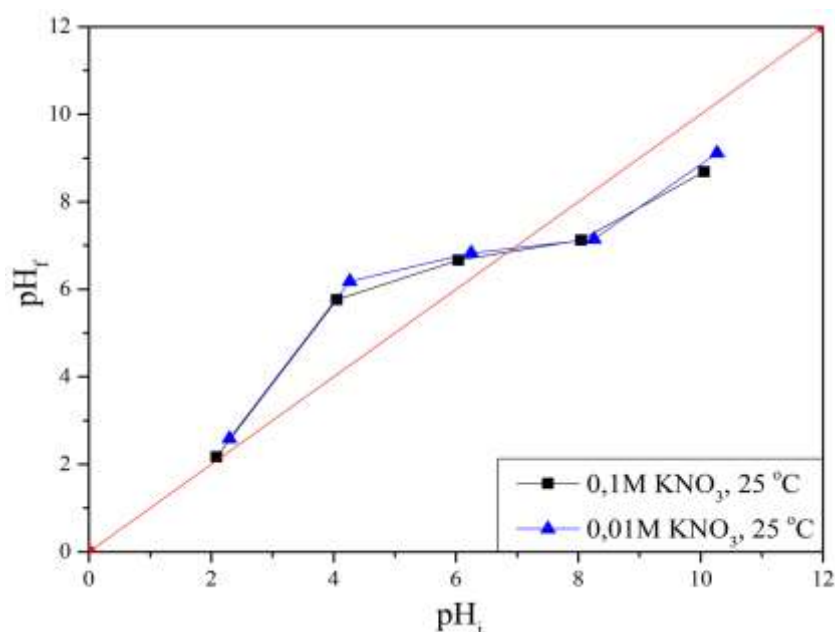
Korišćenjem jednačina (22) – (24) izračunata je ukupna poroznost $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, koja je iznosila 78 %, što je u skladu sa radom autora Furlan P. K. i ostalih [223] koji su prepostavili da je u polaznom prekursoru (Al_2O_3) formirana površinski centrirana kubna struktura od koloidnog kristalnog šablona (polistiren) i da je ~ 74 % ukupne zapremine strukture pretvoreno u makropore nakon kalcinacije i uklanjanja agensa za formiranje pora. Ukupna poroznost $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ je određena na isti način kao za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ materijal, i iznosila je 74 %.

4.4.7. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN})

Vrednost pH_{TNN} za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ određene su eksperimentalnim putem korišćenjem rastvora KNO_3 koncentracija 0,1 i 0,01 M. Iz zavisnosti $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ određena je vrednost pH_{TNN} koja je iznosila $7,1 \pm 0,1$ i $6,7 \pm 0,1$ za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, redom (slike 51 i 52). U oba slučaja pH vrednost platoa je na približno istoj vrednosti za obe koncentracije elektrolita, što ukazuje na indiferentnost elektrolita, odnosno odsustvo specifične adsorpcije jona elektrolita na površini $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$.



Slika 51. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) $(Al,Fe)_2O_3$.



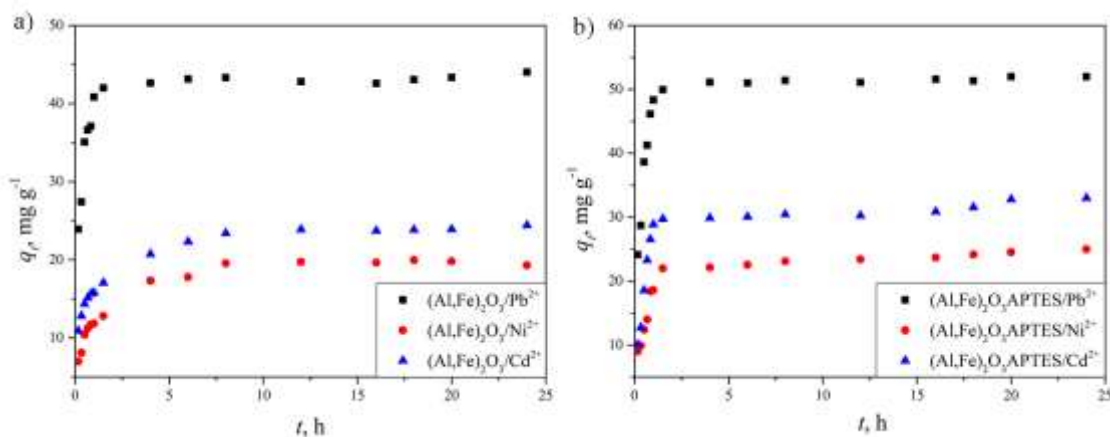
Slika 52. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) $(Al,Fe)_2O_3APTES$.

Poznato je da je pri vrednostima $pH > pH_{TNN}$ površina materijala naelektrisana negativno jer se aktivna mesta deprotonuju, dok je pri $pH < pH_{TNN}$ površina naelektrisana pozitivno usled protonovanja funkcionalnih grupa. Todorović Ž. N. i saradnici su ispitivali pH_{TNN} komercijalno dostupnog aluminijum–oksida (Merck, Alcan RA45E). XRD analiza materijala je potvrdila da se radi o $\gamma-Al_2O_3$, a pH_{TNN} je određivana u rastvorima KNO_3 različitih koncentracijama (0,001, 0,01 i 0,1 mol L^{-1}) i pri različitim odnosima čvrsto/tečno. Koncentracija indiferentnog elektrolita nije imala uticaja na vrednosti pH_{TNN} , dok je povećanje odnosa čvrsto/tečno sa 0,1 na 2,0 g/25 mL dovelo do povećanja pH_{TNN} sa 6,8 na 8,4 [225]. Pretpostavljeno je da to toga dolazi zbog površinske transformacije u bajerit–gipsit usled hidratacije površinskih funkcionalnih grupa [226]. Nešto niže vrednosti pH_{TNN} , u odnosu na ova istraživanja i komercijalni $\gamma-Al_2O_3$, su dobijene za 3DOM $\gamma-Al_2O_3$ (6,4). Međutim, na osnovu podataka iz literature [227], pronađeno je da je vrednost pH_{TNN} kompozitnog materijala na bazi mešovityh oksida nanometarskih dimenzija (n(Al–Fe–Zr) oksid) iznosila 7, i da je veoma bliska vrednostima 3DOM mešovityh oksida sintetisanih u ovom

radu. pH_{TNN} mešovitih oksida $Al_2O_3-Fe_2O_3$ zavisila je od odnosa Al/Fe i sa povećanjem udela aluminijuma pomera se ka višim vrednostima i to od ~5,9 do 7,7, tj. pri atomskom odnosu Al/Fe = 4,4/70,5 i Al/Fe = 5,2/47,3 vrednost pH_{PZC} je iznosila 7,1 i 7,2 [228].

4.4.8. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3APTES$

Uticaj kontaktnog vremena je prikazan grafički na slici 53 kao zavisnost količine adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenata (q_t) u funkciji vremena kontakta t .

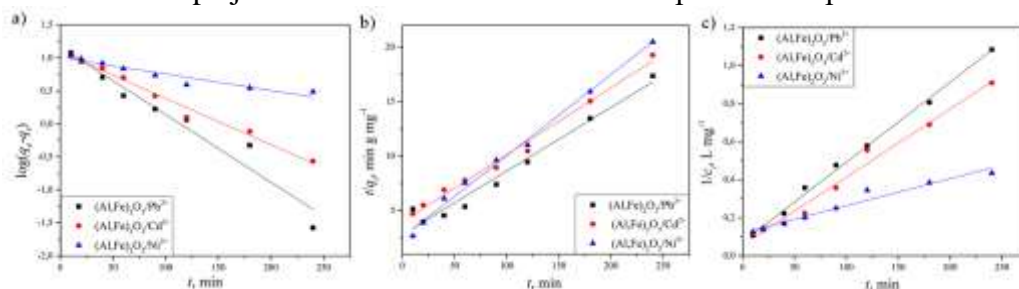


Slika 53. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na a) $(Al,Fe)_2O_3$ i b) $(Al,Fe)_2O_3APTES$ ($c_i = 10\ mg\ L^{-1}$, $m/V = 10\ mg/10mL$, $pH = 6$, $25\ ^\circ C$).

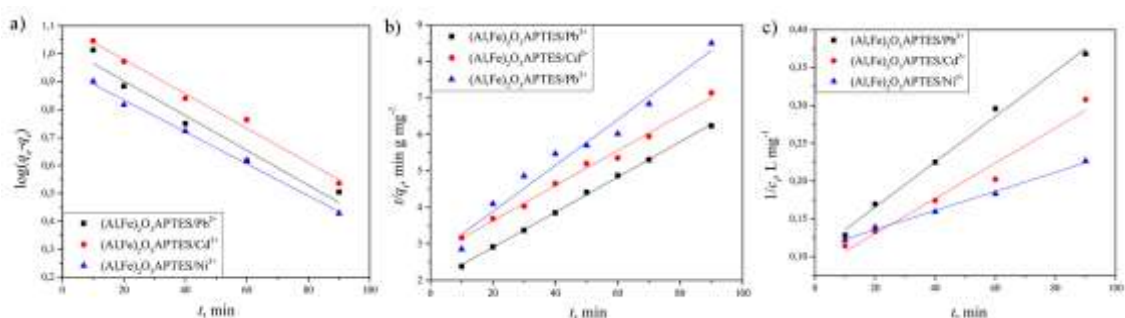
Zavisnosti na slici 53 a pokazuju da se adsorpcija sva tri jona metala na $(Al,Fe)_2O_3$ odvijala u dve faze. U prvoj fazi adsorpcija Pb^{2+} se odvijala veoma brzo, tokom prvih 180 minuta, a u drugoj fazi, do 8 h, adsorpcija se odigravala manjom brzinom, nakon čega je uspostavljeno ravnotežno stanje. Adsorpcija Cd^{2+} i Ni^{2+} (slika 53 a) se u prvoj fazi odvijala nešto sporije u odnosu na Pb^{2+} , tokom prvih 180 minuta, nakon čega je usledila druga faza sporog povećanja adsorpcionog kapaciteta, u kojoj je nakon ~ 10 h dostignuta ravnoteža. Slika 53 b ukazuje da se adsorpcija Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(Al,Fe)_2O_3APTES$ takođe odvijala u dve faze. U prvoj fazi adsorpcija se odvijala brzo, tokom prvih 180 minuta (slika 53 b), nakon ovog vremena, adsorpcija se odigravala manjom brzinom, nakon čega je uspostavljeno ravnotežno stanje. U prvoj fazi adsorpcija je brza jer je broj raspoloživih adsorpcionih mesta najveći na početku, u sledećoj fazi brzina adsorpcije se smanjuje jer je sve manje dostupnih mesta za adsorpciju [147].

4.4.9. Kinetika adsorpcije

Obrada rezultata kinetičkim modelima pseudo–prvog, pseudo–drugog i drugog reda (tabela 2) predstavljena je na slikama 54 i 55, a iz odgovarajućih linearnih zavisnosti su izračunati parametri kinetike adsorpcije. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara prikazane su u tabeli 17.



Slika 54. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(Al,Fe)_2O_3$ sa kinetičkim modelom a) pseudo–prvog, b) pseudo–drugog i c) drugog reda.



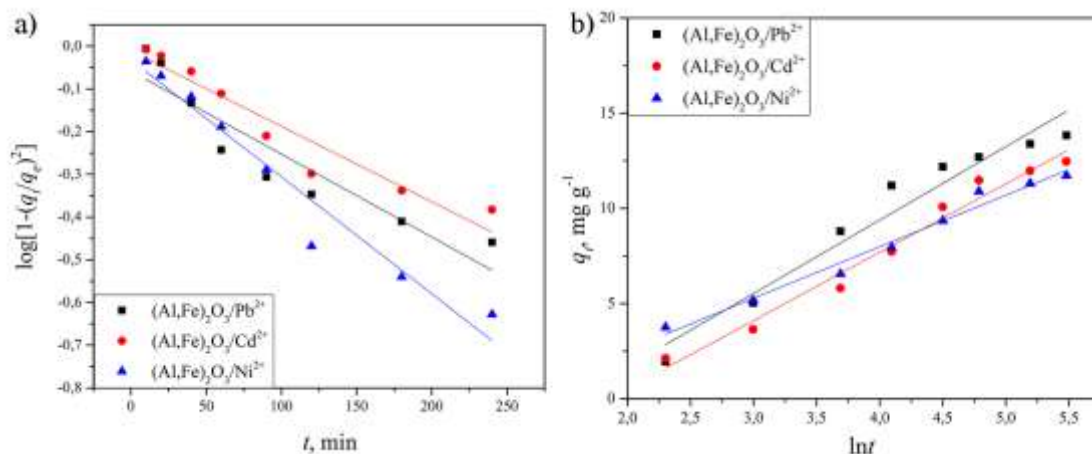
Slika 55. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ sa kinetičkim modelom a) pseudo–prvog, b) pseudo–drugog i c) drugog reda.

Tabela 17. Kinetički parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih rezultata adsorpcije jona na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ ($c_i \sim 10,0 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; $\text{pH} = 6,0$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

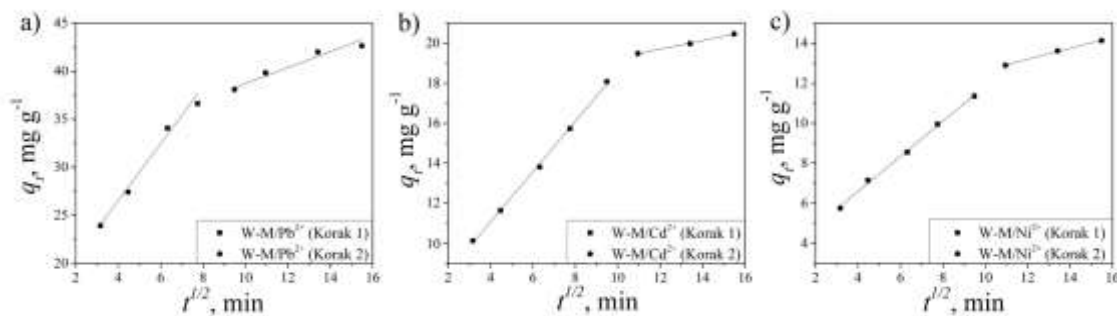
Jon	Parametar	Pseudo–prvi	Pseudo–drugi	Drugi–red
$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$				
Pb^{2+}	q_e	14,650	17,119	17,120
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,023608	0,001226	0,004212
	R^2	0,952	0,967	0,992
Cd^{2+}	q_e	12,137	16,278	16,278
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,016099	0,000948	0,003590
	R^2	0,987	0,990	0,969
Ni^{2+}	q_e	10,062	13,409	13,409
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,005727	0,002165	0,001423
	R^2	0,912	0,994	0,958
$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$				
Pb^{2+}	q_e	28,228	20,730	20,730
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,052662	0,001200	0,020050
	R^2	0,846	0,999	0,911
Cd^{2+}	q_e	13,53603	17,492	17,492
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,017188	0,000716	0,004282
	R^2	0,980	0,983	0,966
Ni^{2+}	q_e	11,905	15,867	15,867
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,030642	0,001510	0,002799
	R^2	0,968	0,967	0,959

Vrednosti R^2 iz table 17 su ukazale da se kinetički model drugog–reda najbolje slagao sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju Pb^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, dok se model pseudo–drugog reda najbolje slagao sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$. Takođe, vrednosti R^2 , su ukazale da je kinetički model pseudo–drugog reda najbolje opisao brzinu adsorpcije svih ispitivanih jona na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, za odgovarajuće uslove pod kojima su eksperimenti izvođeni. Vezivanje čestica adsorbata za adsorbent u sistemu tečno/čvrsto se prema modelu pseudo–drugog reda odvija pod pretpostavkom da dolazi do formiranja hemijskih veza. Hemijske veze, u slučaju ispitivanog materijala, bi mogle da se ostvare između atoma azota iz površinskih amino grupa koji poseduju slobodan elektronski par i jona metala koji se nalaze u rastvoru. Stoga površinske amino grupe $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ materijala mogu ostvariti interakcije sa jonima metala preko slobodnih elektronskih parova na azotu putem površinskog kompleksiranja tj. hemijske adsorpcije. Hemijska adsorpcija se odvija pod pretpostavkom da je adsorpcioni kapacitet jednak broju zauzetih površinskih aktivnih mesta, a pokretačka sila adsorpcije će zavisiti od broja dostupnih površinskih aktivnih centara.

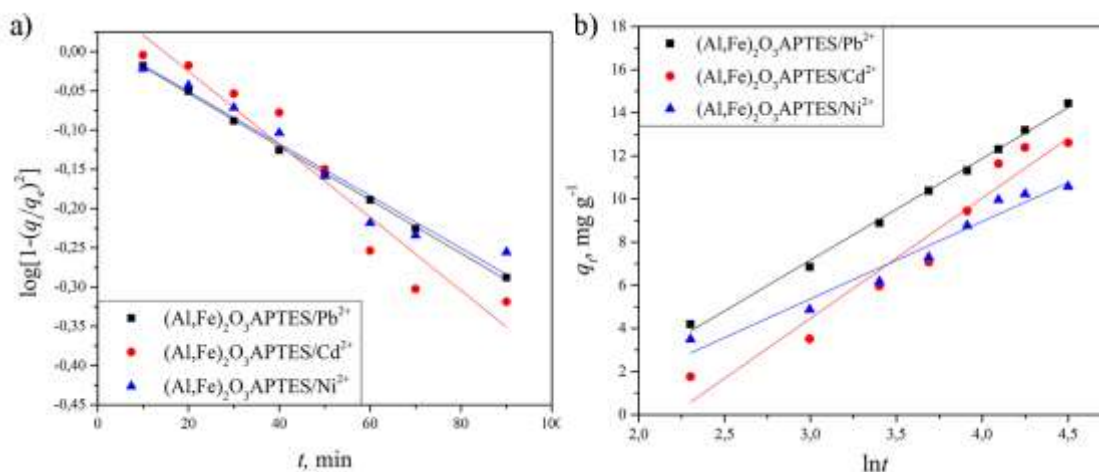
Dijagrami odgovarajućih zavisnosti za difuzione kinetičke modele su prikazani na slikama 56 – 59 za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, a iz linearnih zavisnosti su izračunati parametri modela (tabela 18).



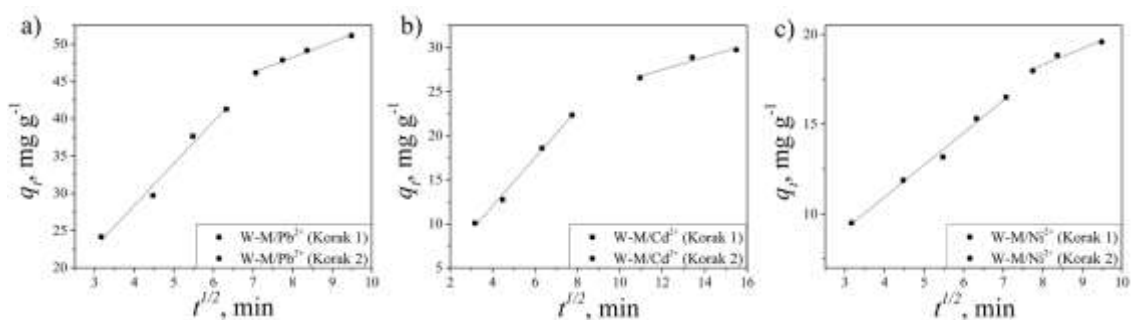
Slika 56. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ sa a) D–W i b) Elovičevim modelom.



Slika 57. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ sa W–M modelom.



Slika 58. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ sa a) D–W i b) Elovičevim modelom.



Slika 59. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na $(Al,Fe)_2O_3$ APTES sa W–M modelom.

Tabela 18. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih obradom eksperimentalnih rezultata adsorpcije na $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3$ APTES primenom difuzionih kinetičkih modela ($c_i = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; $pH = 6,0$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

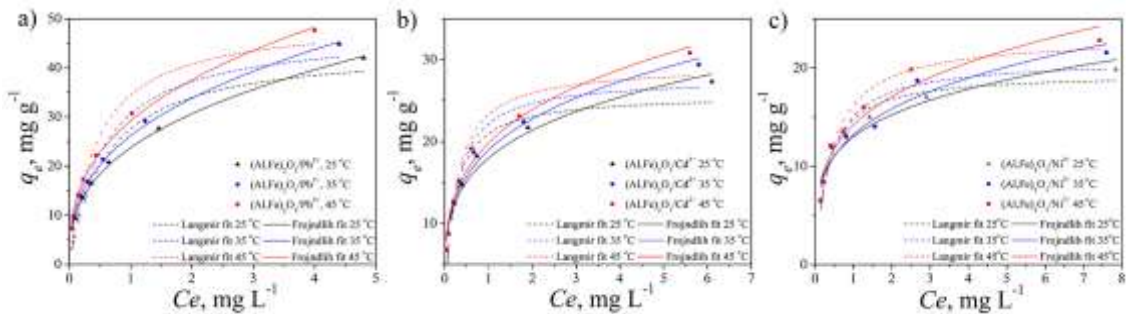
Kinetički model	Parametar	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
$(Al,Fe)_2O_3$				
D–W	$k_{DW}, \text{ min}^{-1}$	0,00447	0,00407	0,00630
	R^2	0,870	0,924	0,952
Elovič	α	-6,042	-6,662	-2,842
	β	3,85622	3,58925	2,70652
	R^2	0,951	0,975	0,979
W–M (Korak 1)	$k_1, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	2,01825	1,21560	0,87713
	$C_1, \text{ mg g}^{-1}$	-4,205	-1,958	1,080
	R^2	0,995	0,998	0,997
W–M (Korak 2)	$k_2, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	0,27348	0,215	0,18318
	$C_2, \text{ mg g}^{-1}$	9,648	9,107	8,875
	R^2	0,990	0,997	0,998
$(Al,Fe)_2O_3$APTES				
D–W	$k_{DW}, \text{ min}^{-1}$	0,00782	0,00351	0,00766
	R^2	0,999	0,925	0,953
Elovič	α	-6,980	-7,411	-5,408
	β	4,71592	3,74330	3,59214
	R^2	0,996	0,976	0,960
W–M (Korak 1)	$k_1, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	2,02802	1,18995	1,32429
	$C_1, \text{ mg g}^{-1}$	-2,214	-1,870	-0,894
	R^2	1,000	0,994	0,987
W–M (Korak 2)	$k_2, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	1,30009	0,21820	0,34687
	$C_2, \text{ mg g}^{-1}$	2,189	9,312	7,302
	R^2	0,996	0,934	0,991

Kinetički parametri iz tabele 18 ukazuju da D–W model nije pogodan za opisivanje kinetike adsorpcije jona metala na $(Al,Fe)_2O_3$, jer R^2 ima nisku vrednost. D–W model je pogodan za opisivanje kinetike adsorpcije Pb^{2+} na $(Al,Fe)_2O_3$ APTES, jer za razliku od Cd^{2+} i Ni^{2+} R^2 ima visoku vrednost, pa u slučaju ovog jona stupanj intračestične difuzije bi bio najsporiji stupanj. Analizom rezultata primenom Elovičevog modela dobijeni su nešto viši korelacioni koeficijenti. W–M model je imao najviše vrednosti korelacionih koeficijenata za oba materijala i sve jone. Dijagrami zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ (slike 57 i 59) su multiliniarni, pa brzina adsorpcije nije određena samo intračestičnom difuzijom, već i difuzija kroz film utiče na brzinu adsorpcije. Vrednosti konstante C_2 za oba materijala i sve ispitivanje jone su bile veće od konstanti C_1 , $C_2 > C_1$. [229]. Slične rezultate su dobili Draž A. i saradnici [126] ispitujući brzinu adsorpcije istih jona na

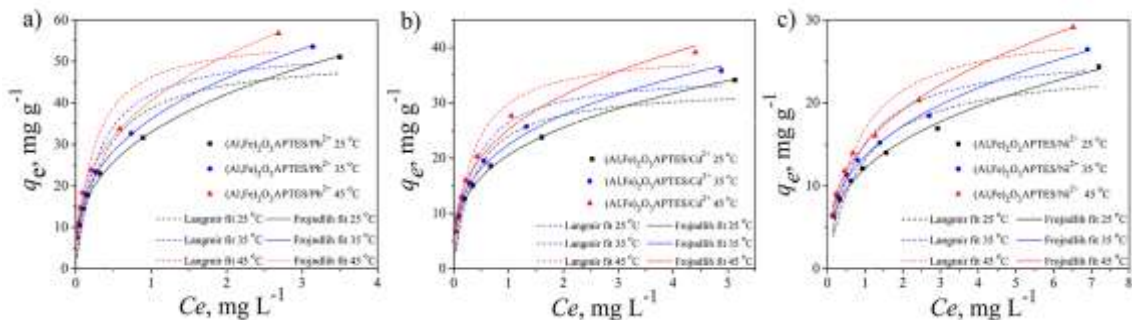
nemodifikovanom 3DOM γ - Al_2O_3 materijalu pri $c_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V=10 \text{ mg}/10 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 6$. Pokazano je da se adsorpcija odvijala u više stupnjeva ukazujući da je proces adsorpcije kontrolisan i spoljašnjom i intračestičnom difuzijom.

4.4.10. Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama

Rezultati određivanja adsorpcionih izoterma na 25, 35 i 45 °C i obrada dobijenih eksperimentalnih podataka Langmirovim i Frojndlihovim nelinearnim adsorpcionim modelima (tabela 3) u cilju određivanja maksimalnih adsorpcionih kapaciteta $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, prikazani su na slikama 60 i 61. Parametri adsorpcije dobijeni na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme prikazani su u tabeli 19.



Slika 60. Adsorpcione izoterme i obrada rezultata primenom Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme za a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ pri $\text{pH}_i = 6,0$.



Slika 61. Adsorpcione izoterme i obrada rezultata primenom Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme za a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ pri $\text{pH}_i = 6,0$.

Tabela 19. Parametri adsorpcije jona na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1-10 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; $\text{pHi} = 6,0$).

Model	Parametar	Pb²⁺			Cd²⁺			Ni²⁺		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
(Al,Fe)₂O₃										
Langmirova izoterma	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	44,21	47,44	49,91	25,69	27,76	29,27	19,48	20,90	23,15
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	1,660	1,811	2,224	3,674	3,953	4,394	2,341	2,589	3,154
	R^2	0,927	0,929	0,933	0,902	0,901	0,908	0,973	0,903	0,970
Frojndliхова izoterma	K_F	23,73	26,16	29,22	17,982	18,954	19,822	12,999	13,223	14,197
	n^{-1}	0,369	0,370	0,362	0,249	0,263	0,269	0,228	0,260	0,267
	R^2	0,998	0,997	0,995	0,977	0,982	0,980	0,917	0,939	0,932
(Al,Fe)₂O₃APTES										
Langmirova izoterma	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	51,66	53,92	56,71	32,96	35,43	39,50	24,64	26,46	29,65
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	2,978	3,532	4,381	2,686	2,944	3,114	1,143	1,331	1,319
	R^2	0,913	0,909	0,89	0,880	0,921	0,946	0,878	0,894	0,908
Frojndliхова izoterma	K_F	32,94	36,13	40,5	20,575	22,455	25,186	12,099	13,581	15,018
	n^{-1}	0,354	0,349	0,34	0,313	0,309	0,317	0,348	0,342	0,353
	R^2	0,997	0,998	0,998	0,998	0,990	0,981	0,996	0,994	0,994

Složenu poroznu strukturu $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ čine međusobno povezane makro i mezo pore, što doprinosi dostupnosti površinskih funkcionalnih grupa i niskoj difuzionoj otpornosti transportu adsorbata [230]. Pored hidroksilnih funkcionalnih grupa koje potiču od oksida metala uvedene su i dodatne amino grupe koje mogu interagovati sa katjonima, što rezultira njihovim uklanjanjem iz vodene sredine. Kao posledica funkcionalizacije površine aminosilanom, adsorpcioni kapaciteti $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, su bili veći u poređenju sa $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ (tabela 19). Takođe, površinska modifikacija aminosilanom je uzrokovala smanjenje specifične površine ($(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$) u odnosu na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ (6,57 i 104,57 mg g^{-1} , redom), što znači da specifična površina nije glavni faktor povećanja kapaciteta adsorpcije $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, već je on posledica funkcionalnosti površine. Tabela 19 ukazuje na dobro slaganje rezultata adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ sa Frojndlihovom izotermom, što znači da je adsorpcija bila višeslojna i da je priroda površine materijala bila heterogena. Adsorpciju Ni^{2+} na 25 i 45 °C je bolje opisao Langmirov model, dok je na 35°C bio bolji Frojndlihov model. Langmirov adsorpcioni model je najbolje opisao dobijene eksperimentalne rezultate adsorpcije sa najvišim koeficijentom korelacije, što ukazuje da je adsorpcija Ni^{2+} monoslojna na 25 i 45 °C. Slično kao kod $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ materijala (tabela 19), i u slučaju materijala površinski modifikiranog APTES–om dobijeno je dobro slaganje rezultata adsorpcije svih jona sa Frojndlihovom izotermom, što znači da je adsorpcija bila višeslojna i da je priroda površine materijala bila heterogena. Recipročna vrednost Frojndlihove konstante (n^{-1}), koja se odnosi na heterogenost površine, je za adsorpciju svih katjona bila manja od 1 što ukazuje na povoljan proces adsorpcije, odnosno, vrednosti su varirale između $0,1 < n^{-1} < 1$, što može ukazivati na hemisorpciju. Takođe, vrednosti Frojndliovih konstanti (K_F i n^{-1}) su se sa povećanjem temperature povećavale, što ukazuje da je priroda procesa adsorpcije endotermna kao i to da je adsorpcija povoljnija na višim temperaturama. Sa povećanjem temperature uočen je i trend povećanja vrednosti Langmirovih konstanti (K_L), što je takođe ukazivalo na endoterman proces. Rezultati su takođe pokazali da se adsorpcija povećava sa povećanjem temperature, što ukazuje da je proces adsorpcije verovatnije hemijska adsorpcija nego fizička. Takođe je uočeno da se maksimalni adsorpcioni kapaciteti (q_m) izračunati iz Lengmirovog modela, za oba materijala i sve ispitivane jone, povećavaju sa porastom temperature. Poređenjem q_m vrednosti primećeno je da se one za oba materijala smanjuju u sedećem nizu $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Veći adsorpcioni kapacitet za jone Pb^{2+} se može pripisati i njegovom većem jonskom radijusu u odnosu na druga dva jona. 3DOM $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ ima bolji potencijal za adsorpciju jona metala u odnosu na 3DOM $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zbog veće specifične površine i većeg broja raspoloživih adsorpcionih mesta [126], [128]. Modifikacija Al_2O_3 huminskom kiselinom ekstrahovanom iz ljuske oraha je rezultovala nižim adsorpcionim kapacitetom Cd^{2+} i Ni^{2+} [129] u odnosu na rezultate dobijene za 3DOM $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ sintetisan u ovom radu.

4.4.11. Termodinamika procesa adsorpcije

Vrednosti ΔG^\ominus , ΔH^\ominus i ΔS^\ominus , izračunate korišćenjem jednačina (12) – (14), predstavljene u tabeli 20 su ukazale da je proces adsorpcije spontan i endoterman. Zbog endoternog karaktera adsorpcije jona na oba materijala, dobijaju se veći adsorpcioni kapaciteti na višim temperaturama (tabela 19) [126]. Standardne promene Gibsove energije (ΔG^\ominus), prikazane u tabeli 20, su za oba materijala na sve tri temperature imale negativnu vrednost što ukazuje na spontanu prirodu procesa adsorpcije [231]. Apsolutna vrednost ΔG^\ominus se povećavala sa povišenjem temperature pa je i afinitet ispitivanih materijala prema adsorbatu bio veći na višim temperaturama. ΔH^\ominus vrednosti, izračunate u ovim istraživanjima, su bile pozitivne i nisu prelazile vrednost 11,71 za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i 15,19 za $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, ukazujući na fizisorpciju. Pozitivna vrednost ΔH^\ominus ukazuje da je adsorpcija endotermna. Endotermni adsorpcioni proces iziskuje utrošak energije koji može nastati kao rezultat razlike između energije utrošene na dehidraciju jona $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i energije oslobođene formiranjem kompleksa između M^{2+} i hidroksilnih i/ili amino grupa [184], [231], [232]. Pozitivne vrednosti ΔS^\ominus (tabela 20) su ukazale na povećanje neuređenosti na granici dve faze ukazujući da adsorbati imaju afinitet prema ispitivanim adsorbentima [233]. Među ispitivanim jonima, Pb^{2+} ima

najveći jonski radijus pa je i vrednost ΔS^\ominus očekivano najviša.

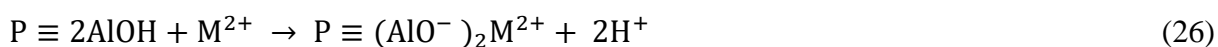
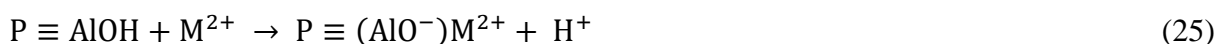
Tabela 20. Izračunate vrednosti standardne Gibsove energije, entalpije i entropije adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} jona na $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3$ APTES.

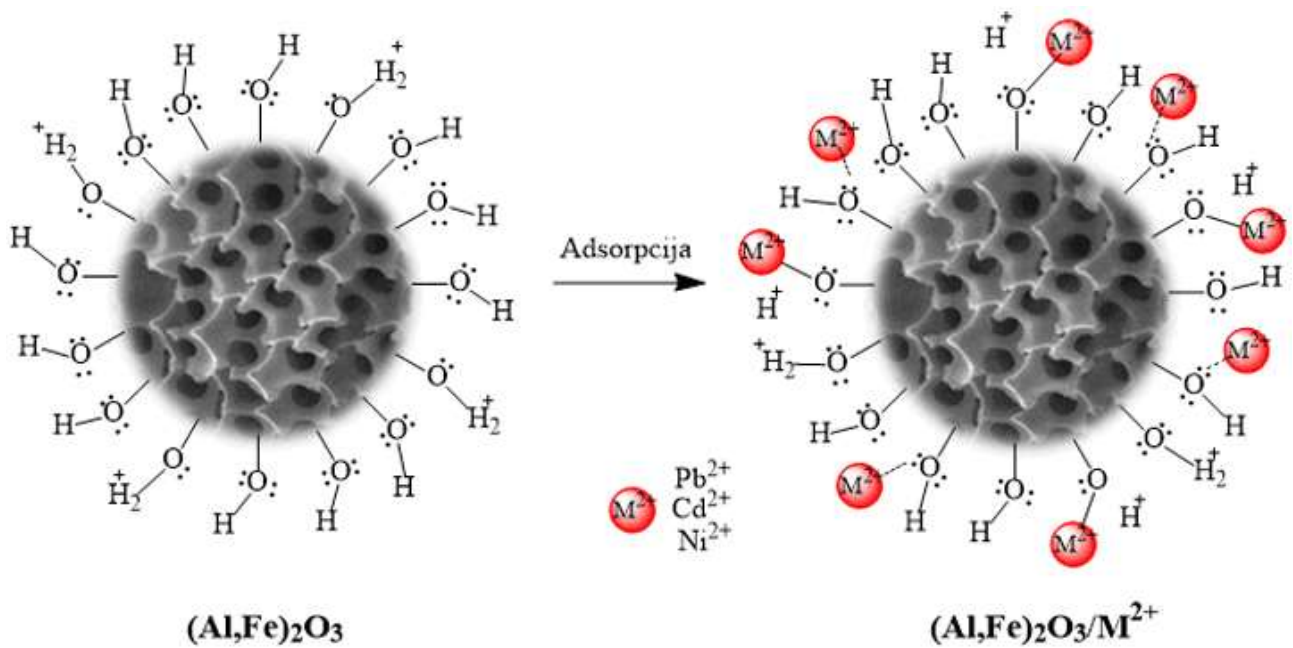
Adsorbent	Jon	ΔG^\ominus , kJ mol ⁻¹			ΔH^\ominus , kJ mol ⁻¹	ΔS^\ominus , kJ mol ⁻¹	R^2
		25 °C	35 °C	45 °C			
$(Al,Fe)_2O_3$	Pb^{2+}	-41,56	-43,17	-45,12	11,46	177,65	0,939
	Cd^{2+}	-42,01	-43,61	-45,30	7,04	164,47	0,984
	Ni^{2+}	-39,28	-40,86	-42,71	11,71	170,88	0,959
$(Al,Fe)_2O_3$ APTES	Pb^{2+}	-43,01	-44,89	-46,91	15,19	195,1	0,993
	Cd^{2+}	-41,23	-42,85	-44,39	5,85	157,97	0,986
	Ni^{2+}	-37,50	-39,15	-40,54	7,75	151,92	0,916

4.4.12. Mehanizam adsorpcije

Adsorpcija jona metala na $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3$ APTES se može smatrati složenim procesom koji se odvija različitim mehanizmima interakcija rezultujući vezivanje jona za površinu materijala. Dakle, mehanizam adsorpcije jona metala se u slučaju oba materijala može odvijati mehanizmima fizičke adsorpcije (elektrostatičke interakcije, Van der Valsove interakcije, itd.), ali i mehanizmima hemijske adsorpcije (kompleksiranje, taloženje, itd.). Analiza vrsta veza koje se ostvaruju na osnovu rezultata dobijenih ovim istraživanjima u odnosu na literaturne podatke [234] [184] [231] [235] može biti od pomoći pri određivanju najverovatnijeg mehanizma adsorpcije. Proces adsorpcije i mehanizmi vezivanja katjona na površini materijala zavise od naelektrisanja površine i broja površinskih funkcionalnih grupa. Vrednosti pH_{TNN} materijala $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3$ APTES su bile više od početne pH vrednosti na kojoj je ispitivana adsorpcija, što ukazuje da bi površina materijala mogla biti pozitivno naelektrisana i da je moglo doći do odbijanja između katjona iz rastvora i pozitivnog naelektrisanja na površini materijala. Odabir $pH_i < pH_{TNN}$ za ispitivanje kinetike i adsorpcije katjona je bio iz razloga da se izbegne oblast taloženja hidroksida metala [147].

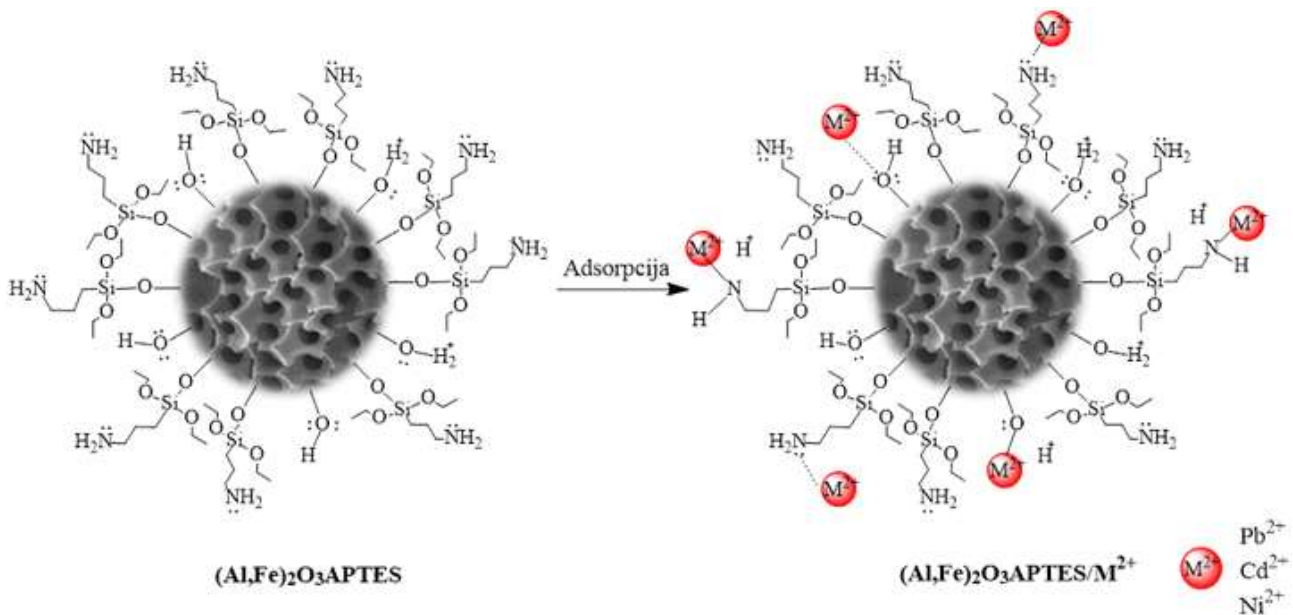
Imajući u vidu rezultate kinetike i adsorpcije (tabele 17 i 19), kao i literaturne podatke [184], [231], [232], [236] može se pretpostaviti da je adsorpcija na $(Al,Fe)_2O_3$ hemijske prirode, i da je mogući mehanizam uklanjanja uspostavljanje koordinacione veze između M^{2+} iz rastvora i slobodnih elektronskih parova koji se nalaze na površinskim OH- funkcionalnim grupama $(Al,Fe)_2O_3$, kako je prikazano na slici 62. Drugi mogući mehanizam adsorpcije M^{2+} na $(Al,Fe)_2O_3$ je specifična adsorpcija formiranjem hemijskih veza između jona metala (koji predstavlja Luisovu kiselinu) i elektron-donorskog atoma kiseonika iz površinske funkcionalne grupe (Luisova baza). Pre adsorpcije, početne pH vrednosti rastvora su podešene na pH_i 6,0, a nakon uspostavljanja ravnoteže sistema primećeno je blago smanjenje finalne pH vrednosti u opsegu između 0,1 i 0,3 jedinica, što je zavisilo od količine korišćenog adsorbenta i koncentracije adsorbenta [234]. Dakle, specifičnom interakcijom adsorbata sa OH- funkcionalnim grupama adsorbenta dolazi do oslobađanja H^+ jona, odnosno do sniženja pH vrednosti koje uzrokuje rastvaranje mineralne faze koje je praćeno formiranjem nove stabilnije faze sa jonima metala iz rastvora. Formiranje kompleksa na površini materijala (P) se može predstaviti sledećim jednačinama (25) i (26) [237]:





Slika 62. Mehanizam adsorpcije M^{2+} jona na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$.

U slučaju $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ -a, kao i kod $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, može se pretpostaviti da su najveći doprinos u ukupnom mehanizmu adsorpcije imale specifične interakcije i uspostavljanje koordinacione veze, kao što je prikazano na slici 63. Površinske hidroksilne i amino funkcionalne grupe predstavljaju aktivna mesta za vezivanje adsorbata.



Slika 63. Mehanizam adsorpcije M^{2+} jona na $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$.

Pretpostavljeni mehanizam adsorpcije je formiranje površinskih kompleksa kod kojih su površinske funkcionalne grupe amfoternog karaktera i mogu da reaguju sa elektron deficitarnim katjonima formirajući na taj način komplekse. Pretpostavlja se da veza nastaje između liganda donora elektronskog para i akceptora elektronskog para tj. centralnog jona metala, i da nastaje kompleks unutrašnje sfere (jednačine 25 i 26). Elektronski par za formiranje kovalentne veze u ovom slučaju potiče od atoma kiseonika iz hidroksilne grupe i/ili atoma azota iz amino grupe. XPS analiza mešovitih oksida $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, korišćenih za adsorpciju Sr^{2+} , je pokazala moguće formiranje kompleksa spoljašnjih sfera između adsorbata i adsorbenta zahvaljujući hidroksilnim funkcionalnim grupama ($\equiv\text{SOHSr}^{2+}$) [228].

4.5. Poređenje adsorpcije sa literaturnim podacima sličnih adsorbenata

Poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ i uslova adsorpcije sa sličnim materijalima je bilo teško zbog nedovoljnog broja radova u kojima je kao adsorbent korišćen 3DOM aluminijum–oksid strukturno modifikovan gvožđe(III)–oksidom, a zatim i površinski aminosilanom. Poređenje adsorpcionih svojstava $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ sa aluminijum–oksidom, modifikovanim aluminijum–oksidom i različitim amino modifikovanim materijalima su sumirani i prikazani u tabeli 21.

Tabela 21. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti i uslovi adsorpcije $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ i sličnih materijala za adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} .

Adsorbent	Jon	Uslovi adsorpcije	q_{max} , mg g^{-1}	Ref.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pb^{2+}	10–200 mg L^{-1} ; 0,5g/100mL; pHi 7,0; 25 °C	65,67	[128]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pb^{2+}	20–150 mg L^{-1} ; 50 mL; pHi 5,0; 25 °C	47,08	[18]
	Cd^{2+}		17,22	
Al_2O_3 /ljuska oraha	Cd^{2+}	50 mg L^{-1} ; 0,025g/25mL; pHi 7,0; 25 °C	9,30	[129]
	Ni^{2+}		6,80	
Al_2O_3 /huminska kiselina	Cd^{2+}	50,0 mg L^{-1} ; 0,025g/25mL; pHi 7,0; 25 °C	13,90	[129]
	Ni^{2+}		21,00	
$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$	Pb^{2+}	10,0 mg L^{-1} ; 1–10mg/10mL; pHi 6,0; 45 °C	53,35	Ovaj rad
	Cd^{2+}		29,27	
	Ni^{2+}		23,15	
APAN nanovlakna	Pb^{2+}	40–1000 mg L^{-1} ; 0,1g/20mL; pHi 4,0; 30 °C	60,6	[238]
Otpadni materijali iz industrije obuće	Cd^{2+}	305,0 mg L^{-1} ; 1,3 g; pHi 4,9	180,22	[239]
PU/guma/PVC/EVA				
Otpadni materijali iz industrije obuće	Cd^{2+}	402,0 mg L^{-1} ; 1,3 g; pHi 5,0	396,3	[239]
EVA/formaldehid				
PEG–MWCNT	Pb^{2+}	0,1–10,0 mg L^{-1} ; 10 mg/100mL; pHi 8,0; 25 °C	77,6	[236]
	Cd^{2+}	0,1–10,0 mg L^{-1} ; 10 mg/100mL; pHi 6,0; 25 °C	47,5	
e–MWCNT	Cd^{2+}	0,1–5,0 mg L^{-1} ; 1 mg/10mL; pHi 8,0; 45 °C	25,70	[240]
d–MWCNT	Pb^{2+}	5,0–200,0 mg L^{-1} ; 1 mg/10mL; pHi 6,2; 45 °C	58,26	[241]
	Cd^{2+}	5,0–100,0 mg L^{-1} ; 1 mg/10mL; pHi 6,2; 45 °C	31,45	
$(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{PATES}$	Pb^{2+}	10,0 mg L^{-1} ; 1–10mg/10mL; pHi 6,0; 45 °C	56,71	Ovaj rad
	Cd^{2+}		39,50	
	Ni^{2+}		29,65	

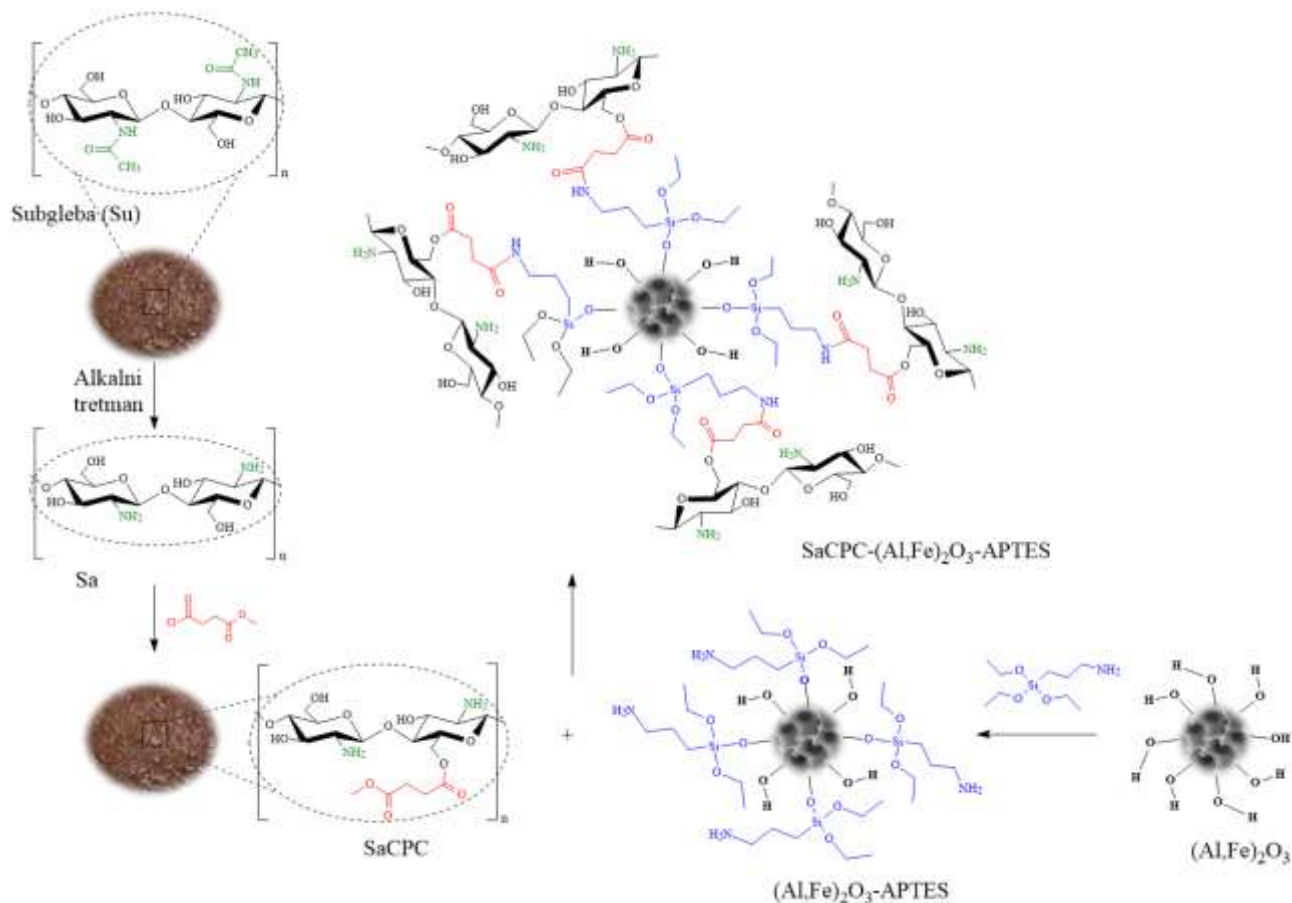
Specifična površina kalcinisanog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [128], je iznosila 243 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pa je ostvaren visok kapacitet adsorpcije ($65,67 \text{ mg g}^{-1}$) za Pb^{2+} jone [242]. Tabesh S. i saradnici [18] su modifikovanom sol–gel metodom sintetisali nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ čiji su adsorpcioni kapaciteti iznosili 47,08 i 17,22 mg g^{-1} za Pb^{2+} i Cd^{2+} , redom. Modifikacijom naočestičnog Al_2O_3 huminskom kiselinom (Al_2O_3 /huminska kiselina) i ekstraktom iz ljuske oraha (Al_2O_3 /ljuska oraha), su dobijeni kompozitni materijali sa niskim adsorpcionim kapacitetima koji su za Cd^{2+} iznosili 9,30 and 13,90 mg g^{-1} , dok su za Ni^{2+} imali vrednosti 6,80 i 21,00 mg g^{-1} [129]. Rezultati iz tabele 21 su pokazali da su za adsorpciju metala na amino modifikovanim poliakrilonitrilnim nanovlaknima (APAN) [238], kao i na dve vrste otpadnih materijala na bazi poliuretana, gume, polivinilhlorida i etilen–vinil acetata (PU/guma/PVC/EVA) i EVA/formaldehid [239] korišćene visoke početne koncentracije jona metala. Adsorbenti na bazi višezidnih ugljeničnih nanocevi modifikovani polietilen glikolom (PEG–MWCNT) [236], etilendiaminom (e–MWCNT) [243] i dietilentriaminom (d–MWCNT) [244] su pokazali dobra adsorpciona svojstva, ali sa druge strane njihova primena u realnim sistemima se dovodi u pitanje zbog nanodimenzija. Uporedna analiza i poređenje $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i

(Al,Fe)₂O₃APTES materijala sa drugim sličnim materijalima (tabela 21), ukazuje na njihova dobra adsorpciona svojstva za uklanjanje jona metala, jasno ukazujući da dopiranje aluminijum–oksida gvožđe(III)–oksidom i uvođenje dodatnih amino grupa doprinosi poboljšanju adsorpcionih kapaciteta. Kada se uporedi sa drugim adsorbentima za ove jone, (Al,Fe)₂O₃ i (Al,Fe)₂O₃APTES imaju potencijal za praktičnu primenu.

4.6. Analiza materijala na bazi Sa, aluminijum–oksida dopiranog gvožđe(III)–oksidom i površinski modifikovanog APTES–om

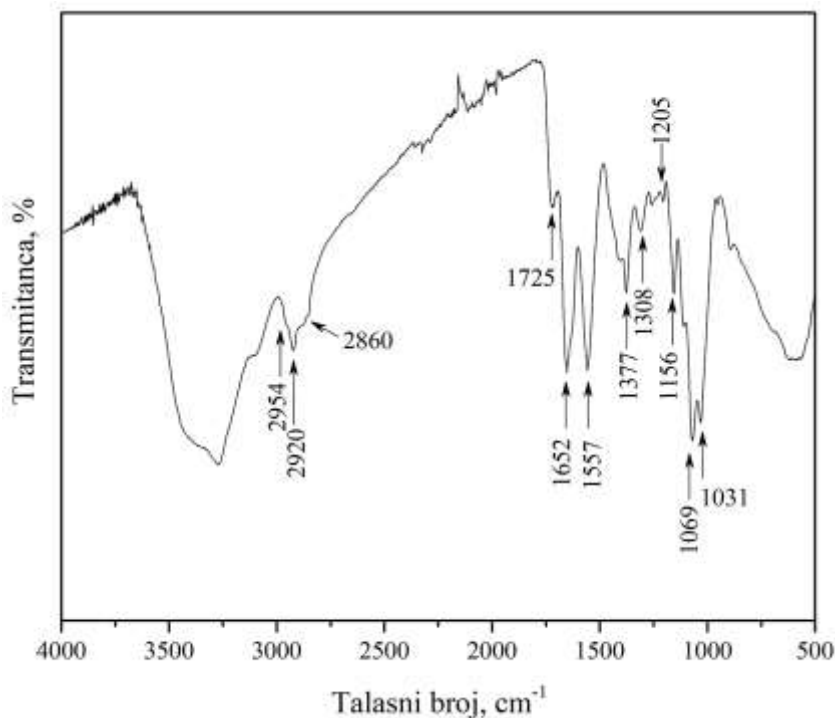
4.6.1. Strukturna karakterizacija FTIR spektroskopijom

Prethodno sintetisani materijal ((Al,Fe)₂O₃APTES)) je povezan sa Sa materijalom preko 3–(karbometoksi)propionil hlorida (CPC). Povezivanje je ostvareno preko elektron–donorskih atoma kiseonika iz hidrosilnih grupa koje potiču od polisaharida prisutnih u Sa za koje se vezuju CPC molekuli zahvaljujući kojima je moguće ostvariti kovalentno vezivanje sa amino grupama prisutnim u molekulu APTES–a, što je šematski prikazano na slici 64.



Površina SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES materijala analizirana je primenom FTIR tehnike, a dobijeni spektar prikazan je na slici 65. Nestanak nekih i pojava novih traka, kao i promena intenziteta traka u FTIR spektru SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES u poređenju sa FTIR spektrom Sa uzorka (slika 11), jasno ukazuju na uspešnu modifikaciju. Takođe, primećeno je i blago pomeranje spektra ka višim vrednostima talasnih brojeva, što je najverovatnije posledica ATR korekcije spektra uzorka SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES u odnosu na Sa za koji nije rađena korekcija. Na FTIR spektru SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES–a, kao i kod Sa uočavaju se široke trake visokog intenziteta između 3150 i 3500 cm⁻¹ nastalih usled vibracija istežanja O–H i N–H koje potiču iz oba materijala.

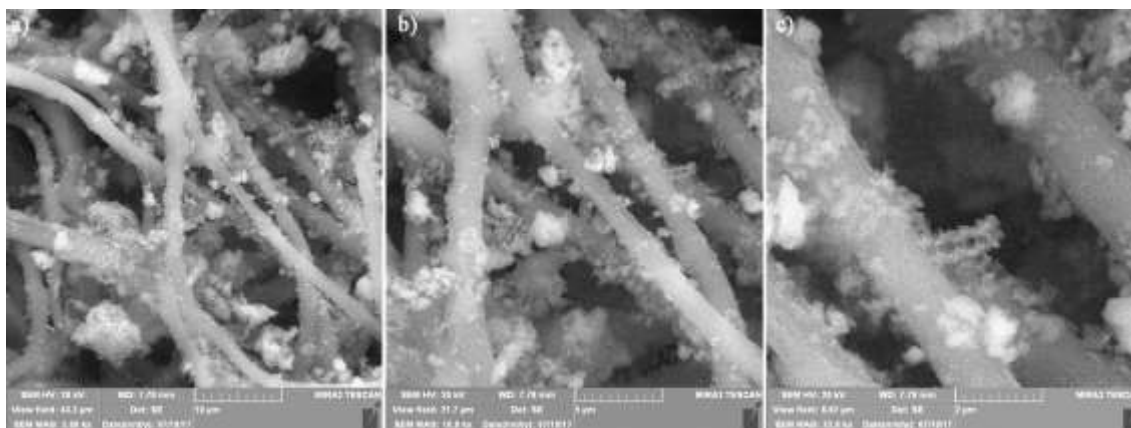
Nakon modifikacije Sa pomoću SPC uočava se novi pik na $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ koji potiče od vibracija istezanja C=O veze estra karbonilne grupe i na 1205 cm^{-1} koji odgovara vibraciji -C-O-C- veze estra [245]. Oblasti između 2800 i 3000 cm^{-1} je oblast u kojoj se javljaju C-H vibracije istezanja koje potiču od CH_2 i CH_3 grupa molekula APTES-a, dok traka na $\sim 2860 \text{ cm}^{-1}$ u ovoj oblasti odgovara vibracijama istezanja metoksi grupe ($-\text{OCH}_3$) iz CPC [246]. Vibracije istezanja Al-O kao i u slučaju $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ slika 46, javljaju se u opsegu talasnih brojeva $500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ [219].



Slika 65. FTIR spektar uzoraka SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES.

4.6.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM

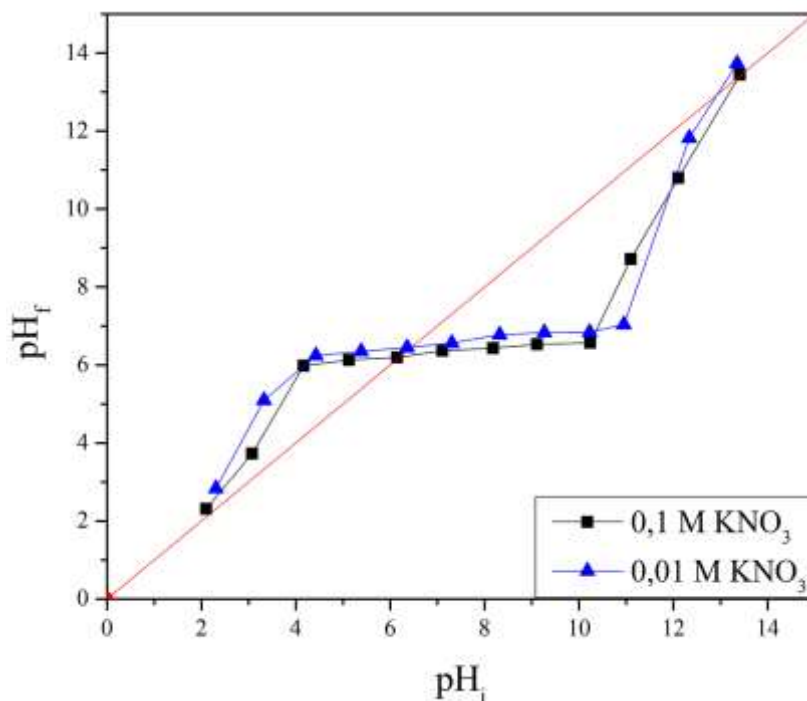
Morfologija SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES uzorka je prikazana na slici 66 na kojoj se uočava da su hife nakon modifikacije ostale razgranate i zamršene, nasumično raspoređene i orijentisane, sa jasno uočljivom glatkom nitastom strukturom. Nanošenjm (Al,Fe)₂O₃APTES-a formiraju se agregati čestica različitih veličina nehomogeno raspoređeni/dispergovani na površini Sa, što je rezultiralo hrapavom površinom i poroznom strukturom.



Slika 66. SEM mikrografije SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES pri različitim uvećanjima.

4.6.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN})

Vrednost pH_{TNN} za SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES određene su korišćenjem rastvora KNO₃ koncentracija 0,1 i 0,01 M. Iz dijagrama zavisnosti $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ određena je vrednost pH_{TNN} koja je iznosila $6,3 \pm 0,1$ (slika 67). pH vrednosti platoa su na približno istoj vrednosti za obe koncentracije elektrolita, što ukazuje na indiferentnost elektrolita, odnosno odsustvo specifične adsorpcije jona elektrolita na površini materijala.

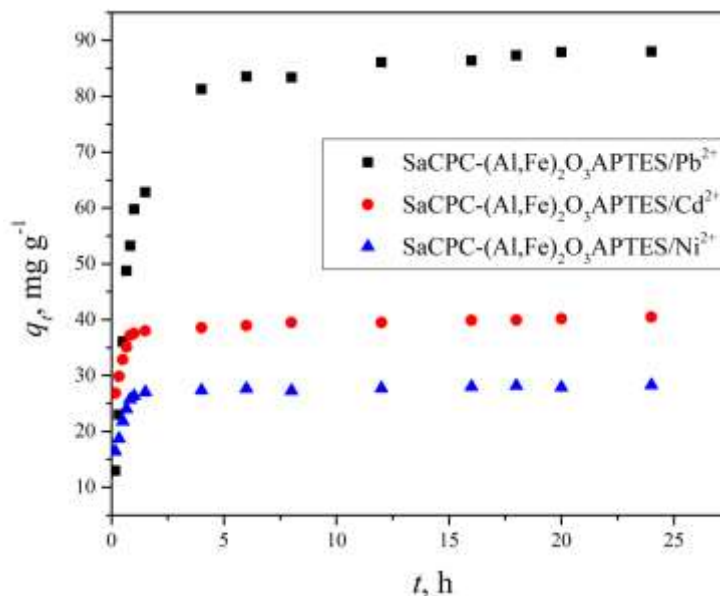


Slika 67. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES.

Vrednosti tačke nultog naelektrisanja Sa i (Al,Fe)₂O₃APTES su iznosile 6,1 i 6,7, redom (slike 14 i 54). Više vrednosti pH_{TNN} (Al,Fe)₂O₃APTES i SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES u odnosu na Sa su verovatno posledica uvođenja dodatnih amino grupa koje su baznog karaktera zahvaljujući kojima se i pH_{TNN} pomera ka višim vrednostima.

4.6.4. Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SaCPC-(Al,Fe) $_2$ O $_3$ APTES

Uticaj kontaktnog vremena je prikazan grafički na slici 68 kao zavisnost količine adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenata (q_t) u funkciji vremena kontakta t .

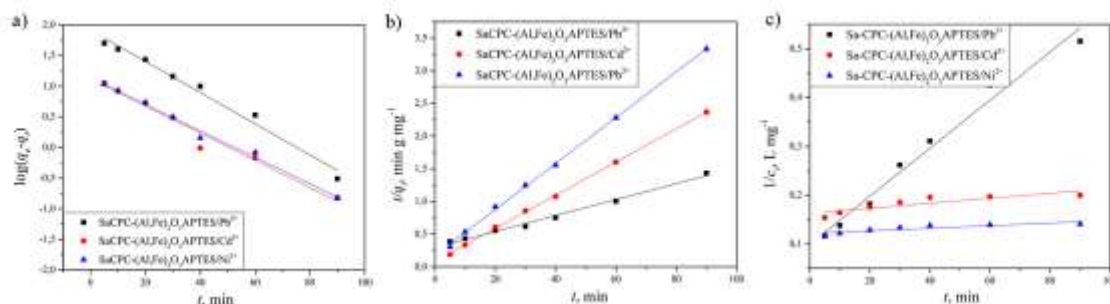


Slika 68. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SaCPC-(Al,Fe) $_2$ O $_3$ APTES ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 10 \text{ mg}/10\text{mL}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Zavisnosti na slici pokazuju da se adsorpcija sva tri jona metala odvijala u dve faze. U prvoj fazi adsorpcija se odvijala brzo, tokom prvih 180 minuta (slika 68), nakon ovog vremena, adsorpcija se odigravala manjom brzinom, nakon čega je uspostavljeno ravnotežno stanje. U prvoj fazi adsorpcija je brza jer je broj raspoloživih adsorpcionih mesta najveći na početku, u sledećoj fazi brzina adsorpcije se smanjuje jer je sve manje dostupnih mesta za adsorpciju.

4.6.5. Kinetika adsorpcije

Obrada rezultata kinetičkim modelima pseudo-prvog, pseudo-drugog i drugog reda (tabela 2) predstavljena je na slici 69, a iz odgovarajućih linearnih zavisnosti su izračunati parametri kinetike adsorpcije. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara prikazane su u tabeli 22.



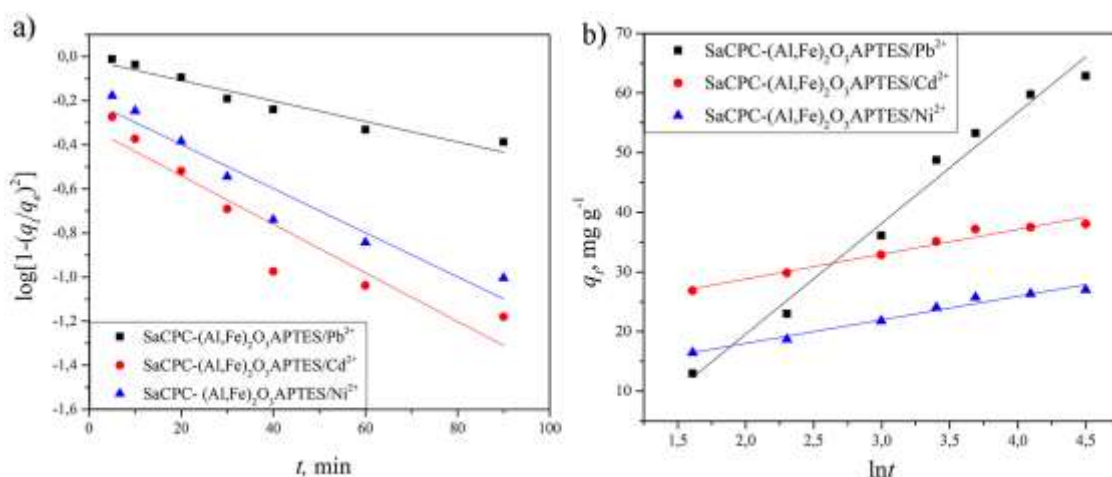
Slika 69. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na SaCPC-(Al,Fe) $_2$ O $_3$ APTES sa kinetičkim modelom a) pseudo-prvog, b) pseudo-drugog i c) drugog reda.

Tabela 22. Kinetički parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih rezultata adsorpcije jona na SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES ($c_i = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; pH = 6,5; 25 °C).

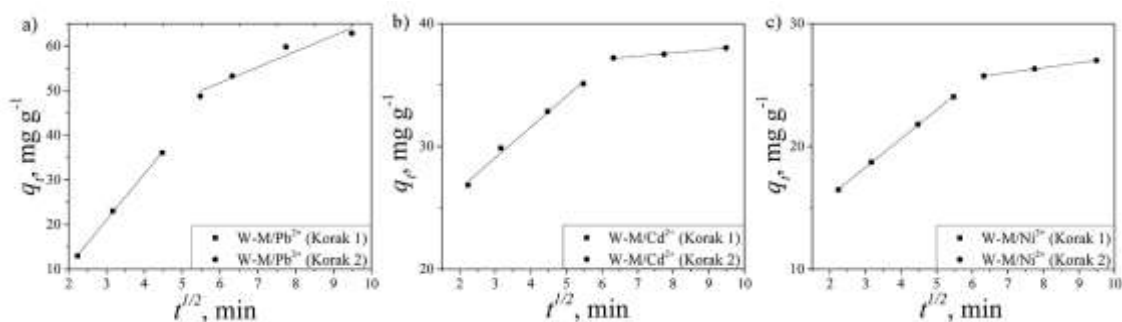
Jon	Parametar	Pseudo–prvi	Pseudo–drugi	Drugi–red
Pb ²⁺	q_e	81,85	81,86	81,86
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,058566	0,000507	0,004925
	R^2	0,983	0,991	0,981
Cd ²⁺	q_e	13,20	39,34	39,34
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,051147	0,008279	0,000513
	R^2	0,974	0,999	0,762
Ni ²⁺	q_e	13,61	28,45	28,45
	$k (k_1, k_2, k_2')$	0,049793	0,007161	0,000264
	R^2	0,991	0,999	0,785

Rezultati iz tabele 22 su ukazali da je model pseudo–drugog reda najbolje opisao kinetičke podatke u odnosu na ostale modele, sa vrednostima $R^2 > 0,99$. Podaci ispitivanja kinetike Sa i (Al,Fe)₂O₃APTES materijala su takođe pokazali znatno bolje slaganje rezultata sa modelom pseudo–drugog reda, na osnovu čega se može zaključiti da je za date uslove dominantna hemisorpcija kao najzastupljeniji proces vezivanja katjona na Sa, (Al,Fe)₂O₃APTES i SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES materijalima. S obzirom da ovaj model najbolje opisuje sva tri adsorbat/adsorbent sistema vezivanje čestica adsorbata za adsorbent se odvija pod pretpostavkom da dolazi do formiranja hemijskih veza, tj. do hemijske adsorpcije. Hemijska adsorpcija se odvija pod pretpostavkom da je adsorpcioni kapacitet jednak broju zauzetih površinskih aktivnih mesta, a pokretačka sila adsorpcije će zavistiti od broja dostupnih površinskih aktivnih centara. Hemijske veze, u slučaju ispitivanog materijala, bi mogle da se ostvare između atoma azota (iz aminosilana) i kiseonika (iz hidroksilne grupe) koji poseduju slobodne elektronske parove, i jona metala koji se nalaze u rastvoru. Stoga amino i hidroksilne grupe SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES materijala mogu ostvariti interakcije sa jonima metala preko slobodnih elektronskih parova na azotu i kiseoniku putem kompleksiranja i/ili specifične adsorpcije tj. hemijske adsorpcije.

Dijagrami odgovarajućih zavisnosti za difuzione kinetičke modele za SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES su prikazani na slikama 70 i 71, na osnovu čega su izračunati odgovarajući parametri adsorpcije (tabela 23).



Slika 70. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ na SaCPC–(Al,Fe)₂O₃APTES sa a) D–W i b) Elovičevim modelom.



Slika 71. Slaganje eksperimentalnih rezultata adsorpcije sa a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na SaCPC– $(Al,Fe)_2O_3$ APTES W–M modelom.

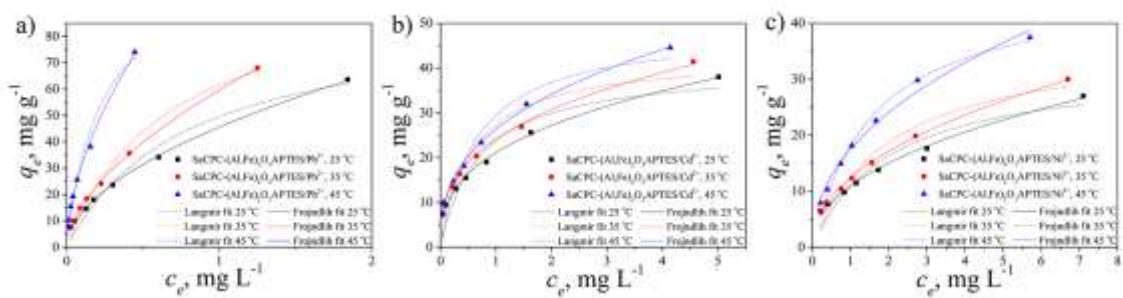
Tabela 23. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih obradom eksperimentalnih rezultata adsorpcije na SaCPC– $(Al,Fe)_2O_3$ APTES primenom difuzionih kinetičkih modela ($c_i = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $m/V = 1 \text{ mg}/10 \text{ mL}$; $pH = 6,5$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Kinetički model	Parametar	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
D–W	$k_{DW}, \text{ min}^{-1}$	0,010721	0,025339	0,023044
	R^2	0,937	0,889	0,930
Elovič	α	-17,63	20,50	10,12
	β	18,59	4,15	3,94
	R^2	0,983	0,967	0,976
W–M (Korak 1)	$k_1, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	10,31	2,50	2,34
	$C_1, \text{ mg g}^{-1}$	-9,91	21,54	11,27
	R^2	0,999	0,992	0,999
W–M (Korak 2)	$k_2, \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	5,31	0,262391	0,40
	$C_2, \text{ mg g}^{-1}$	19,66	35,51	23,18
	R^2	1	0,990	0,999

Rezultati iz tabele 23 ukazuju da D–W i Elovičev model nisu pogodni za opisivanje kinetike adsorpcije jona metala na SaCPC– $(Al,Fe)_2O_3$ APTES, jer R^2 imaju niske vrednosti. Kao i u slučaju Sa i $(Al,Fe)_2O_3$ APTES materijala W–M model je imao najviše vrednosti R^2 za sve jone. Zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ prikazane na slici 71 su pravolinijske ali ne prolaze kroz koordinatni početak ($C \neq 0$). Kako se na dijagramima sa slike 71 uočavaju dve linearne oblasti zaključuje se da se pored spoljašnje difuzije javlja i intračestična difuzija. Prvi linearni deo se odnosi na spoljašnju difuziju, odnosno difuziju kroz film gde joni metala iz mase rastvora difunduju do spoljašnje površine adsorbenta. Drugi linearni deo se odnosi na intračestičnu difuziju gde joni metala sa površine adsorbenta difunduju u unutrašnjost pora adsorbenta. Odgovarajuće vrednosti konstanti brzina k_1 i k_2 su za oba dela izračunate iz nagiba, kao i vrednosti konstanti C_1 i C_2 i predstavljene u tabeli 12. Dobijene su vrednosti $k_1 > k_2$ što bi moglo da ukaže da spoljašnja difuzija, odnosno difuziju kroz film, ima veći doprinos u ukupnom mehanizmu uklanjanja jona.

4.6.6. Adsorpcione izoterme na različitim temperaturama

Rezultati određivanja adsorpcionih izoterma na 25, 35 i 45 °C i obrada dobijenih eksperimentalnih podataka Langmirovim i Frojndlihovim nelinearnim adsorpcionim modelima (tabela 3) u cilju određivanja maksimalnih adsorpcionih kapaciteta SaCPC– $(Al,Fe)_2O_3$ APTES, prikazani su na slici 72. Parametri adsorpcije dobijeni na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme prikazani su u tabeli 24.



Slika 72. Adsorpcione izoterme i obrada rezultata primenom Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme za a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Ni^{2+} na SaCPC-(Al,Fe) $_2$ O $_3$ APTES pri pH = 6,5.

Tabela 24. Parametri adsorpcije jona na SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES na osnovu Langmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcione izoterme ($c_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m/V = 1-10 \text{ mg/10 mL}$; $\text{pHi} = 6,5$).

Model	Parametar	Pb²⁺			Cd²⁺			Ni²⁺		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmirova izoterma	$q_m, \text{ mg g}^{-1}$	88,52	102,64	107,10	40,45	42,93	48,82	19,48	20,90	23,15
	$K_L, \text{ L mg}^{-1}$	1,273	1,495	4,581	1,418	1,758	1,524	0,497	0,503	0,634
	R^2	0,960	0,976	0,962	0,872	0,840	0,900	0,910	0,937	0,984
Frojndlihova izoterma	K_F	45,58	59,65	116,08	21,12	24,16	26,33	10,98	12,42	17,52
	n^{-1}	0,326	0,342	0,338	0,302	0,298	0,273	0,331	0,334	0,346
	R^2	0,998	0,999	0,997	0,997	0,994	0,996	0,995	0,998	0,990

Poređenjem vrednosti R^2 datim u tabeli 24 uočava se da Frojndlihov model izoterme pokazuje najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima adsorpcije svih jona na SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES za ispitivane uslove. Za razliku od Langmirovog modela koji opisuje monoslojnu adsorpciju, Frojndlihov model podrazumeva da je adsorpcija višeslojna, neidealna i reverzibilna. Takođe, Frojndlihov model se zasniva na pretpostavci da je površina adsorbenta heterogena, odnosno da su adsorpciona mesta različite energije. Kako eksperimentalni rezultati za adsorpciju Pb²⁺, Cd²⁺ i Ni²⁺ pokazuju bolje slaganje sa Frojndlihovim u odnosu na Langmirov model, pretpostavlja se da su mesta za adsorpciju energetski heterogena i da je moguća višesojna adsorpcija. Pri tome je moguće da se u prvom sloju formiraju hemijske veze, a u drugom i ostalim fizičke. Rezultati iz tabele 24 pokazuju da su adsorpcioni kapaciteti SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES pri svim ispitivanim temperaturama veći u odnosu na adsorpcione kapacitete Sa i (Al,Fe)₂O₃APTES (tabele 8 i 19). Kao kod SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES materijala (tabela 24), i u slučaju (Al,Fe)₂O₃APTES materijala dobijeno je dobro slaganje rezultata adsorpcije svih jona sa Frojndlihovom izotermom, dok su rezultati adsorpcije na Sa (tabela 8) sledili Langmirov model. Recipročna vrednost Frojndlihove konstante n^{-1} je povezana sa kapacitetom i intenzitetom adsorpcije, a smanjenje ili povećanje njene vrednosti ukazuje na povećanje ili smanjenje heterogenosti površine. Vrednost koeficijenta n^{-1} se smanjuje u nizu Sa > (Al,Fe)₂O₃APTES > SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES, što znači da je heterogenost površine veća kod uzoraka funkcionalizovanih silanom, što je rezultiralo većim adsorpcionim kapacitetima u odnosu na nefunkcionalizovan materijal. Vrednosti Frojndlihove konstante K_F su opadale u nizu SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES > (Al,Fe)₂O₃APTES > Sa, što znači da najveći kapacitet adsorpcije ima materijal SaCPC-(Al,Fe)₂O₃APTES a najmanji Sa. Vrednosti q_m za sve jone ukazuju da povišenje temperature od 25 do 45 °C dovodi do povećanja adsorpcionih kapaciteta i da je proces adsorpcije endoterman.

5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je karakterizacija i modifikacija subglebe (Su) gljive *Handkea utriiformis* alkalnim tretmanom i deponovanjem hidroksiapatita i materijala na bazi aluminijum–oksida i ispitivanje adsorpcije jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na dobijenim u poređenju sa polaznim materijalima. Na osnovu rezultata karakterizacije i ispitivanja adsorpcije jona metala na dobijenim materijalima zaključeno je:

- Rezultati hemijske analize su pokazali da se subgleba uglavnom sastoji od polisaharida, proteina i verovatno melanina, koji poseduju različite funkcionalne grupe koje su pogodne za adsorpciju zagađujućih materija iz vodenih rastvora, ali i za dalju modifikaciju u cilju dobijanja materijala sa boljim adsorpcionim svojstvima.
- Alkalnim tretmanom Su uklonjene su mehaničke nečistoće, spore, neorganske soli i druga slabije vezana jedinjenja, što je obezbedilo povećanje poroznosti materijala, a time i broja površinskih funkcionalnih grupa, pretežno amino i hidroksilnih. Sadržaj baznih grupa u alkalno aktiviranoj subglebi (Sa) je bio ~ 4 puta veći nego u Su.
- SILAR metodom je formiran HAp film na površini Sa, sastavljen od agregata finih čestica, što je rezultiralo hrapavom površinom i poroznom strukturom. Hidroksiapatit je na površinu Sa nanesen u 15, 25 ili 30 ciklusa po 5 s natapanja u svakom prekursoru, sa ispiranjem vodom između ciklusa, pri čemu je utvrđeno da se sa 15 ciklusa ne postiže uniformna pokrivenost površine, dok su sa 30 ciklusa deponovani i krupniji aglomerati HAp čestica, pa je za dalju karakterizaciju i ispitivanja kinetike i adsorpcije/desorpcije korišćen Sa–HAp materijal sintetisan u 25 ciklusa.
- FTIR spektroskopskom analizom je praćeno uvođenje funkcionalnih grupa na površinu materijala, odnosno potvrđena je uspešnost modifikacije subglebe alkalnim tretmanom, hidroksiapatitom i materijalima na bazi aluminijum–oksida.
- SEM analiza je pokazala da su hife Sa razgranate i zamršene, nasumično raspoređene i orijentisane, sa jasno uočljivom glatkom nitastom strukturom. Prečnik vlakna, određen analizom SEM slike Sa uzorka je bio $2,49 \pm 0,58 \mu m$. Srednja vrednost prečnika vlakna, Sa–HAp uzorka sintetisanog u 25 ciklusa iznosila je $32 \pm 0,94 \mu m$.
- Mogući mehanizam uklanjanja jona metala na Sa je njihovo koordinaciono kompleksiranje sa elektron–donorskim atomom azota iz amino grupe koja se pretpostavlja da potiče od hitozana i proteina na površini materijala, kao i elektrostatičke interakcije između jona metala i elektron–donorskog atoma kiseonika iz hidroksilnih i fenolnih grupa koje potiču od polisaharida i melanina i elektron–donorskog atoma azota iz amino grupe. Hidroksilne grupe, koje potiču od hidroksiapatita, uvedene SILAR metodom na površinu Sa su odgovorne za uklanjanje katjona pomoću Sa–HAp, dok dodatni doprinos daju funkcionalne grupe Sa materijala.
- Efikasnost desorpcije jona sa Sa i Sa–HAp je ispitana u različitim rastvorima: NaOH (0,5 i 1 M), NaCl (0,5 i 1 M), 0,5 M HNO_3 , kao i u smeši 0,5 M NaOH i 0,5 M NaCl. Najveća efikasnost desorpcije je postignuta sa 1 M NaCl tokom 10 h. Nešto niže vrednosti dobijene su korišćenjem 1 M NaOH, kao i u smeši 0,5 M NaOH i 0,5 M NaCl, ali tokom značajno kraćeg perioda (1 h). Efikasnost adsorpcije/desorpcije se smanjivala u maloj meri sa povećanjem broja ciklusa adsorpcije/desorpcije. Tokom regeneracije,

nakon svakog adsorpciono/desorpcionog ciklusa, nije uočen gubitak materijala, što ukazuje na stabilnost ispitivanog materijala u datim uslovima.

- Sol-gel metodom, korišćenjem koloidnog kristalnog šablona, formirana je trodimenzionalna makroporozna struktura (3DOM) $(Al,Fe)_2O_3$. Dopiranjem aluminijum-oksida gvožđe(III)-oksidom poboljšana su adsorpciona svojstva i povećana specifična površina $(Al,Fe)_2O_3$. Takođe, površinskom modifikacijom $(Al,Fe)_2O_3$ (3aminopropil)-trietoksisilanom (APTES) ($(Al,Fe)_2O_3$ APTES) uvedene su amino grupe čime je dodatano poboljšana adsorpciona kapacitet prema ispitivanim katjonima i ostvarena mogućnost kovalentnog povezivanja $(Al,Fe)_2O_3$ APTES sa modifikovanom površinom gljive (Sa).
- Termijskom analizom prekursora $(Al,Fe)_2O_3$ je određena optimalna temperatura kalcinacije (800 °C) u cilju uklanjanja organskih materija korišćenih tokom sinteze i dobijanja željene kristalne faze (γ -aluminijum-oksida).
- XRD analiza je pokazala da dopiranje gvožđe(III)-oksidom i modifikacija aminosilanom nije dovela do promene osnovne strukture aluminijum-oksida, kao ni prisustvo kristalnih faza gvožđa u uzorcima.
- Dopiranje γ -aluminijum-oksida gvožđe(III)-oksidom je dovelo do povećanja specifične površine u odnosu na čist γ -aluminijum-oksid, ali je modifikacija sa (3-aminopropil)trietoksisilanom dovela do smanjenja specifične površine, zapremine mikro i mezopora. Oblik adsorpciono/desorpcionih izoterma je ukazao da su materijali $(Al,Fe)_2O_3$ i $(Al,Fe)_2O_3$ APTES mezoporozni.
- Trodimenzionalna makroporozna struktura $(Al,Fe)_2O_3$ nije narušena usled modifikacije aminosilanom, ali je specifična površina i zapremina mikro- i mezo-pora značajno smanjena, što je ukazalo na zatvaranje dela pora u zidovima 3DOM strukture $(Al,Fe)_2O_3$ aminosilanom.
- Mogući mehanizmi uklanjanja jona metala na $(Al,Fe)_2O_3$ su uspostavljanje koordinacione veze sa površinskim OH- funkcionalnim grupama $(Al,Fe)_2O_3$ preko slobodnih elektronskih parova kiseonika i specifična adsorpcija u kojoj jon zamenjuje H^+ iz OH grupe, odnosno formiranje kompleksa unutrašnje sfere. Dodatni mehanizam uklanjanja jona metala na $(Al,Fe)_2O_3$ APTES je uspostavljanje koordinacione veze sa NH_2 - funkcionalnim grupama preko slobodnih elektronskih parova azota.
- Brzina adsorpcije na svim ispitivanim materijalima najbolje je opisana modelom pseudo-drugog reda, što ukazuje da se između adsorbata i slobodnih mesta na površini adsorbenata uspostavljaju hemijske interakcije. Weber-Morrisov model je pokazao da na brzinu adsorpcije utiču i intračestična difuzija i difuzija kroz granični sloj.
- Rezultati adsorpcije na uzorcima Su, Sa i Sa-HAp pokazali su dobro slaganje sa Langmirovim modelom, što ukazuje da su aktivna mesta na površini ovih materijala iste energije i da dolazi do monoslojne adsorpcije. Adsorpcioni kapaciteti Sa-HAp pri svim ispitivanim temperaturama su bili veći u odnosu na adsorpcione kapacitete Sa i Su. Povećanje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za sve jone sa povišenjem temperature od 25 do 45 °C je ukazalo da je proces adsorpcije endoterman. Taloženje HAp-a na površinu Sa dovelo je do povećanja specifične površine sa 0,453 m² g⁻¹ na 34,94 m² g⁻¹,

pa je do povećanja adsorpcijskih kapaciteta došlo i zbog uvođenja novih funkcionalnih grupa i zbog povećanja specifične površine Sa–HAp.

- Rezultati adsorpcije na uzorcima $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ i SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ pokazali su dobro slaganje sa Frojndlihovim modelom, što ukazuje da dolazi do višeslojne adsorpcije i da je raspodela aktivnih centara na površini materijala heterogena. Adsorpcijski kapaciteti SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ pri svim ispitivanim temperaturama su bili veći u odnosu na adsorpcijske kapacitete Sa i $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$. Recipročne vrednosti Frojndlihove konstante (n^{-1}) su se smanjivale u nizu Sa > $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ > SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$, što znači da je heterogenost površine veća kod uzoraka funkcionalizovanih silanom, što je rezultiralo većim adsorpcijskim kapacitetima u odnosu na nefunkcionalizovan materijal. Vrednosti Frojndlihove konstante K_F su opadale u nizu SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ > $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ > Sa, što znači da je najveći kapacitet adsorpcije imao materijal SaCPC– $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\text{APTES}$ a najmanji Sa. Povećanje vrednosti maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta za sve jone sa povišenjem temperature od 25 do 45 °C je ukazalo da je proces adsorpcije endoterman.

6. LITERATURA

- [1] W. S. Chai *et al.*, “A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application,” *J. Clean. Prod.*, vol. 296, p. 126589, 2021.
- [2] Q. Zhou *et al.*, “Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017,” *Glob. Ecol. Conserv.*, vol. 22, p. e00925, 2020.
- [3] G. Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, 2019.
- [4] R. Chakraborty, A. Asthana, A. K. Singh, B. Jain, and A. B. H. Susan, “Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 102, no. 2, pp. 342–379, 2022.
- [5] B. S. Rathi and P. S. Kumar, “Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater,” *Environ. Pollut.*, vol. 280, p. 116995, 2021.
- [6] R. Vimala and N. Das, “Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 376–382, 2009.
- [7] Z. Kariuki, J. Kiptoo, and D. Onyancha, “Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass ‘*Lepiota hystrix*,’” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 23, pp. 62–70, 2017.
- [8] B. Nagy, C. Mânzatu, A. Măicăneanu, C. Indolean, L. Barbu-Tudoran, and C. Majdik, “Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus,” *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3569–S3579, 2017.
- [9] A. Özer, D. Özer, and H. I. Ekiz, “The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata*,” *Adsorption*, vol. 10, no. 4, pp. 317–326, 2005.
- [10] U. Bziwulska, A. Bajguz, and B. Godlewska-Zytkiewicz, “The use of algae *Chlorella vulgaris* immobilized on cellex-T support for separation/preconcentration of trace amounts of platinum and palladium before GFAAS determination,” *Anal. Lett.*, vol. 37, no. 10, pp. 2189–2203, 2004.
- [11] E. Larsson and M. Jeppson, “Phylogenetic relationships among species and genera of Lycoperdaceae based on ITS and LSU sequence data from north European taxa,” *Mycol. Res.*, vol. 112, no. 1, pp. 4–22, 2008.
- [12] O. Hansen *et al.*, *Nordic Macromycetes vol. 3.: heterobasidioid, aphyllorphoroid and gastromycetoid Basidiomycetes*, Vol 3. Nordsvamp, Copenhagen, Denmark, 1997.
- [13] J. Breitenbach and F. Kränzlin, *Fungi of Switzerland: Non-gilled fungi: Heterobasidiomycetes, Aphyllorphorales, Gasteromycetes*. Edition Mycologia Lucerne, 1986.
- [14] J. C. Coetzee and A. E. Van Wyk, “The genus *Calvatia* (‘Gasteromycetes’, Lycoperdaceae): A review of its ethnomycology and biotechnological potential,” *African J. Biotechnol.*, vol. 8, no. 22, pp. 6007–6015, 2009.
- [15] T. B. Arap and I. W. Mwangi, “Remediation of Some Selected Heavy Metals from Water Using Modified and Unmodified Mushrooms,” *J. Pollut. Eff. Control*, vol. 04, no. 02, 2016.
- [16] H. Xie, Q. Zhao, Z. Zhou, Y. Wu, H. Wang, and H. Xu, “Efficient removal of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by magnesium chloride-modified *Lentinula edodes*,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 42, pp. 33478–33488, 2015.
- [17] M. Ibrahim, M. Labaki, J. M. Giraudon, and J. F. Lamonier, “Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, no. August 2019, p. 121139, 2020.
- [18] S. Tabesh, F. Davar, and M. R. Loghman-Estarki, “Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 730, pp. 441–449, 2018.
- [19] S. Campisi, C. Castellano, and A. Gervasini, “Tailoring the structural and morphological properties of hydroxyapatite materials to enhance the capture efficiency towards copper(II)

- and lead(II) ions,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 4520–4530, 2018.
- [20] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, “Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 317–331, 2012.
- [21] D. E. Giles, M. Mohapatra, T. B. Issa, S. Anand, and P. Singh, “Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 12, pp. 3011–3022, 2011.
- [22] T. S. Singh and K. K. Pant, “Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina,” *Water Qual. Res. J. Canada*, vol. 41, no. 2, pp. 147–156, 2006.
- [23] D. Yang *et al.*, “Alumina nanofibers grafted with functional groups: A new design in efficient sorbents for removal of toxic contaminants from water,” *Water Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 741–750, 2010.
- [24] M. Rajiv Gandhi, G. N. Kousalya, and S. Meenakshi, “Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 48, no. 1, pp. 119–124, 2011.
- [25] K. W. Jung, S. Y. Lee, J. W. Choi, and Y. J. Lee, “A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media,” *Chem. Eng. J.*, vol. 369, no. January, pp. 529–541, 2019.
- [26] I. Z. Zhuravlev, M. F. Kovtun, and A. V. Botsman, “Simply synthesized apatites precipitated onto porous rice husk charcoal for the extraction of cadmium (II) and copper (II) ions,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 8, pp. 1198–1210, 2022.
- [27] E. Sočo, D. Papciak, M. M. Michel, D. Pająk, A. Domoń, and B. Kupiec, “Characterization of the physical, chemical, and adsorption properties of coal-fly-ash-hydroxyapatite composites,” *Minerals*, vol. 11, no. 7, 2021.
- [28] Q. Zhang, S. Dan, and K. Du, “Fabrication and Characterization of Magnetic Hydroxyapatite Entrapped Agarose Composite Beads with High Adsorption Capacity for Heavy Metal Removal,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 30, pp. 8705–8712, 2017.
- [29] P. Chand and Y. B. Pakade, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles impregnated on apple pomace to enhanced adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 14, pp. 10919–10929, 2015.
- [30] H. Y. Zhang, G. Bin Shan, H. Z. Liu, and J. M. Xing, “Surface modification of γ -Al₂O₃ nano-particles with gum arabic and its applications in adsorption and biodesulfurization,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 16–17, pp. 6917–6921, 2007.
- [31] P. Kalač, “Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000-2009,” *Food Chem.*, vol. 122, no. 1, pp. 2–15, 2010.
- [32] S. T. Chang and P. G. Miles, *Mushrooms: Cultivation, nutritional value, medicinal effect, and environmental impact: Second edition*. 2004.
- [33] U. Lindequist, T. H. J. Niedermeyer, and W. D. Jülich, “The pharmacological potential of mushrooms,” *Evidence-based Complement. Altern. Med.*, vol. 2, no. 3, pp. 285–299, 2005.
- [34] E. Guillamón *et al.*, “Edible mushrooms: Role in the prevention of cardiovascular diseases,” *Fitoterapia*, vol. 81, no. 7, pp. 715–723, 2010.
- [35] L. Barros, P. Baptista, D. M. Correia, S. Casal, B. Oliveira, and I. C. F. R. Ferreira, “Fatty acid and sugar compositions, and nutritional value of five wild edible mushrooms from Northeast Portugal,” *Food Chem.*, vol. 105, no. 1, pp. 140–145, 2007.
- [36] L. Barros, B. A. Venturini, P. Baptista, L. M. Estevinho, and I. C. F. R. Ferreira, “Chemical composition and biological properties of Portuguese wild mushrooms: A comprehensive study,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 10, pp. 3856–3862, 2008.
- [37] P. Kalač, “A review of chemical composition and nutritional value of wild-growing and cultivated mushrooms,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 93, no. 2, pp. 209–218, 2013.
- [38] P. M. Petrović, “Karakterizacija i inkapsulacija biološki aktivnih komponenti iz gljiva

- Handkea utriformis (BULL.) KREISEL, Handkea excipuliformis (BULL.) KREISEL i Vascellum pratense (PERS.) KREISEL,” *Doktorska Disert.*, 2019.
- [39] P. Kalač, “Chemical composition and nutritional value of European species of wild growing mushrooms: A review,” *Food Chem.*, vol. 113, no. 1, pp. 9–16, 2009.
- [40] H. Rathore, S. Prasad, and S. Sharma, “Mushroom nutraceuticals for improved nutrition and better human health: A review,” *PharmaNutrition*, vol. 5, no. 2, pp. 35–46, 2017.
- [41] D. L. Hawksworth, P. M. Kirk, B. C. Sutton, and D. N. Pegler, “Ainsworth & Bisby’s dictionary of the fungi,” *Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo*, vol. 38, no. 4, pp. 272–272, 1996.
- [42] S. T. Bates, R. W. Roberson, and D. E. Desjardin, “Arizona gasteroid fungi I: Lycoperdaceae (Agaricales, Basidiomycota),” *Fungal Divers.*, vol. 37, no. July 2009, pp. 153–207, 2009.
- [43] V. Demoulin and Y. Rebriev, “On calvatiella , bovistella , and the taxonomic position of calvatia utriformis (lycoperdon utriforme, handkea utriformis),” *Lejeunia, Rev. Bot.*, vol. 197, pp. 1–12, 2017.
- [44] P. Petrović *et al.*, “From mycelium to spores: A whole circle of biological potency of mosaic puffball,” *South African J. Bot.*, vol. 123, pp. 152–160, 2019.
- [45] I. Rimoczi, “Ecology cenology and distribution of the giant puffball langermannia gigantea batsch ex pers. rostk. in Hungary,” *Acta Bot. Hung.*, vol. 33, no. 3–4, pp. 279–294, 1987.
- [46] P. Petrović *et al.*, “Biological potential of puffballs: A comparative analysis,” *J. Funct. Foods*, vol. 21, pp. 36–49, 2016.
- [47] P. M. Petrović, “Karakterizacija i inkapsulacija biološki aktivnih komponenti iz gljiva Handkea utriformis (BULL.) KREISEL, Handkea excipuliformis (BULL.) KREISEL i Vascellum pratense (PERS.) KREISEL,” 2019.
- [48] B. Liu, Q. Huang, H. Cai, X. Guo, T. Wang, and M. Gui, “Study of heavy metal concentrations in wild edible mushrooms in yunnan province, China,” *Food Chem.*, vol. 188, pp. 294–300, 2015.
- [49] L. Svoboda and P. Kalac, “A review of trace element concentrations in edible mushrooms,” *Food Chem.*, vol. 69, pp. 273–281, 2000.
- [50] C. Sarikurkcü, B. Tepe, M. S. Kocak, and M. C. Uren, “Metal concentration and antioxidant activity of edible mushrooms from Turkey,” *Food Chem.*, vol. 175, pp. 549–555, 2015.
- [51] Y. A. Yahaya and M. M. Don, “Pycnoporus sanguineus as Potential Biosorbent for Heavy Metal Removal from Aqueous Solution: A Review,” *J. Phys. Sci.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–32, 2014.
- [52] M. Kojo and M. Lodenius, “Cadmium and mercury in macrofungi— mechanisms of transport and accumulation,” *Angew. Bot.*, vol. 63, no. 3, pp. 279–292, 1989.
- [53] T. Mathialagan, T. Viraraghavan, and D. R. Cullimore, “Adsorption of cadmium from aqueous solutions by edible mushrooms (Agaricus bisporus and Lentinus edodes),” *Water Qual. Res. J. Canada*, vol. 38, no. 3, pp. 499–514, 2003.
- [54] J. Falandysz *et al.*, “Content and bioconcentration of mercury in mushrooms from northern Poland,” *Food Addit. Contam.*, vol. 20, no. 3, pp. 247–253, 2003.
- [55] B. Pokorný, S. Al Sayegh-Petkovšek, C. Ribarič-Lasnik, J. Vrtačnik, D. Z. Doganoc, and M. Adamič, “Fungi ingestion as an important factor influencing heavy metal intake in roe deer: Evidence from faeces,” *Sci. Total Environ.*, vol. 324, no. 1–3, pp. 223–234, 2004.
- [56] L. Cocchi, L. Vescovi, L. E. Petrini, and O. Petrini, “Heavy metals in edible mushrooms in Italy,” *Food Chem.*, vol. 98, no. 2, pp. 277–284, 2006.
- [57] E. Sesli, M. Tuzen, and M. Soylak, “Evaluation of trace metal contents of some wild edible mushrooms from Black sea region, Turkey,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, no. 2–3, pp. 462–467, 2008.
- [58] A. Demirbaş, “Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region,” *Food Chem.*, vol. 75, no. 4, pp. 453–457, 2001.
- [59] I. Turkecul, M. Elmastas, and M. Tüzen, “Determination of iron, copper, manganese, zinc, lead, and cadmium in mushroom samples from Tokat, Turkey,” *Food Chem.*, vol. 84, no. 3,

pp. 389–392, 2004.

- [60] M. Á. García, J. Alonso, and M. J. Melgar, “Lead in edible mushrooms. Levels and bioaccumulation factors,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 777–783, 2009.
- [61] C. Sutherland and C. Venkobachar, “Equilibrium modeling of Cu (II) biosorption onto untreated and treated forest macro-fungus *Fomes fasciatus*,” no. May, pp. 193–203, 2013.
- [62] S. Kulshreshtha, “Removal of pollutants using spent mushrooms substrates,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 833–847, 2019.
- [63] R. A. Anayurt, A. Sari, and M. Tuzen, “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass,” *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 255–261, 2009.
- [64] A. Sari and M. Tuzen, “Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1004–1011, 2009.
- [65] S. Papirio *et al.*, “Heavy Metal Removal from Wastewaters by Biosorption: Mechanisms and Modeling,” in *Rene, E., Sahinkaya, E., Lewis, A., Lens, P. (eds) Sustainable Heavy Metal Remediation. Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol. 8, Springer International Publishing, 2017.
- [66] R. Vimala and N. Das, “Mechanism of Cd(II) adsorption by macrofungus *Pleurotus platypus*,” *J. Environ. Sci.*, vol. 23, no. 2, pp. 288–293, 2011.
- [67] H. Qin, T. Hu, Y. Zhai, N. Lu, and J. Aliyeva, “The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review,” *Environ. Pollut.*, vol. 258, p. 113777, 2020.
- [68] D. Park, Y. S. Yun, and M. P. Jong, “Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.*,” *Chemosphere*, vol. 60, no. 10, pp. 1356–1364, 2005.
- [69] G. Bayramoğlu, G. Çelik, E. Yalçın, M. Yılmaz, and M. Y. Arica, “Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: Evaluation of their Cr⁶⁺ removal efficiencies from aqueous medium,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 219–229, 2005.
- [70] Y. Zhou *et al.*, “Layer-by-layer assembly surface modified microbial biomass for enhancing biorecovery of secondary gold,” *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 552–560, 2017.
- [71] A. Dzionek, D. Wojcieszńska, and U. Guzik, “Natural carriers in bioremediation: A review,” *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 23, pp. 28–36, 2016.
- [72] P. Xu *et al.*, “Adsorption of Pb(II) by iron oxide nanoparticles immobilized *Phanerochaete chrysosporium*: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanisms analysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 203, pp. 423–431, 2012.
- [73] N. Eliaz and N. Metoki, “Calcium phosphate bioceramics: A review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 4, 2017.
- [74] M. Ibrahim, M. Labaki, J. M. Giraudon, and J. F. Lamonier, “Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, no. May 2019, p. 121139, 2020.
- [75] M. Fernández-arias *et al.*, “Biogenic calcium phosphate from fish discards and by-products,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 8, 2021.
- [76] F. Chen, Y. Zhu, J. Wu, P. Huang, and D. Cui, “Nanostructured Calcium Phosphates: Preparation and Their Application in,” *Nano*.
- [77] V. Uskoković and D. P. Uskoković, “Nanosized hydroxyapatite and other calcium phosphates: Chemistry of formation and application as drug and gene delivery agents,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 96 B, no. 1, pp. 152–191, 2011.
- [78] S. Pramanik, A. K. Agarwal, K. N. Rai, and A. Garg, “Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 3, pp. 419–426, 2007.
- [79] X. Guo, H. Yan, S. Zhao, Z. Li, Y. Li, and X. Liang, “Effect of calcining temperature on

- particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 1034–1038, 2013.
- [80] N. V. Bulina, O. B. Vinokurova, N. V. Eremina, I. Y. Prosanov, V. R. Khusnutdinov, and M. V. Chaikina, “Features of solid-phase mechanochemical synthesis of hydroxyapatite doped by copper and zinc ions,” *J. Solid State Chem.*, vol. 296, no. October 2020, p. 121973, 2021.
- [81] M. V. Chaikina, N. V. Bulina, O. B. Vinokurova, I. Y. Prosanov, and D. V. Dudina, “Interaction of calcium phosphates with calcium oxide or calcium hydroxide during the ‘soft’ mechanochemical synthesis of hydroxyapatite,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 14, pp. 16927–16933, 2019.
- [82] K. C. B. Yeong, J. Wang, and S. C. Ng, “Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 20, pp. 2705–2712, 2001.
- [83] C. C. Silva, A. G. Pinheiro, M. A. R. Miranda, J. C. Góes, and A. S. B. Sombra, “Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis,” *Solid State Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 553–558, 2003.
- [84] M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, “Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures,” *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 8, pp. 7591–7621, 2013.
- [85] M. Wei, A. J. Ruys, B. K. Milthorpe, and C. C. Sorrell, “Precipitation of hydroxyapatite nanoparticles: Effects of precipitation method on electrophoretic deposition,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 16, no. 4, pp. 319–324, 2005.
- [86] A. Yelten-Yilmaz and S. Yilmaz, “Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 8, pp. 9703–9710, 2018.
- [87] L. Bernard, M. Freche, J. L. Lacout, and B. Biscans, “Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature - Influence of purity of the raw material,” *Powder Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 19–25, 1999.
- [88] D. S. Gouveia, A. H. A. Bressiani, and J. C. Bressiani, “Phosphoric Acid Rate Addition Effect in the Hydroxyapatite Synthesis by Neutralization Method,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 530–531, no. November 2014, pp. 593–598, 2006.
- [89] A. Afshar, M. Ghorbani, N. Ehsani, M. R. Saeri, and C. C. Sorrell, “Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite,” *Mater. Des.*, vol. 24, no. 3, pp. 197–202, 2003.
- [90] W. J. Shih, Y. F. Chen, M. C. Wang, and M. H. Hon, “Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from CaHPO₄·2H₂O and CaCO₃ by hydrolysis method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 270, no. 1–2, pp. 211–218, 2004.
- [91] M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, and A. Jamshidi, “Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles - A Taguchi experimental design approach,” *J. Cryst. Growth*, vol. 361, no. 1, pp. 73–84, 2012.
- [92] Z. S. Stojanović *et al.*, “Hydrothermally processed 1D hydroxyapatite: Mechanism of formation and biocompatibility studies,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 68, pp. 746–757, 2016.
- [93] D. Milosevic, N. Ignjatovic, and D. Uskokovic, “Multifunctional and hybrid systems based on calcium-phosphate and hydroxyapatite for preventive and regenerative medicine,” *Tehnika*, vol. 72, no. 1, pp. 11–24, 2017.
- [94] R. I. Brazdis, I. Fierascu, S. M. Avramescu, and R. C. Fierascu, “Recent progress in the application of hydroxyapatite for the adsorption of heavy metals from water matrices,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 22, pp. 1–30, 2021.
- [95] J. Jiang, Y. Long, X. Hu, J. Hu, M. Zhu, and S. Zhou, “A facile microwave-assisted synthesis of mesoporous hydroxyapatite as an efficient adsorbent for Pb²⁺ adsorption,” *J. Solid State Chem.*, vol. 289, no. April, p. 121491, 2020.
- [96] S. L. Iconaru, M. Motelica-Heino, R. Guegan, M. Beuran, A. Costescu, and D. Predoi, “Adsorption of Pb (II) ions onto hydroxyapatite nanopowders in aqueous solutions,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 11, 2018.

- [97] M. Vila, S. Sánchez-Salcedo, and M. Vallet-Regí, “Hydroxyapatite foams for the immobilization of heavy metals: From waters to the human body,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 393, pp. 24–35, 2012.
- [98] Q. Y. Ma, S. J. Traina, T. J. Logan, and J. A. Ryan, “In Situ Lead Immobilization by Apatite,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 9, pp. 1803–1810, 1993.
- [99] N. Aslan and G. Özçayan, “Adsorptive removal of lead-210 using hydroxyapatite nanopowders prepared from phosphogypsum waste,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 319, no. 3, pp. 1023–1028, 2019.
- [100] H. Li, X. Guo, and X. Ye, “Screening hydroxyapatite for cadmium and lead immobilization in aqueous solution and contaminated soil: The role of surface area,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 52, pp. 141–150, 2017.
- [101] H. Guo *et al.*, “Synthesis of magnetic Fe-doped hydroxyapatite nanocages with highly efficient and selective adsorption for Cd²⁺,” *Mater. Lett.*, vol. 253, pp. 144–147, 2019.
- [102] R. Li *et al.*, “Pb(II) adsorption characteristics of magnetic GO-hydroxyapatite and the contribution of GO to enhance its acid resistance,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, 2021.
- [103] Y. Guo, J. Deng, J. Zhu, X. Zhou, and R. Bai, “Removal of mercury(II) and methylene blue from a wastewater environment with magnetic graphene oxide: Adsorption kinetics, isotherms and mechanism,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 86, pp. 82523–82536, 2016.
- [104] V. T. Le *et al.*, “A Novel Cross-Linked Magnetic Hydroxyapatite/Chitosan Composite: Preparation, Characterization, and Application for Ni(II) Ion Removal from Aqueous Solution,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 229, no. 3, 2018.
- [105] E. Repo, J. K. Warchol, T. A. Kurniawan, and M. E. T. Sillanpää, “Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling,” *Chem. Eng. J.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 73–82, 2010.
- [106] X. Shen *et al.*, “Combined performance of hydroxyapatite adsorption and magnetic separation processes for Cd(II) removal from aqueous solution,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5, pp. 664–676, 2021.
- [107] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, V. Srivastava, V. Suorsa, and M. Sillanpää, “Removal of Cd²⁺, Ni²⁺ and PO₄³⁻ from aqueous solution by hydroxyapatite-bentonite clay-nanocellulose composite,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 118, pp. 903–912, 2018.
- [108] H. Wang and P. Luo, “Preparation, Kinetics, and Adsorption Mechanism Study of Microcrystalline Cellulose-Modified Bone Char as an Efficient Pb (II) Adsorbent,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 7, 2020.
- [109] G. N. Kousalya, M. Rajiv Gandhi, C. Sairam Sundaram, and S. Meenakshi, “Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III),” *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 3, pp. 594–599, 2010.
- [110] V. N. Narwade, R. S. Khairnar, and V. Kokol, “In Situ Synthesized Hydroxyapatite—Cellulose Nanofibrils as Biosorbents for Heavy Metal Ions Removal,” *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 5, pp. 2130–2141, 2018.
- [111] C. Sairam Sundaram, N. Viswanathan, and S. Meenakshi, “Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 8226–8230, 2008.
- [112] G. Serhienko, Alla; Donstova, Tetiana; Yanushevska, Olena; Lapinskyi, Andrii; Krymets, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite and composite based on it with collagen/alginate,” *Chem. Pap.*, vol. 76, pp. 385–392, 2022.
- [113] J. E. van den Reijen, P. H. Keijzer, and P. E. de Jongh, “Pore structure stabilization during the preparation of single phase ordered macroporous α -alumina,” *Materialia*, vol. 4, no. December, pp. 423–430, 2018.
- [114] E. He *et al.*, “Macroporous alumina- and titania-based catalyst for carbonyl sulfide hydrolysis at ambient temperature,” *Fuel*, vol. 246, no. March, pp. 277–284, 2019.
- [115] F. Wen and W. Liu, “Three-dimensional ordered macroporous materials for photocatalysis:

- design and applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 34, pp. 18129–18147, 2021.
- [116] R. Zhang *et al.*, “P123-PMMA dual-templating generation and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous iron oxides with nanovoids in the crystalline walls,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 6, pp. 2534–2544, 2011.
- [117] A. Stein and R. C. Schroden, “Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: Materials for photonics and beyond,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 5, no. 6, pp. 553–564, 2001.
- [118] U. Schubert and N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials.*, 2nd Editio. Wiley-VCH, 2005.
- [119] M. Sadakane, K. Sasaki, H. Nakamura, T. Yamamoto, W. Ninomiya, and W. Ueda, “Important property of polymer spheres for the preparation of three-dimensionally ordered macroporous (3dom) metal oxides by the ethylene glycol method: The glass-transition temperature,” *Langmuir*, vol. 28, no. 51, pp. 17766–17770, 2012.
- [120] X. Chen, Z. Li, J. Ye, and Z. Zou, “Forced impregnation approach to fabrication of large-area, three-dimensionally ordered macroporous metal oxides,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 3583–3585, 2010.
- [121] X. Zhang, C. Weinberger, S. Amrehn, X. Wu, M. Tiemann, and T. Wagner, “Synthesis of Metal Oxide Inverse Opals from Metal Nitrates by PMMA Colloidal Crystal Templating,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2020, no. 35, pp. 3402–3407, 2020.
- [122] T. Zaki, K. I. Kabel, and H. Hassan, “Using modified Pechini method to synthesize α -Al₂O₃ nanoparticles of high surface area,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 6, pp. 4861–4866, 2012.
- [123] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, and A. Stein, “Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 795–805, 1999.
- [124] Z. Zhang, R. W. Hicks, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, “Mesosstructured forms of γ -Al₂O₃,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 8, pp. 1592–1593, 2002.
- [125] H. Li, L. Zhang, H. Dai, and H. He, “Facile synthesis and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous magnesium oxide, gamma-alumina, and ceria-zirconia solid solutions with crystalline mesoporous walls,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 10, pp. 4421–4434, 2009.
- [126] A. Drah *et al.*, “Highly ordered macroporous γ -alumina prepared by a modified sol-gel method with a PMMA microsphere template for enhanced Pb²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ removal,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 16, pp. 13817–13827, 2017.
- [127] D. Han, X. Li, L. Zhang, Y. Wang, Z. Yan, and S. Liu, “Hierarchically ordered meso/macroporous γ -alumina for enhanced hydrodesulfurization performance,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 158, pp. 1–6, 2012.
- [128] A. Bhat *et al.*, “Adsorption and optimization studies of lead from aqueous solution using γ -Alumina,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 30–39, 2015.
- [129] S. Mahdavi, M. Jalali, and A. Afkhami, “Heavy metals removal from aqueous solutions by Al₂O₃ nanoparticles modified with natural and chemical modifiers,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, no. 1, pp. 85–102, 2015.
- [130] S. Agarwal *et al.*, “Rapid removal of noxious nickel (II) using novel γ -alumina nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes: Kinetic and isotherm studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 224, pp. 618–623, 2016.
- [131] M. E. Mahmoud, G. M. Nabil, M. M. Zaki, and M. M. Saleh, “Starch functionalization of iron oxide by-product from steel industry as a sustainable low cost nanocomposite for removal of divalent toxic metal ions from water,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 137, pp. 455–468, 2019.
- [132] P. P. Bagwade *et al.*, “Synthesis, characterization and supercapacitive application of nanocauliflower-like cobalt tungstate thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method,” *Electrochim. Acta*, vol. 408, p. 139933, 2022.
- [133] S. P. Ratnayake, J. Ren, E. Colusso, M. Guglielmi, A. Martucci, and E. Della Gaspera, “SILAR Deposition of Metal Oxide Nanostructured Films,” *Small*, vol. 17, no. 49, 2021.

- [134] G. Mattox, "Basics of Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method and Characterization Techniques," in *Thin Film Nanomaterials*, 2005.
- [135] S. S. Pujari *et al.*, "Amorphous, hydrous nickel phosphate thin film electrode prepared by SILAR method as a highly stable cathode for hybrid asymmetric supercapacitor," *Synth. Met.*, vol. 280, no. August, p. 116876, 2021.
- [136] I. Jellal *et al.*, "Enhanced photocatalytic activity of supported Cu-doped ZnO nanostructures prepared by SILAR method," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 111, no. August 2020, p. 110669, 2021.
- [137] M. A. Tony, "Low-cost adsorbents for environmental pollution control: a concise systematic review from the prospective of principles, mechanism and their applications," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–23, 2021.
- [138] E. Rosales, J. Mejjide, M. Pazos, and M. A. Sanromán, "Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, pp. 176–192, 2017.
- [139] S. Cao, B. Huang, Z. Q. Zhu, and Y. N. Zhu, "The Adsorption of Heavy Metal from Aqueous Solutions onto the Porous Biomorphic-Genetic Composite of Hydroxyapatite/Carbon with Eucalyptus and Bamboo Template," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 730, pp. 260–264, 2015.
- [140] Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao, and X. Zhang, "Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction," *Carbohydr. Res.*, vol. 340, no. 11, pp. 1914–1917, 2005.
- [141] D. Milošević *et al.*, "Hybrid material based on subgleba of mosaic puffball mushroom (*Handkea utriformis*) as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous solutions," *J. Environ. Manage.*, vol. 297, no. March, 2021.
- [142] S. E. Shim, K. Kim, S. Oh, and S. Choe, "Preparation of ultra fine poly(methyl methacrylate) microspheres in methanol-enriched aqueous medium," *Macromol. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 240–245, 2004.
- [143] M. Dubois, K. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, and F. Smith, "A colorimetric method for the determination of sugars," *Anal. Chem.*, vol. 28, no. 3, pp. 350–356, 1956.
- [144] Marion M. Bradford, "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding," *Anal. Biochem.*, vol. 72, no. 1–2, pp. 248–254, 1976.
- [145] F. Menges, "Spectragryph - optical spectroscopy software." 2018.
- [146] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.
- [147] D. L. Milošević *et al.*, "Structural and surface modification of highly ordered alumina for enhanced removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution," *Desalin. Water Treat.*, vol. 178, pp. 220–239, 2020.
- [148] L. Serrano, E. S. Esakkimuthu, N. Marlin, M. C. Brochier-Salon, G. Mortha, and F. Bertaud, "Fast, Easy, and Economical Quantification of Lignin Phenolic Hydroxyl Groups: Comparison with Classical Techniques," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 5, pp. 5969–5977, 2018.
- [149] S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, D. Janačković, and R. Petrović, "Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.
- [150] S. Lazarević, I. Janković-častvan, B. Potkonjak, D. Janačković, and R. Petrović, "Removal of Co²⁺ ions from aqueous solutions using iron-functionalized sepiolite," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 55, pp. 40–47, 2012.
- [151] S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *K. Sven. Vetenskapsakademiens*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [152] G. M. Y.S. Ho, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol.

- 34, pp. 451–465, 1999.
- [153] Y. S. Ho, “Review of second-order models for adsorption systems,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 681–689, 2006.
- [154] J. Wang and X. Guo, “Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, no. November 2019, p. 122156, 2020.
- [155] M. J. D. Low, “Kinetics of chemisorption of gases on solids,” *Chem. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 267–312, 1960.
- [156] W.J.Weber and J.C.Morris, “Kinetics of adsorption on carbon from solutions,” *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, vol. 89, pp. 31–60, 1963.
- [157] H. Dünwald and C. Wagner, “Untersuchungen über Fehlorderungserscheinungen in Kupferoxydul und deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften (Measurement of Diffusion Rate in the Process of Dissolving Gases in Solid Phases),” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 22B, no. 1, pp. 212–225, 1933.
- [158] H. Qiu, L. Lv, B. C. Pan, Q. J. Zhang, W. M. Zhang, and Q. X. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, 2009.
- [159] S. K. Milonjić, “A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 72, no. 12, pp. 1363–1367, 2007.
- [160] T. R. S. Cadaval, G. L. Dotto, and L. A. A. Pinto, “Equilibrium Isotherms, Thermodynamics, and Kinetic Studies for the Adsorption of Food Azo Dyes onto Chitosan Films,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 202, no. 10, pp. 1316–1323, 2015.
- [161] P. Petrović *et al.*, “The impact of puffball autolysis on selected chemical and biological properties: Puffball extracts as potential ingredients of skin-care products,” *Arch. Biol. Sci.*, vol. 71, no. 4, pp. 721–733, 2019.
- [162] C. Panagiotopoulos and R. Sempéré, “Analytical methods for the determination of sugars in marine samples: A historical perspective and future directions,” *Limnol. Oceanogr. Methods*, vol. 3, no. 10, pp. 419–454, 2005.
- [163] Tatiana A. Belozerskaya Natalya N. GesslerAndrey and A. Aver‘yanov, *Melanin Pigments of Fungi*. 2015.
- [164] J. Nitschke, H. J. Altenbach, T. Malolepszy, and H. Mölleken, “A new method for the quantification of chitin and chitosan in edible mushrooms,” *Carbohydr. Res.*, vol. 346, no. 11, pp. 1307–1310, 2011.
- [165] M. V. Tsurkan, A. Voronkina, Y. Khrunyk, M. Wysokowski, I. Petrenko, and H. Ehrlich, “Progress in chitin analytics,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 252, no. September 2020, p. 117204, 2021.
- [166] D. B. Gachhi and B. S. Hungund, “Two-phase extraction, characterization, and biological evaluation of chitin and chitosan from *Rhizopus oryzae*,” *J. Appl. Pharm. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 116–122, 2018.
- [167] M. V. Tsurkan, A. Voronkina, Y. Khrunyk, M. Wysokowski, I. Petrenko, and H. Ehrlich, “Progress in chitin analytics,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 252, no. September 2020, p. 117204, 2021.
- [168] K. K. Tshinyangu and G. L. Hennebert, “Protein and chitin nitrogen contents and protein content in *Pleurotus ostreatus* var. *columbinus*,” *Food Chem.*, vol. 57, no. 2, pp. 223–227, 1996.
- [169] G. Almendros, F. Martín, F. J. González-Vila, and A. T. Martínez, “Melanins and lipids in *Lycoperdon perlatum* fruit bodies,” *Trans. Br. Mycol. Soc.*, vol. 89, no. 4, pp. 533–537, 1987.
- [170] H. Kawagishi *et al.*, “Fractionation and antitumor activity of the water-in-soluble residue of *Agaricus blazei* fruiting bodies,” *Carbohydr. Res.*, vol. 186, no. 2, pp. 267–273, 1989.
- [171] K. Matsui, N. Kodama, and H. Nanba, “Effects of maitake (*Grifola frondosa*) D-Fraction on the carcinoma angiogenesis,” *Cancer Lett.*, vol. 172, no. 2, pp. 193–198, 2001.
- [172] M. F. Queiroz, K. R. T. Melo, D. A. Sabry, G. L. Sasaki, and H. A. O. Rocha, “Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?,” *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 1, pp.

141–158, 2015.

- [173] W. F. Wolkers, A. E. Oliver, F. Tablin, and J. H. Crowe, “A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses,” *Carbohydr. Res.*, vol. 339, no. 6, pp. 1077–1085, 2004.
- [174] H. Noothalapati *et al.*, “Label-free Chemical Imaging of Fungal Spore Walls by Raman Microscopy and Multivariate Curve Resolution Analysis,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. May, pp. 1–10, 2016.
- [175] A. Culka, J. Jehlička, C. Ascaso, O. Artieda, C. M. Casero, and J. Wierzchos, “Raman microspectrometric study of pigments in melanized fungi from the hyperarid Atacama desert gypsum crust,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 48, no. 11, pp. 1487–1493, 2017.
- [176] Ł. Łopusiewicz, “Waste From The Harvesting Of Button Mushroom (*Agaricus bisporus*) As A Source Of Natural Melanin,” *Folia Pomeranae Univ. Technol. Stetin. Agric. Aliment. Piscaria Zootech.*, vol. 343, no. 47, pp. 23–42, 2018.
- [177] W. M. F. W. Nawawi, K. Y. Lee, E. Kontturi, A. Bismarck, and A. Mautner, “Surface properties of chitin-glucan nanopapers from *Agaricus bisporus*,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 148, pp. 677–687, 2020.
- [178] W. M. F. W. Nawawi, K. Y. Lee, E. Kontturi, A. Bismarck, and A. Mautner, “Surface properties of chitin-glucan nanopapers from *Agaricus bisporus*,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 148, pp. 677–687, 2020.
- [179] J. Janesch, M. Jones, M. Bacher, E. Kontturi, A. Bismarck, and A. Mautner, “Mushroom-derived chitosan-glucan nanopaper filters for the treatment of water,” *React. Funct. Polym.*, vol. 146, no. September 2019, p. 104428, 2020.
- [180] Y. F. Zhou and R. J. Haynes, “Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 11, pp. 909–977, 2010.
- [181] L. Largette and R. Pasquier, “A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, pp. 495–504, 2016.
- [182] F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang, “Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 150, no. 2–3, pp. 366–373, 2009.
- [183] F. Batool, J. Akbar, S. Iqbal, S. Noreen, and S. N. A. Bukhari, “Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis,” *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2018, 2018.
- [184] S. E. Cabaniss, “Forward modeling of metal complexation by NOM: II. Prediction of binding site properties,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 8, pp. 3202–3209, 2011.
- [185] S. Lombardo and W. Thielemans, *Thermodynamics of adsorption on nanocellulose surfaces*, vol. 26, no. 1. Springer Netherlands, 2019.
- [186] C. C. Liu, M. Kuang-Wang, and Y. S. Li, “Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 5, pp. 1438–1445, 2005.
- [187] E. C. Lima, A. A. Gomes, and H. N. Tran, “Comparison of the nonlinear and linear forms of the van’t Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°),” *J. Mol. Liq.*, vol. 311, p. 113315, 2020.
- [188] M. N. Sahmoune, “Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 697–704, 2019.
- [189] M. Srinivasan, C. Ferraris, and T. White, “Cadmium and lead ion capture with three dimensionally ordered macroporous hydroxyapatite,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 22, pp. 7054–7059, 2006.
- [190] Y. Xu, F. W. Schwartz, and S. J. Traina, “Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Hydroxyapatite Surfaces,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 8, pp. 1472–1480, 1994.
- [191] D. Zhang, D. J. Lee, and X. Pan, “Desorption of Hg(II) and Sb(V) on extracellular polymeric substances: Effects of pH, EDTA, Ca(II) and temperature shocks,” *Bioresour. Technol.*, vol. 128, pp. 711–715, 2013.

- [192] S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Tanasković, V. Pavićević, D. Janačković, and R. Petrović, "Sorption of Pb²⁺, Cd²⁺, and Sr²⁺ Ions on Calcium Hydroxyapatite Powder Obtained by the Hydrothermal Method," *J. Environ. Eng.*, vol. 134, no. 8, pp. 683–688, 2008.
- [193] N. A. R. and P E Timchenko, E V Timchenko, E V Pisareva, M Yu Vlasov and O. O. Frolov, "Spectral analysis of allogeneic hydroxyapatite powders," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 748, no. 1, 2017.
- [194] V. V. Nosenko, A. M. Yaremko, V. M. Dzhagan, I. P. Vorona, Y. A. Romanyuk, and I. V. Zatovsky, "Nature of some features in Raman spectra of hydroxyapatite-containing materials," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 47, no. 6, pp. 726–730, 2016.
- [195] M. Prekajski *et al.*, "Synthesis of silver doped hydroxyapatite nanospheres using Ouzo effect," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 10, no. 3, pp. 169–174, 2016.
- [196] I. D. Smičiklas, S. K. Milonjić, P. Pfendt, and S. Raičević, "The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 185–194, 2000.
- [197] Å. Bengtsson and S. Sjöberg, "Surface complexation and proton-promoted dissolution in aqueous apatite systems," *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, no. 9, pp. 1569–1584, 2009.
- [198] Y. Feng *et al.*, "Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 2, pp. 487–494, 2010.
- [199] T. A. Salah, A. M. Mohammad, M. A. Hassan, and B. E. El-Anadouli, "Development of nano-hydroxyapatite/chitosan composite for cadmium ions removal in wastewater treatment," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 1571–1577, 2014.
- [200] N. Van Hoa *et al.*, "Highly porous hydroxyapatite/graphene oxide/chitosan beads as an efficient adsorbent for dyes and heavy metal ions removal," *Molecules*, vol. 26, no. 20, 2021.
- [201] T. A. Salah, A. M. Mohammad, M. A. Hassan, and B. E. El-Anadouli, "Development of nano-hydroxyapatite/chitosan composite for cadmium ions removal in wastewater treatment," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 1571–1577, 2014.
- [202] A. Khawar, Z. Aslam, A. Zahir, I. Akbar, and A. Abbas, "Synthesis of Femur extracted hydroxyapatite reinforced nanocomposite and its application for Pb(II) ions abatement from aqueous phase," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 122, no. li, pp. 667–676, 2019.
- [203] I. Mobasherpour, E. Salahi, and M. Pazouki, "Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 439–446, 2012.
- [204] L. Silvester *et al.*, "Structural, textural and acid-base properties of carbonate-containing hydroxyapatites," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 29, pp. 11073–11090, 2014.
- [205] K. Kadlec, K. Adamska, and A. Voelkel, "Characterization of ceramic hydroxyapatite surface by inverse liquid chromatography in aquatic systems," *Talanta*, vol. 147, pp. 44–49, 2016.
- [206] K. Viipsi, S. Sjöberg, K. Tõnsuaadu, and A. Shchukarev, "Cd²⁺ and Zn²⁺ sorption on apatite in the presence of EDTA and humic substance," *E3S Web Conf.*, vol. 1, no. April, 2013.
- [207] I. Smičiklas, S. Dimović, I. Plečaš, and M. Mitrić, "Removal of Co²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite," *Water Res.*, vol. 40, no. 12, pp. 2267–2274, 2006.
- [208] A. Corami, S. Mignardi, and V. Ferrini, "Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 317, no. 2, pp. 402–408, 2008.
- [209] M. Ferri, S. Campisi, M. Scavini, C. Evangelisti, P. Carniti, and A. Gervasini, "In-depth study of the mechanism of heavy metal trapping on the surface of hydroxyapatite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 475, no. October 2018, pp. 397–409, 2019.
- [210] D. Charumathi, R. Vimala, and N. Das, "Langmuir and Freundlich isotherms for describing lead (II) adsorption on pretreated macrofungus (*Agaricus bisporus*)," vol. 7, no. 2, pp. 307–

310, 2008.

- [211] D. Van Dat, L. E. Van Thuan, L. E. Hoang Sinh, T. A. Dinh Hien, and N. Hoai Thuong, "Effectiveness of calcium deficiency in nanosized hydroxyapatite for removal of Fe(II), Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions," *J. Nano Res.*, vol. 56, no. II, pp. 17–27, 2019.
- [212] F. Fernane, S. Boudia, and F. Aiouache, "Removal Cu(II) and Ni(II) by natural and synthetic hydroxyapatites: A comparative study," *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 13–15, pp. 2856–2862, 2014.
- [213] M. Ferri, S. Campisi, and A. Gervasini, "Nickel and cobalt adsorption on hydroxyapatite: a study for the de-metalation of electronic industrial wastewaters," *Adsorption*, vol. 25, no. 3, pp. 649–660, 2019.
- [214] Y. Lei, J. J. Guan, W. Chen, Q. F. Ke, C. Q. Zhang, and Y. P. Guo, "Fabrication of hydroxyapatite/chitosan porous materials for Pb(ii) removal from aqueous solution," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 32, pp. 25462–25470, 2015.
- [215] P. T. Nguyen *et al.*, "Treatment of Cd²⁺ and Cu²⁺ Ions Using Modified Apatite Ore," *J. Chem.*, vol. 2020, 2020.
- [216] D. V. Quang, T. A. Hatton, and M. R. M. Abu-Zahra, "Thermally Stable Amine-Grafted Adsorbent Prepared by Impregnating 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mesoporous Silica for CO₂ Capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 29, pp. 7842–7852, 2016.
- [217] S. qin Yang *et al.*, "Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 62–63, pp. 8–14, 2012.
- [218] L. Z. Fan, Y. S. Hu, J. Maier, P. Adelhelm, B. Smarsly, and M. Antonietti, "High electroactivity of polyaniline in supercapacitors by using a hierarchically porous carbon monolith as a support," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3083–3087, 2007.
- [219] Y. K. Park, E. H. Tadd, M. Zubris, and R. Tannenbaum, "Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides," *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 9, pp. 1506–1512, 2005.
- [220] L. Wu and Z. Yin, "Sulfonic acid functionalized nano γ -Al₂O₃ catalyzed per-O-acetylated of carbohydrates," *Carbohydr. Res.*, vol. 365, pp. 14–19, 2013.
- [221] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, "Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010.
- [222] Y. Wang, W. Eli, L. Zhang, H. Gao, Y. Liu, and P. Li, "A new method for surface modification of nano-CaCO₃ and nano-Al₂O₃ at room temperature," *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, no. 2, pp. 203–205, 2010.
- [223] K. P. Furlan *et al.*, "Highly porous α -Al₂O₃ ceramics obtained by sintering atomic layer deposited inverse opals," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 14, pp. 11260–11264, 2017.
- [224] R. S. S. Sontheimer H., John C. Crittenden, *Activated carbon for water treatment*, 2nd ed. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH), 1988.
- [225] Ž. N. Todorović, S. K. Milonjić, and V. T. Dondur, "The influence of the solid/liquid ratio on the point of zero charge of alumina," *Mater. Sci. Forum*, vol. 453–454, no. May, pp. 361–366, 2004.
- [226] J. J. Gulicovski, L. S. Čerović, and S. K. Milonjić, "Point of zero charge and isoelectric point of alumina," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 23, no. 6, pp. 615–619, 2008.
- [227] S. L. Pala, W. K. Biftu, M. Suneetha, and K. Ravindhranath, "Effective adsorbents based on nano mixed (Al-Fe-Zr) oxide synthesised by new green methods: for the simultaneous extraction of phosphate and chromate from contaminated water," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–21, 2021.
- [228] M. Li, H. Liu, H. Zhu, H. Gao, S. Zhang, and T. Chen, "Kinetics and mechanism of Sr(II) adsorption by Al-Fe₂O₃: Evidence from XPS analysis," *J. Mol. Liq.*, vol. 233, pp. 364–369, 2017.
- [229] K. Araucz, A. Aurich, and D. Kołodyńska, "Novel multifunctional ion exchangers for metal

- ions removal in the presence of citric acid,” *Chemosphere*, vol. 251, 2020.
- [230] M. M. Tehrani, S. Abbasizadeh, A. Alamdari, and S. E. Mousavi, “Prediction of simultaneous sorption of copper(II), cobalt(II) and zinc(II) contaminants from water systems by a novel multi-functionalized zirconia nanofiber,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 62, pp. 403–417, 2017.
- [231] D. Budimirović *et al.*, “Efficient As(V) removal by A-FeOOH and A-FeOOH/A-MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 119, no. V, pp. 75–86, 2017.
- [232] K. A. Taleb *et al.*, “Efficient pollutants removal by amino-modified nanocellulose impregnated with iron oxide,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 81, no. 10, pp. 1199–1213, 2016.
- [233] S. Abbasizadeh, A. R. Keshtkar, and M. A. Mousavian, “Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by a novel cast PVA/TiO₂ nanohybrid adsorbent functionalized with amine groups,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1656–1664, 2014.
- [234] N. K. Koju, X. Song, Q. Wang, Z. Hu, and C. Colombo, “Cadmium removal from simulated groundwater using alumina nanoparticles: behaviors and mechanisms,” *Environ. Pollut.*, vol. 240, no. April, pp. 255–266, 2018.
- [235] V. Hernández-Morales, R. Nava, Y. J. Acosta-Silva, S. A. Macías-Sánchez, J. J. Pérez-Bueno, and B. Pawelec, “Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 133–142, 2012.
- [236] Z. S. Veličković *et al.*, “Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater,” *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 8, no. 2, pp. 501–511, 2013.
- [237] H. Hohl and W. Stumm, “Interaction of Pb²⁺ with hydrous γ -Al₂O₃,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 55, no. 2, pp. 281–288, 1976.
- [238] P. Kampalanonwat and P. Supaphol, “Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 12, pp. 3619–3627, 2010.
- [239] M. Iqbal, N. Iqbal, I. A. Bhatti, N. Ahmad, and M. Zahid, “Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste,” *Ecol. Eng.*, vol. 88, pp. 265–275, 2016.
- [240] G. D. Vuković *et al.*, “Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, pp. 238–248, 2010.
- [241] G. D. Vuković *et al.*, “Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 173, no. 3, pp. 855–865, 2011.
- [242] R. R. M.A.Ahmed, Samiha T.Bishay, “Water detoxification using gamma and alfa alumina nanoparticles prepared by micro emulsion route,” *Nano Sci. Nano Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 64–74, 2015.
- [243] M. Karanac *et al.*, “The removal of Zn²⁺, Pb²⁺, and As(V) ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent,” *Waste Manag.*, vol. 78, pp. 366–378, 2018.
- [244] Y. Zhai *et al.*, “Functional gigaporous polystyrene microspheres facilitating separation of poly(ethylene glycol)-protein conjugate,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 712, pp. 152–161, 2012.
- [245] Salmahaminati and Jumina, “Synthesis 1-Propanol from Propanoic Acid,” no. May 2016, 2017.
- [246] J. Perendija *et al.*, “Bio-membrane based on modified cellulose, lignin, and tannic acid for cation and oxyanion removal: Experimental and theoretical study,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 147, pp. 609–625, 2021.

Biografija

Dragana Milošević je rođena 28.12.1986. godine u Beogradu gde je završila osnovnu i srednju školu. Osnovne akademske studije upisala je školske 2005/2006. godine na Tehnološko – metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2013. godine, na smeru Neorganska hemijska tehnologija odbranom diplomskog rada na temu „Određivanje kristalizacionih karakteristika germanatnofosfatnog stakla diferencijalno – termijskom analizom”, pod mentorstvom dr Snežane Grujić, redovnog profesora Tehnološko – metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Školske 2013/2014. godine upisala je master akademske studije. Master rad pod nazivom: „Primena sepiolita modifikovanog nanočestica gvožđa za uklanjanje hroma(VI) iz vodenih rastvora“ odbranila je pod mentorstvom dr Rade Petrović, redovnog profesora Tehnološko – metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu (smer: Hemijsko inženjerstvo). Školske 2014/2015. godine upisala je doktorske akademske studije na Tehnološko – metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, pod mentorstvom dr Rade Petrović. Na doktorskim studijama je uspešno položila sve ispite predviđene planom i programom, sa prosečnom ocenom 9,91.

Od februara 2017. godine do danas zaposlena je u Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju – Institut nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, u Centru za Ekologiju i tehnouekonomiku. U maju 2019. godine izabrana je u zvanje istraživač saradnik. Dragana Milošević je od 2017. do 2019. godine bila angažovana na projektu osnovnih istraživanja OI 176018 pod nazivom „Geološka i ekotoksikološka istraživanja u identifikaciji geopatogenih zona toksičnih elemenata u akumulacijama vode za piće – istraživanje metoda i postupaka smanjivanja uticaja biogeochemijskih anomalija“, finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Od januara 2022. godine je angažovan na projektu Ideje, finansiranog od strane Fonda za nauku broj 7739802, pod nazivom „Advanced Catalysts for Low Temperature Fuel Cells: From Model System to Sustainable Catalysts“.

U okviru Analitičko – ekološke laboratorije Centra za Ekologiju i tehnouekonomiku Dragana Milošević je od 2017 do 2020 godine radila na zdravstvenoj ispravnost predmeta opšte upotrebe, kao i na obezbeđenju dokumentovanog sistema za akreditaciju laboratorije u skladu sa zahtevima međunarodnog standarda SRPS ISO/IEC 17025:2017. Takođe, radila je validacije/verifikacije metoda, uspostavljanje sistema interne kontrole kvaliteta u cilju potvrđivanja validnosti obavljenih ispitivanja/etaloniranja odnosno obezbeđenja poverenja u kvalitet analitičkih postupaka. Aktivno je učestvovala u pripremi laboratorije za akreditaciju od strane ATS-a. Učestvovala je u PT šemama i Međulaboratorijskim ispitivanjima, formiranju kontrolnih karata, kao i korišćenju statističkih metoda u cilju obrade podataka interne kontrole, izradi izveštaja, uputstava, radnih zapisa i sve ostale potrebne dokumentacije.

Od 2018. Godine učestvuje u radu Regionalnog centra za talente Beograd 2 kao član Žirija na Republičkom takmičenju: Smotra istraživačkih radova učenika srednjih škola u oblasti životne sredine i svetskog takmičenja: International Conference for Young Scientist (ICYS) – Environmental Sciences.

Naučnoistraživački rad Dragane Milošević pripada naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo. Dragana Milošević je kao autor i koautor učestvovala u izradi i publikovanju ukupno osam radova u kategorijama: dva rada kategorije M21, dva rada kategorije M23, jedan rad kategorije M24 i tri rada kategorije M51. Iz oblasti istraživanja kojom se bavi, autor je i koautor dvadeset i četiri saopštenja prikazanih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja (M33, M34, M63, M64).

Verifikacija naučnog doprinosa u vezi sa doktorskom disertacijom

Objavljeni naučni radovi:

1. D. Milošević, S. Lević, S. Lazarević, Z. Veličković, A. Marinković, R. Petrović, P. Petrović, Hybrid material based on subgleba of mosaic puffball mushroom (*Handkea utriformis*) as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Environ. Manage.*, 297 (2021) 113358, IF (2020) = 6,789, ISSN: 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113358>

2. D.L. Milošević, N.Z. Tomić, V.R. Đokić, M.M. Vidović, Z.S. Veličković, R. Jančić-Heinemann, A.D. Marinković, Structural and surface modification of highly ordered alumina for enhanced removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution, *Desalin. Water Treat.*, 178 (2020) 220–239, IF (2020)= 1,254, ISSN: 1944-3994, [doi: 10.5004/dwt.2020.24982](https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24982)

Saopštenja:

1. D. Milošević, J. Kovačina, M. Bugarčić, A. Simović, P. Petrović, A. Marinković, R. Petrović, Efficient removal of Cd^{2+} from aqueous solution using subgleba of mushroom *Handkea utriformis*, VII International Congress Engineering, Environment and Materials in Process Industry, March 17th – 19th 2021, Jahorina – Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, p. 73. ISBN: 978-99955-81-38-1

2. D. Milošević, M. Milošević, J. Perendija, Ž. Milovanović, P. Petrović, A. Marinković, R. Petrović, Structurally modified three-dimensionally ordered (3DOM) alumina linked to subgleba of *Handkea utriformis* for Pb^{2+} removal, 14th Symposium Novel Technologies and Economic Development, 22th – 23th October 2021, Leskovac, Serbia. ISBN 978-86-89429-44-2

3. D. Milošević, Ž. Milovanović, S. Popović, P. Petrović, R. Pjanović, R. Petrović, Hemijska i strukturna karakterizacija subglebe trbušaste puhare (*Handkea utriformis*) kao adsorbenta za uklanjanje metala iz vodenih rastvora, – 41. Međunarodna konferencija Vodovod i kanalizacija '20, 13. – 16. oktobar 2020, Kraljevo, str. 50 – 55. ISBN 978-86-82563-23-5

4. D. Milošević, J. Perendija, M. Milošević, N. Tomić, Z. Veličković, A. Marinković, Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution using amino functionalized three-dimensionally ordered (3DOM) alumina, 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 11th – 13th June 2019, p. 119, Belgrade, Serbia. ISBN 978-86-80109-22-0

5. D. Milošević, M. Milošević, M. Popović, J. Perendija, A. Simović, N. Tomić, A. Marinković: Equilibrium, mechanism and kinetic of Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption using amino functionalized three-dimensionally ordered (3DOM) alumina, – 13th Symposium Novel Technologies and Economic Development, 18th – 19th October 2019, Leskovac, Serbia, p. 155. ISBN 978-86-89429-35-0

6. D.L. Milošević, P.M. Petrović, A.D. Marinković, R.D. Petrović, Efficient removal of Pb^{2+} from aqueous solution using hybrid material based on chitin and hydroxyapatite, 7th Conference of the Young Chemists of Serbia, 2nd November 2019, Belgrade, Serbia, p. 145. ISBN 978-86-7132-076-4

7. D. Milošević, J. Perendija, M. Milošević, J. Rusmirović, N. Tomić, M. Vidović, A. Marinković, Površinska modifikacija adsorbenta na bazi celuloze polietileniminom u cilju efikasnijeg uklanjanja teških metala, – 18th International Conference Water supply and sewage systems, 30th May – 1st June 2018, Jahorina – Pale, Bosnia and Herzegovina, pp. 203 – 208.
ISBN: 978–86–82931–85–0

8. D. Milošević, N. Tomić, M. Milošević, A. Marinković, Removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using structurally modified three–dimensionally ordered (3DOM) alumina, – 6th Conference of the Young Chemists of Serbia, 27th October 2018, Belgrade, Serbia, p. 97.
ISBN 978–86–7132–072–6

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Dragana L. Milošević

Broj indeksa 4009/2014

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Modifikacija, karakterizacija i primena adsorbenata na bazi gljive *Handkea utriformis* za uklanjanje jona metala iz vode

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

Potpis autora

U Beogradu, 25.06.2022.



Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Dragana L. Milošević

Broj indeksa 4009/2014

Studijski program Hemijsko inženjerstvo

Naslov rada Modifikacija, karakterizacija i primena adsorbenata na bazi gljive *Handkea utriformis* za uklanjanje jona metala iz vode

Mentor dr Rada Petrović, redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet

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

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

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

Potpis autora

U Beogradu, 25.06.2022.



Izjava o korišćenju

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

Modifikacija, karakterizacija i primena adsorbenata na bazi gljive *Handkea utriformis* za uklanjanje jona metala iz vode

koja je moje autorsko delo.

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

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

1. Autorstvo (CC BY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA) 4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

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

Potpis autora

U Beogradu, 25.06.2022.



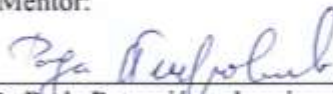
1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje,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

Ocena izveštaja o proveru originalnosti doktorske disertacije

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu i nalaza u izveštaju iz programa iThenticate kojim je izvršena provera originalnosti doktorske disertacije „ Modifikacija, karakterizacija i primena adsorbenata na bazi gljive *Handkea utriformis* za uklanjanje jona metala iz vode”, autora Dragane L. Milošević, master inženjera tehnologije, konstatujem da utvrđeno podudaranje teksta iznosi 10%. Ovaj stepen podudarnosti pretežno je posledica upotrebljenih ličnih imena, bibliografskih podataka o korišćenoj literaturi, kao i prethodno publikovanih rezultata doktorandovih istraživanja, koji su proistekli iz njene disertacije što je u skladu sa članom 9. Pravilnika. Na osnovu svega iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujemo da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti.

U Beogradu, 23.06.2022.

Mentor:



Dr Rada Petrović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet