

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Snežana D. Mihajlović

**MODIFIKACIJA I PRIMENA OTPADNIH
PREDIVA PAMUKA ZA UKLANJANJE JONA
TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA**

doktorska disertacija

Beograd, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Snežana D. Mihajlović

**MODIFICATION AND APPLICATION OF
COTTON WASTE YARNS FOR REMOVAL OF
HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS
SOLUTIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Mentor:

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

Članovi komisije:

Dr Mirjana Ristić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

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

Dr Ana Kalijadis, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Dr Marina Maletić, naučni saradnik
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

Datum odbrane _____

Mojoj voljenoj porodici s ljubavlju

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

Zahvaljujem se mentorki dr Katarini Trivunac, docentu Tehnološko-metalurškog fakulteta, na angažovanju i korisnim savetima koji su doprineli kvalitetu ove doktorske disertacije.

Ostalim članovima komisije, dr Mirjani Ristić, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Aleksandri Perić-Grujić, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Ani Kalijadis, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča" i dr Marini Maletić, naučnom saradniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta, zahvaljujem se na stručnim savetima i sugestijama.

Želim da se posebno zahvalim dr Mariji Vukčević, asistentu sa doktoratom Tehnološko-metalurškog fakulteta, na ukazanoj stručnoj pomoći i podršci, divnoj saradnji, strpljenju i razumevanju, tokom izrade eksperimenata i pisanja disertacije kao i dva zajednička rada.

Dr Biljani Pejić, profesoru strukovnih studija na Akademiji tehničko-umetničkih strukovnih studija Beograd, zahvaljujem se na saradnji iz koje su proizašla dva rada u međunarodnim časopisima.

Zahvalnost dugujem i kolegama iz drugih laboratorija i ustanova, koji su mi pomogli u istraživanju karakterizacije materijala i ostalih analiza.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na podršci i ljubavi koju su mi pružili svih ovih godina da istrajem i ostvarim svoj cilj.

MODIFIKACIJA I PRIMENA OTPADNIH PREDIVA PAMUKA ZA UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA

REZIME

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je primena jeftinih, lako dostupnih, otpadnih materijala na prirodnoj bazi (pamuk i pamuk/poliestar), kao adsorbenata za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda. Prekomerna proizvodnja i potrošnja tekstilnih proizvoda (vlakana, prediva, raznih tkanina, odeće i dr.) dovodi do nastajanja ogromnih količina tekstilnog otpada. Otpad generisan iz tekstilne industrije, iako nije glavni po obimu, jedan je od značajnijih koji utiču na zagađenje životne sredine. Prediva pamuk i pamuk/poliestar, korišćena u ovom radu predstavljaju industrijski otpad koji potiče iz industrije dekorativnih tkanina SIMPO Dekor (Vranje, Srbija). Otpadno predivo pamuk (P) u svojoj strukturi sadrži porozna, biorazgradiva, hidrofilna celulozna vlakna, koja se sastoje od uređenih kristalnih i pristupačnih amorfnih oblasti, sposobnih za adsorpciju. Mešavina pamuk/poliestar (P/PES) pored pamuka, u svom sastavu ima i poliestarska vlakna koja su dobijena od sintetičkog polimera polietilen tereftalata koji sadrži estarsku grupu. Poliestarska vlakna imaju izrazitu kristalnu i gustu strukturu, pa ih karakteriše niska adsorpcija vlage. Zahvaljujući svojoj specifičnoj strukturi i velikom broju funkcionalnih grupa, otpadni celulozni materijali se sve više koriste za prečišćavanje otpadne vode. U cilju povećanja adsorpcionih kapaciteta, ispitivana prediva su podvrgnuta hemijskoj (10% i 18% rastvorom natrijum-hidroksida) i termičkoj modifikaciji (klasična i hidrotermalna karbonizacija), kao i naknadnoj aktivaciji termički modifikovanih materijala. Karakterizacija polaznih i modifikovanih materijala izvršena je primenom sledećih tehnika: skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM), tačke nultog naelektrisanja (engl. *pH Point of Zero Charge*, pH_{pzc}), metode za analizu adsorpciono/desorpcionih izoterma azota (engl. *Brunauer-Emmett-Teller*, BET), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR), B remove (engl. *Boehm*) titracije za određivanje kiseoničnih grupa. Na osnovu dobijenih rezultata, ispitan je uticaj primenjenih modifikacija na strukturne, površinske i adsorpcione karakteristike ispitivanih prediva.

Nakon karakterizacije, polazni i hemijski modifikovani uzorci su testirani kao adsorbenti za uklanjanje odabranih teških metala (Pb(II), Cd(II), Cr(III), As(V)) u različitim jonskim smešama (rastvori pojedinačnih jona, binarne i četvorjonske smeše za kompetitivna ispitivanja). Termički modifikovani i naknadno aktivirani uzorci su testirani kao adsorbenti za uklanjanje teških metala Pb(II) i Cd(II). Proces adsorpcije je ispitan u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu. Za procenu mogućnosti ponovne upotrebe, svi uzorci (nemodifikovani i modifikovani) su nakon adsorpcije podvrgnuti desorpcionom postupku. Koncentracija jona teških metala u rastvoru merena je masenom spektrometrijom sa indukovano spregnutom plazmom (engl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) i atomskom adsorpcionom spektroskopijom (engl. *Atomic absorption spectroscopy*, AAS). Da bi se ispitala brzina adsorpcije procesa, eksperimentalni podaci kinetike adsorpcije obrađeni su pseudo-prvim, pseudo-drugim i modelom unutarčestične difuzije (Weber-Morris). Lengmirovi i Frojndlihoivi izotermni modeli korišćeni su za dobijanje informacija o adsorpcionim mehanizmima, afinitetima adsorbenata prema jonima teških metala i maksimalnim adsorpcionim kapacitetima nemodifikovanih i modifikovanih prediva.

Na osnovu dobijenih rezultata pokazano je da se nemodifikovana otpadna prediva, pamuk i pamuk/poliestar, mogu efikasno primenjivati za uklanjanje ispitivanih jona, s obzirom da hemijska modifikacija (10% i 18% rastvorom NaOH), nije dala značajno povećanje adsorpcionih kapaciteta. Iako su za otpadno predivo P postignuti veći maksimalni adsorpcioni kapaciteti i otpadno predivo P/PES može se efikasno koristiti za uklanjanje posebno jona Pb(II) i Cr(III) iz vode. Najveći kapaciteti uklanjanja su postignuti za jone Pb(II), posmatrajući rastvore pojedinačnih jona, binarne

i četvorjonske smeše, dok su za jone As(V) dobijeni najmanji kapaciteti uklanjanja. Kao efikasni adsorbenti za uklanjanje jona Pb(II) iz vode pokazali su se i uzorci dobijeni klasičnom i hidrotermalnom karbonizacijom i naknadnom aktivacijom pamuka, za razliku od uzoraka čiji je prekursor predivo pamuk/poliestar, koji su bili manje efikasni. Niže efikasnosti su dobijene kod svih termički modificovanih i naknadno aktiviranih materijala prilikom uklanjanja jona Cd(II). Uzorci nemodifikovanih i alkalno modificovanih prediva pamuka, mogu se efikasno koristiti za uklanjanje Pb(II) iz vode u najmanje dva ciklusa (adsorpcija/desorpcija), dok su za nemodifikovana i alkalno modificovana prediva pamuk/poliestar dobijene niže vrednosti efikasnosti uklanjanja. Uzorci nemodifikovanih i alkalno modificovanih prediva, mogu se koristiti za efikasno uklanjanje jona Cd(II), Cr(III) i As(V), samo u jednom ciklusu. Nakon analize tri ciklusa adsorpcije/desorpcije u protočnom sistemu na pamuku modificovanom hidrotermalnom karbonizacijom i naknadnom aktivacijom, može se zaključiti da se ovaj uzorak može uspešno koristiti za ponovnu adsorpciju jona Pb(II) u više ciklusa. S obzirom da je otpadno predivo P, biorazgradivo i ne sadrži štetne materije osim adsorbovanih teških metala, može se nakon upotrebe iskoristiti za poboljšanje kvaliteta zemljišta kao kompost, sa dozvoljenim sadržajem azota i teških metala.

Ključne reči: Otpadna pamučna prediva, hemijska i termička modifikacija, adsorpcija, joni teških metala, vodeni rastvori

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK:

MODIFICATION AND APPLICATION OF COTTON WASTE YARNS FOR REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The subject of research of this doctoral dissertation is the application of cheap, easily available, natural based waste materials (cotton and cotton/polyester), as adsorbents for the removal of heavy metal ions from wastewater. Excessive production and consumption of textile products (fibers, yarns, various fabrics, clothes, etc.) leads to the creation of huge amounts of textile waste. Waste generated from the textile industry, although not the main one in terms of volume, is one of the more significant ones affecting environmental pollution. The cotton and cotton/polyester yarns used in this work represent industrial waste originating from the decorative fabric industry SIMPO Dekor (Vranje, Serbia). Cotton waste yarn (P) in its structure contains porous, biodegradable, hydrophilic cellulose fibers, which consist of ordered crystalline and accessible amorphous areas, capable of adsorption. The cotton/polyester (P/PES) mixture, in addition to cotton, also contains polyester fibers obtained from the synthetic polymer polyethylene terephthalate, which contains an ester group. Polyester fibers have a distinct crystalline and dense structure, so they are characterized by low moisture adsorption. Thanks to its specific structure and a large number of functional groups, waste cellulosic materials are increasingly used for wastewater treatment. In order to increase adsorption capacities, the examined yarns were subjected to chemical (10% and 18% sodium hydroxide solution) and thermal modification (classical and hydrothermal carbonization), as well as, the subsequent activation of thermally modified materials. The characterization of the starting and modified materials was carried out using the following techniques: scanning electron microscopy (SEM), point of zero charge (pHpzc), methods for the analysis of nitrogen adsorption/desorption isotherms (Brunauer–Emmett–Teller, BET), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Boehm titrations for the determination of oxygen groups. Based on obtained results, the influence of applied modification techniques on the structural, surface, and adsorption properties was examined.

After characterization, the initial and chemically modified samples were tested as adsorbents for the removal of selected heavy metals (Pb(II), Cd(II), Cr(III), As(V)) in different ionic mixtures (solutions of single ions, binary and four-ion mixtures for competitive tests). Thermally modified and subsequently activated samples were tested as adsorbents for the removal of heavy metals Pb(II) and Cd(II). The adsorption process was investigated in laboratory conditions in a batch system. To evaluate the possibility of reuse, all samples (unmodified and modified) were subjected to a desorption procedure after adsorption. The concentration of heavy metal ions in the solution was measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectroscopy (AAS). In order to investigate the speed of the adsorption process, the experimental data of the adsorption kinetics were processed by the pseudo-first, pseudo-second and intraparticle diffusion (Weber-Morris) models. Langmire's and Freundlich's isotherm models were used to obtain information on adsorption mechanisms, adsorbent affinities for heavy metal ions and maximum adsorption capacities of unmodified and modified yarns.

Based on the obtained results, it was shown that unmodified waste yarns, cotton and cotton/polyester, can be effectively applied for the remove of tested ions, given that chemical modification (10% and 18% NaOH solution) did not significantly increase in adsorption capacity. Although higher maximum adsorption capacities were achieved for P waste yarn, P/PES waste yarn can be also effectively used to remove especially Pb(II) and Cr(III) ions from water. The highest removal capacities were achieved for Pb(II) ions, observing solutions of single ions, binary and four-ion mixtures, while the lowest removal capacities were obtained for As(V) ions. Samples obtained by classic and hydrothermal carbonization

and subsequent activation of cotton proved to be effective adsorbents for removing Pb(II) ions from water, in contrast to samples whose precursor is cotton/polyester yarn, which were less effective. Lower efficiencies were obtained with all thermally modified and subsequently activated materials when removing Cd(II) ions. Samples of unmodified and alkali-modified cotton yarns can be effectively used to remove Pb(II) from water in at least two cycles (adsorption/desorption), while for unmodified and alkaline modified cotton/polyester yarns, lower removal efficiency values were obtained. Samples of unmodified and alkali-modified yarns can be used for efficient removal of Cd(II), Cr(III) and As(V) ions, in only one cycle. After analyzing three cycles of adsorption/desorption in a flow system on cotton modified by hydrothermal carbonization and subsequent activation, it can be concluded that this sample can be successfully used for re-adsorption of Pb(II) ions in multiple cycles. Given that the waste yarn is P, biodegradable and does not contain harmful substances except adsorbed heavy metals, it can be used after use to improve the quality of the soil as compost, with the permitted content of nitrogen and heavy metals.

Keywords: Waste cotton yarns, chemical and thermal modification, adsorption, heavy metal ions, aqueous solutions

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Environmental Engineering

UDC number:

SPISAK SKRAĆENICA

AAS	Atomska apsorpciona spektroskopija (engl. <i>Atomic absorption spectroscopy</i>)
AGU	Anhidroglukopiranozna jedinica
BET	Adsorpciona izoterma po Brunauer, Emet i Teleru (engl. <i>Brunauer–Emmett–Teller</i>)
BPK	Biološka potrošnja kiseonika
CM	Celulozni materijali
EDTA	Etilendiamintetrasirćetna kiselina
EDX	Energijska disperziona spektrometrija (engl. <i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (engl. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
gg	Goš-goš konformacija
gt	Goš-trans konformacija
HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
HTC	Hidrotermalna karbonizacija
ICP-MS	Masena spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (engl. <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
IEP	Izoelektrična tačka (engl. <i>Isoelectric point</i>)
IR	Infracrvena spektroskopija (engl. <i>Infrared Spectroscopy</i>)
NMR	Nuklearno magnetna rezonanca (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
P	Pamuk
P ₁₀	Pamuk modifikovan sa 10% NaOH
P ₁₈	Pamuk modifikovan sa 18% NaOH
P _c	Pamuk modifikovan klasičnom karbonizacijom
P _{c,ac}	Pamuk modifikovan klasičnom karbonizacijom i naknadnom aktivacijom
Ph	Pamuk modifikovan hidrotermalnom karbonizacijom
Ph,ac	Pamuk modifikovan hidrotermalnom karbonizacijom i naknadnom aktivacijom
P/PES	Pamuk/poliestar
P/PES ₁₀	Pamuk/poliestar modifikovan sa 10% NaOH
P/PES ₁₈	Pamuk/poliestar modifikovan sa 18% NaOH
P/PES _c	Pamuk/poliestar modifikovan klasičnom karbonizacijom
P/PES _h	Pamuk/poliestar modifikovan hidrotermalnom karbonizacijom
P/PES _{c,ac}	Pamuk/poliestar modifikovan klasičnom karbonizacijom i naknadnom aktivacijom
P/PES _{h,ac}	Pamuk/poliestar modifikovan hidrotermalnom karbonizacijom i naknadnom aktivacijom
PES	Poliestar

PET	Polietilen tereftalat
pH _{pzc}	Tačka nultog naelektrisanja (engl. <i>pH Point of Zero Charge</i>)
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SFG	Generisana zbirna frekvencija (engl. <i>Sum Frequency Generation</i>)
TGA	Termogravimetrijska analiza (engl. <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TOC	Ukupni organski ugljenik (engl. <i>Total Organic Carbon</i>)
tg	Trans-goš konformacija
TPD	Temperaturno programirana desorpcija (engl. <i>Temperature Programmed Desorption</i>)
XRD	Rendgenska difrakcija (engl. <i>X-ray diffraction</i>)
ζ	Zeta potencijal

SPISAK SLIKA

Slika 1. Neki izvori celuloznih materijala (Zabed et al., 2016; Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, (<i>"Sl. glasnik RS"</i> , br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021)).....	3
Slika 2. Osnovne strukturne komponente celuloznih materijala – celuloza, hemiceluloza i lignin (slike su preuzete i modifikovane iz T. Li & Takkellapati, 2018; Salimi et al., 2016)	4
Slika 3. Globalna proizvodnja vlakana u 2020/2021. godini (Textile Exchange, 2021)	6
Slika 4. Procentualno učešće (a) proizvodnje i (b) potrošnje pamuka po zemljama u 2020/2021.god. (Textile Exchange, 2021)	7
Slika 5. Izgled (a) sirove biljke (Rumi et al., 2021), (b) vlakna (Aghmih et al., 2022) i (c) otpadnog prediva pamuka	8
Slika 6. Molekularna struktura celuloze (slika preuzeta i modifikovana iz (Festucci-Buselli et al., 2007))	9
Slika 7. Konformacije “stolice” β -D-anhidroglukopiranoze (Credou & Berthelot, 2014)	10
Slika 8. Polimorfi celuloze I i celuloze II (Kushan, 2021)	11
Slika 9. Prikaz (a) slojevite strukture pamučnog vlakna i (b) poprečnog preseka pamuka sa označenim karakterističnim mestima dostupnosti reagensima (Chettra, 2006)	12
Slika 10. Struktura mešavine pamuk/poliestar (Rastgoo et al., 2020)	13
Slika 11. Strukturna formula i prikaz modela polietilen tereftalata (https://www.alamy.com/polyethylene-terephthalate-pet-pete-polyester-plastic-chemical-structure-image66803662.html , n.d.)	14
Slika 12. Polukristalni struktura PES-a (Demirel et al., 2011)	15
Slika 13. Konformacioni izomeri PET-a (a) trans i (b) trans, goš (+) i goš (-) (Rizzo et al., 2018).....	15
Slika 14. Šematski prikaz alkalne modifikacije celuloznog vlakna sa NaOH (Gwon et al., 2010).....	17
Slika 15. Jonska razmena na adsorbentu celuloze nakon alkalne modifikacije (Tomczak, 2020)	18
Slika 16. Degradacija pamuka usled dejstva kiseline (Wakelyn, 2006)	19
Slika 17. Šematski prikaz transformacije hidroksilnih grupa u karboksilne u prisustvu HNO ₃ i adsorpcija jona Cd(II) (Ai et al., 2020)	20
Slika 18. Selektivna oksidacija celuloze pamuka pomoću natrijum-perjodata (Андреевна et al., 2018)	21
Slika 19. Mehanizam modifikovanja površine pamučne celuloze dikarbonskom kiselinom (Yuranova et al., 2007)	22
Slika 20. Šematski prikaz pripreme karboksimetil celuloze i adsorpcija jona Cu(II) (J. Wang et al., 2017)	23
Slika 21. Šematski prikaz strukture pora i površinskih funkcionalnih grupa ugljeničnog materijala (Sultana et al., 2022)	24
Slika 22. Ključni faktori hidrotermalne karbonizacije celuloznih materijala (preuzeto i modifikovano iz (Cao et al., 2021))	27

Slika 23. Modifikacija PES-a polivinilaminom i mehanizam hemisorpcije jona hroma (A: PES i polivinilamin u rastvoru, B: veza PES-a sa amidnom grupom, C: formiranje amonijum grupe na niskim vrednostima pH, D: hemisorpcija jona hroma na modifikovanim vlaknima PES-a (Mayer-Galla, 2012)	29
Slika 24. Izvori zagađenja voda teškim metalima.....	30
Slika 25. Mehanizmi adsorpcije teških metala (preuzeto i modifikovano iz (Ramírez Calderón et al., 2020)).....	36
Slika 26. Šematski prikaz procesa desorpcije (Vaghetti et al., 2009).....	44
Slika 27. Specijacija jona a) olova, b) kadmijuma, c) hroma i d) arsena.....	50
Slika 28. Prikaz kertridža sa polietilenskim fritama i ugljeničnim materijalom.....	52
Slika 29. Vrednosti sposobnosti zadržavanja vode za uzorke P i P/PES.....	54
Slika 30. FTIR spektri prediva pamuka i pamuk/poliestera.....	56
Slika 31. Zeta potencijal (ζ) u funkciji pH za prediva P i P/PES.....	58
Slika 32. SEM fotografije otpadnog prediva (a) pamuk i (b) pamuk/poliestar.....	59
Slika 33. Efikasnost adsorpcije jona (a) olova, (b) kadmijuma, (c) hroma i (d) arsena iz rastvora pojedinačnih jona, binarne i četvorjonske smeše na otpadnom predivu pamuka (0,02 g prediva P, sobna temperatura, početna koncentracija $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6).....	60
Slika 34. Upporedni pregled efikasnosti adsorpcija svih jona metala na otpadnim predivima P i P/PES	61
Slika 35. Kinetika adsorpcije jona metala na otpadnom predivu pamuka - eksperimentalni podaci nelinearno fitovani prema kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (0,02 g P, sobna temperatura, rastvor pojedinačnih jona, početna koncentracija $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6).....	61
Slika 36. Kinetika adsorpcije jona metala na otpadnom predivu pamuk/poliestar - eksperimentalni podaci nelinearno fitovani prema kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (0,02 g P/PES, sobna temperatura, rastvor pojedinačnih jona, početna koncentracija $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6).....	63
Slika 37. Model unutarčestične difuzije za adsorpciju jona (a) olova, (b) kadmijuma, (c) hroma i (d) arsena na otpadnim predivima P i P/PES (0,02 g P i P/PES, sobna temperatura, rastvor pojedinačnih jona, početna koncentracija $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6).....	64
Slika 38. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima: a) P i b) P/PES (0,02 g prediva, sobna temperatura, početna koncentracija: $250\text{-}1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6)	66
Slika 39. FTIR spektri prediva pamuka pre (P) i nakon adsorpcije jona olova (P/Pb), kadmijuma (P/Cd), hroma (P/Cr) i arsena (P/As).....	68
Slika 40. FTIR spektri prediva pamuk/poliestar pre (P/PES) i nakon adsorpcije jona olova (P/PES/Pb), kadmijuma (P/PES/Cd), hroma (P/PES/Cr) i arsena (P/PES/As).....	69
Slika 41. FTIR spektri hemijski modifikovanih prediva (P ₁₀ i P ₁₈).....	70
Slika 42. FTIR spektri hemijski modifikovanih prediva P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈	71
Slika 43. Zeta potencijal u funkciji pH za uzorke prediva P, P ₁₀ i P ₁₈	72
Slika 44. Zeta potencijal u funkciji pH za uzorke prediva P/PES, P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈	72
Slika 45. SEM fotografije (a) nemodifikovanog (P), (b) modifikovanog sa 10% NaOH (P ₁₀) i (c) modifikovanog sa 18% NaOH (P ₁₈) prediva pamuka.....	73

Slika 46. SEM fotografije (a) nemodifikovanog (P/PES), (b) modifikovanog sa 10% NaOH (P/PES ₁₀) i (c) modifikovanog sa 18% NaOH (P/PES ₁₈) pediva	73
Slika 47. Efikasnosti adsorpcije ispitivanih jona na uzorcima (a) P, P ₁₀ i P ₁₈ i (b) P/PES, P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈	74
Slika 48. Efikasnost adsorpcije jona: a) olova, b) kadmijuma, c) hroma i d) arsena iz rastvora pojedinačnih jona, binarne smeše i smeše četiri jona na nemodifikovanom (P) i modifikovanom predivu (P ₁₀ i P ₁₈) (0,02 g adsorbenta, sobna temperatura, početna koncentracija 250 µg/dm ³ , pH 6)	76
Slika 49. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima: a) P, b) P ₁₀ i c) P ₁₈ (0,02 g prediva, sobna temperatura, početna koncentracija: 250-1000 µg/dm ³ , pH 6).....	77
Slika 50. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona: Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima: a) P/PES, b) P/PES ₁₀ i c) P/PES ₁₈ (0,02 g prediva, sobna temperatura, početna koncentracija: 250-1000 µg/dm ³ , pH 6)	79
Slika 51. Efikasnost desorpcije jona metala: Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) sa uzoraka: a) P, P ₁₀ i P ₁₈ i b) P/PES, P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈	81
Slika 52. Ponovna upotreba nemodifikovanih i alkalno modifikovanih uzoraka otpadnih prediva pamuk (a) i pamuk/poliestar (b) kroz dva ciklusa adsorpcije/desorpcije	82
Slika 53. FTIR spektri termički modifikovanih uzoraka: a) Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac i b) P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac.....	83
Slika 54. SEM fotografije uzoraka: a) Ph; b) Ph,ac; c) Pc; d) Pc,ac; e) P/PESh; f) P/PESh,ac; g) P/PESc; h) P/PESc,ac.....	86
Slika 55. Slaganje eksperimentalnih podataka sa modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za adsorpciju jona: a) olova i b) kadmijuma na uzorcima Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac.....	87
Slika 56. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona: a) Pb(II) i b) Cd(II) na ugljeničnim materijalima: Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac	90
Slika 57. Efikasnosti adsorpcije i desorpcije jona Pb(II) u tri ciklusa na uzorku Ph,ac	93

SPISAK TABELA

Tabela 1. Procentualni sastav osnovnih komponenti u različitim izvorima celuloznih materijala.....	5
Tabela 2. Karakterizacija strukture pora u pamuku (Zhao et al., 2007)	12
Tabela 3. Strukturna hijerarhija u vlaknima pamuka (Subramanian et al., 2008)	13
Tabela 4. Hemijske karakteristike teških metala (Joseph, 2021).....	31
Tabela 5. Prednosti i nedostaci metoda uklanjanja teških metala iz vode (Ihsanullah et al., 2016)	33
Tabela 6. Pregled adsorbenata na bazi otpadnih celuloznih materijala za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora	39
Tabela 7. Vrednosti sorpcije joda (ISV) i indeksa kristalnosti (X_k) uzoraka P i P/PES	55
Tabela 8. FTIR spektri za prediva pamuk i pamuk/poliestar	57
Tabela 9. Stepen površinske kristalnosti (C_i) za prediva pamuk i pamuk/poliestar	57
Tabela 10. Kinetički parametri za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na predivu P	62
Tabela 11. Kinetički parametri za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na predivu P/PES	63
Tabela 12. Parametri unutarčestične difuzije za jone Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na otpadnim predivima P i P/PES.....	65
Tabela 13. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima P i P/PES	67
Tabela 14. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona: Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na nemodifikovanom (P) i hemijski modifikovanim predivima (P_{10} i P_{18})	78
Tabela 15. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na nemodifikovanom P/PES i hemijski modifikovanim predivima (P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈).....	80
Tabela 16. Kiseonične funkcionalne grupe određene Bemovim titracijama	84
Tabela 17. Karakteristike poroznosti termički modifikovanih uzoraka pamuka i pamuk/poliestra	85
Tabela 18. Kinetički parametri za adsorpciju jona Pb(II) i Cd(II) na uzorcima Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac	88
Tabela 19. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona Pb(II) i Cd(II) na termički modifikovanim predivima.....	91
Tabela 20. Pregled pamučnih materijala kao adsorbenata teških metala.....	94
Tabela 21. Pregled poliestarskih i pamuk/polestarskih prediva kao adsorbenata teških metala.....	96

SADRŽAJ

REZIME	I
ABSTRACT	III
SPISAK SKRAĆENICA	V
SPISAK SLIKA	VII
SPISAK TABELA	X
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Celulozni materijali	3
2.2. Vlakna pamuka i mešavine pamuk/poliestar	6
2.2.1. Proizvodnja, potrošnja i upotreba pamuka i poliestra	6
2.2.2. Pamuk - struktura, sastav, karakteristike.....	8
2.2.3. Mešavina pamuk/poliestar - struktura, sastav, karakteristike.....	13
2.3. Modifikacija celuloznih materijala	16
2.3.1. Hemijska modifikacija otpadnih celuloznih materijala.....	17
2.3.2. Termohemijska modifikacija otpadnih celuloznih materijala (hidrotermalna, klasična karbonizacija i aktivacija).....	23
2.4. Modifikacija poliestarskih vlakana.....	28
2.5. Zagađenje voda teškim metalima	30
2.6. Uklanjanje metala iz vode procesom adsorpcije.....	33
2.7. Adsorbenti na bazi otpadnih celuloznih materijala za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora	39
2.8. Mogućnosti upotrebe iskorišćenog adsorbenta.....	43
3. EKSPERIMENTALNI DEO	45
3.1. Plan eksperimentalnog ispitivanja	45
3.2. Priprema adsorbenta	45
3.2.1. Hemijska modifikacija materijala	46
3.2.2. Termička modifikacija materijala	46
3.3. Metode karakterizacije.....	46
3.3.1. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode	46
3.3.2. Određivanje stepena (indeksa) kristalnosti preko sorpcije joda - jodni broj	47
3.3.3. Određivanje površinskih grupa (Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR))	47
3.3.4. Određivanje kiseoničnih površinskih funkcionalih grupa (Bemove titracije).....	48
3.3.5. Određivanje elektrokinetičkih svojstava (izoelektrična tačka, zeta potencijal)	49
3.3.6. Određivanje specifične površine i poroznosti	49

3.3.7. Određivanje morfologije površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom.....	49
3.4. Adsorpcija jona teških metala.....	49
3.4.1. Adsorpcija na nemodifikovanim i hemijski modifikovanim uzorcima prediva P i P/PES	51
3.4.2. Adsorpcija na termički modifikovanim predivima P i P/PES.....	52
3.5. Desorpcioni eksperimenti i ponovna upotreba adsorbenata	52
4. REZULTATI I DISKUSIJA	54
4.1. Karakterizacija adsorbenata P i P/PES	54
4.1.1. Rezultati sposobnosti zadržavanja vode otpadnih prediva P i P/PES	54
4.1.2. Rezultati indeksa kristalnosti P i P/PES izraženi preko vrednosti sorpcije joda.....	54
4.1.3. Rezultati FTIR analize otpadnih prediva P i P/PES	55
4.1.4. Elektrokinetička svojstva (IEP-izoelektrična tačka, ζ-zeta potencijal) otpadnih prediva P i P/PES	58
4.2. Adsorpcija jona metala na otpadnim predivima P i P/PES.....	59
4.2.1. Efikasnosti adsorpcije jona teških metala na adsorbentima P i P/PES.....	59
4.2.2. Kinetika adsorpcije jona teških metala na adsorbentima P i P/PES.....	61
4.2.3. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima P i P/PES	66
4.2.4. Rezultati FTIR analiza otpadnih prediva P i P/PES nakon adsorpcije jona metala	68
4.3. Karakterizacija hemijski modifikovanih otpadnih prediva (P ₁₀ , P ₁₈ , P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈)	69
4.3.1. Rezultati FTIR analize hemijski modifikovanih otpadnih prediva (P ₁₀ , P ₁₈ , P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈)	69
4.3.2. Elektrokinetička svojstva (IEP-izoelektrična tačka, ζ-zeta potencijal) hemijski modifikovanih otpadnih prediva (P ₁₀ , P ₁₈ , P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈)	71
4.3.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija hemijski modifikovanih otpadnih prediva (P ₁₀ , P ₁₈ , P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈)	72
4.4. Adsorpcija jona metala na hemijski modifikovanim otpadnim predivima (P ₁₀ , P ₁₈ , P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈)	74
4.4.1. Efikasnost adsorpcije jona teških metala na hemijski modifikovanim adsorbentima (P ₁₀ , P ₁₈ , P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈)	74
4.4.2. Kompeticija i međusobni uticaj jona teških metala na proces adsorpcije.....	75
4.4.3. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na hemijski modifikovanim uzorcima (P ₁₀ , P ₁₈ , P/PES ₁₀ i P/PES ₁₈)	77
4.5. Desorpcija i ispitivanje mogućnosti ponovne upotrebe otpadnih prediva P i P/PES	80
4.6. Karakterizacija termički modifikovanih otpadnih prediva Pc, Pc,ac, Ph, Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh, P/PESh,ac.....	83
4.6.1. Rezultati FTIR analize termički modifikovanih otpadnih prediva Pc, Pc,ac, Ph, Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh, P/PESh,ac.....	83

4.6.2. Rezultati određivanja površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa primenom Bemove titracije	84
4.6.3. Rezultati određivanja specifične površine i poroznosti.....	85
4.6.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija termički modifikovanih prediva.....	86
4.7. Adsorpcija jona olova i kadmijuma na termički modifikovanim otpadnim predivima	87
4.7.1. Kinetika adsorpcije jona olova i kadmijuma na termički modifikovanim adsorbentima	87
4.7.2. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona olova i kadmijuma na termički modifikovanim adsorbentima.....	89
4.8. Mogućnost ponovne upotrebe karbonizovanih materijala.....	92
4.9. Uporedni pregled adsorpcionih svojstava korišćenih otpadnih prediva P i P/PES sa rezultatima sličnih istraživanja	93
5. ZAKLJUČAK.....	98
6. LITERATURA	102
Biografija autora	132
Prilog 1	133
Prilog 2.....	134
Prilog 3.....	135

1. UVOD

Naseljenost i industrijski razvoj u svetu, usled ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda u okolinu, ima za posledicu sve veće zagađenje životne sredine i poremećaje ekosistema. Pitanje dostupnosti i kvaliteta vode, zajedno sa globalnim klimatskim promenama i smanjenje biodiverziteta je od velike važnosti. Voda kao dragoceni, obnovljivi resurs je prirodnim putem (rastvaranjem stena, erozijom, vulkanskim erupcijama, šumskim požarima i dr.), opterećena raznim zagađujućim materijama. Veliki izvori zagađenja vodenih resursa su i antropogeni izvori kao što su metalna, hemijska, tekstilna industrija, rudnici i topionice, saobraćajna sredstva, primena raznih hemikalija i veštačkih đubriva u poljoprivrednoj delatnosti, deponije i dr. (Fernández-López et al., 2019). Zagađujuće materije prisutne u vodama su jedinjenja organskog i neorganskog porekla: teški metali, tekstilne boje, pesticidi, farmaceutski proizvodi, površinski aktivne materije i drugo (Ahmed, 2016).

Često prisutni teški metali i metaloidi u otpadnim vodama su živa, kadmijum, olovo, hrom, cink, bakar, nikal, kobalt, arsen, antimon, itd. Iako su pojedini teški metali esencijalni za organizme, neki od njih predstavljaju veliku opasnost, s obzirom da su i pri niskim koncentracijama toksični, nerazgradivi i pokazuju sklonost ka bioakumulaciji u žive organizme i tako dospevaju u lanac ishrane (Elbasiouny et al., 2021). Oni štetno utiču na celokupni živi svet, odražavajući se na zdravlje i kvalitet života ljudi (El-Azazy et al., 2019). Iz tog razloga je briga o pravilnom korišćenju i zaštiti vode zadatak celokupnog stanovništva.

Da bi se sprečio rizik od zagađenja, neophodno je sagledati i sprovesti efikasne i ekonomične tretmane voda. Za tretman zagađenih voda koriste se različiti konvencionalni postupci, poput hemijske precipitacije, jonske izmene, koagulacije i flokulacije, flotacije, membranske filtracije, elektrohemijskih metoda i adsorpcije (Gautam et al., 2014). Kao jedan od istaknutih načina uklanjanja teških metala iz vode koristi se adsorpcija. Prednost ove metode u odnosu na konvencionalne postupke je visoka efikasnost, niska cena, minimizacija količine hemijskog ili biološkog mulja i mogućnost regeneracije adsorbenata (S. Ali et al., 2020). Poslednjih godina iskazan je značajan trud u pronalasku novih, jeftinijih i efikasnijih adsorbenata. Velikim delom su to celulozni materijali, kompleksnog hemijskog sastava (celuloza, hemiceluloza, lignin i dr.) sa velikim brojem funkcionalnih grupa (hidroksilna, karboksilna, fenolna, estarska, karbonilna i dr.), koje su odgovorne za vezivanje jona metala (Sulyman et al., 2017). Najviše pažnje se poklanja prirodnim materijalima, najčešće poljoprivrednom i industrijskom otpadu (žitarice, povrće, voće, alge, mahovine, pečurke, piljevina, kora drveta, laneno, pamučno vlakno, vlakno jute, konoplje i sl.), koji su jeftini i lako dostupni u velikim količinama (Chao & Chang, 2012).

Međutim, kod takvih materijala adsorpcioni procesi se odvijaju uglavnom sporo, imaju nisku selektivnost i relativno niske adsorpcione kapacitete. Zbog toga, primena otpadnih celuloznih materijala kao adsorbenata zahteva prethodnu modifikaciju, koja je lako primenljiva i efikasna upravo zahvaljujući njihovoj specifičnoj hemijskoj strukturi odnosno prisustvu različitih funkcionalnih grupa. S druge strane, visok sadržaj ugljenika u sastavu ovih materijala ih čini dobrom polaznom sirovinom za dobijanje ugljeničnih adsorbenata koji imaju veliku specifičnu površinu i poroznu strukturu (Ambaye et al., 2020).

Tekstilna industrija upotrebljava prirodna i sintetička vlakna kako bi procesom tkanja ili pletenja proizvela tkanine za odeću, nameštaj ili industriju. Današnja tekstilna i modna industrija funkcionišu po sistemu brze mode koja podrazumeva masovnu i jeftinu proizvodnju, upotrebu lošijih materijala, hemijskih sredstava i boja. Takva prekomerna proizvodnja a time i potrošnja tekstilnih proizvoda (vlakana, prediva, raznih tkanina, odeće i dr.) dovodi do nastajanja ogromnih količina tekstilnog otpada. Otpad generisan iz tekstilne industrije, iako nije glavni po obimu, jedan je od značajnijih koji utiču na zagađenje životne sredine. U ovom radu je ispitana mogućnost primene otpadnog prediva pamuka i

mešavine pamuka i poliestra (50%-50%), kao polaznih sirovina za dobijanje efikasnih adsorbenata. Ona predstavljaju otpad generisan u procesu pripreme i tkanja dekorativnih tkanina u fabrici tekstila SIMPO Dekor (Vranje, Srbija). Navedena prediva su u cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika podvrgnuta hemijskoj (10% i 18% rastvorom NaOH) i termičkoj modifikaciji (klasična i hidrotermalna karbonizacija) za dobijanje ugljeničnih materijala. Za postizanje većih adsorpcionih kapaciteta urađena je i naknadna aktivacija termički modifikovanih (karbonizovanih) materijala.

Poseban osvrt je dat na ispitivanje adsorpcije jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V), iz vodenih rastvora korišćenjem sirovih i modifikovanih (hemijski i termički) prediva pamuka i mešavine pamuka i poliestra. Adsorpcija odabranih jona teških metala je izvedena iz rastvora pojedinačnih jona, kao i iz smeše jona (binarne i kvaternarne), kako bi se izvršila kompetitivna ispitivanja.

Karakterizacija sirovih i modifikovanih materijala, pre i nakon adsorpcije, izvršena je primenom sledećih instrumentalnih tehnika: skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) za utvrđivanje površinske morfologije; strujnog potencijala za određivanje zeta potencijala (ζ) uzoraka i izoelektrične tačke (engl. *isoelectric point*, IEP); BET (engl. *Brunauer–Emmett–Teller*) metode za analizu adsorpciono/desorpcionih izoterma azota za određivanje vrednosti specifične površine i prečnika pora; infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) za određivanje funkcionalnih grupa i Bemovala (engl. *Boehm*) titracije za određivanje kvantitativnog sadržaja kiseoničnih (kiselih i baznih) grupa na površini adsorbenata.

Koncentracija jona teških metala određena je primenom masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) i atomske apsorpcione spektroskopije (engl. *Atomic absorption spectroscopy*, AAS). Optimizacija procesa adsorpcije izvršena je variranjem radnih parametara: vremena kontakta između adsorbenta i rastvora, koncentracije teških metala u rastvoru, početne pH vrednosti rastvora. Primenom kinetičkih modela pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i modela unutarčestične difuzije, na eksperimentalne podatke, ispitani su mogući mehanizmi adsorpcije izabranih jona iz pojedinačnih rastvora na ispitivanim adsorbentima. Dobijeni su podaci o brzinama odvijanja procesa, odnosno vremenima potrebnim za uspostavljanje ravnotežne adsorpcije. Korišćenjem Lengmirovih (engl. *Langmuir*) i Frojndliovih (engl. *Freundlich*) adsorpcionih izoterma određeni su adsorpcioni ravnotežni podaci i ocena adsorpcionog procesa.

Značajan problem nakon primene adsorpcije za uklanjanje teških metala, jeste postupanje sa iskorišćenim adsorbentima pa je u cilju ekološke i ekonomske održivosti procesa adsorpcije ispitana efikasnost desorpcije jona sa adsorbenata i mogućnost njihove ponovne upotrebe.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Celulozni materijali

Celulozni materijali (CM) predstavljaju najrasprostranjeniju prirodnu, obnovljivu, biorazgradivu i jeftinu sirovinu. CM su biljnog porekla kao što je prikazano na Slici 1.

CELULOZNI MATERIJALI



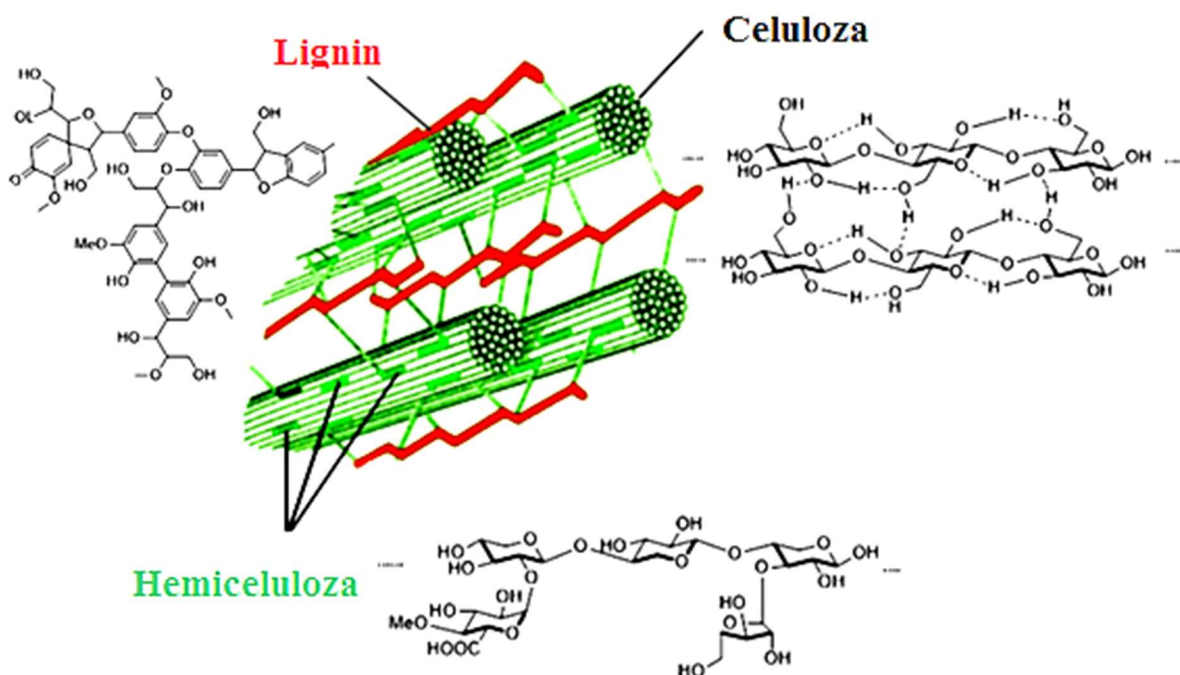
Slika 1. Neki izvori celuloznih materijala (Zabed et al., 2016; Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021))

Ovi materijali mogu imati heterogen hemijski sastav i strukturu, koji variraju u zavisnosti od vrste biljaka iz kojih se dobijaju, njihovog porekla i starosti, faze rasta, klimatskih uslova, berbe i skladištenja (Bhatia et al., 2020). Celulozni materijali, pored celuloze, u svom sastavu uglavnom sadrže hemiceluloze, pektine i lignin. CM imaju složenu strukturu, gde je celuloza obavijena gustom strukturom, koju čine hemiceluloza i lignin. Na Slici 2. su prikazane osnovne strukturne komponente celuloznih materijala.

Celuloza je glavna komponenta CM. Stvara se u biljkama procesom fotosinteze iz CO₂ i H₂O, pod dejstvom energije sunčeve svetlosti. Celuloza je linearni homopolimer koji se sastoji od 7 000-15 000 jedinica β-D-anhidroglukopiranoze (AGU), povezanih β-1,4-glikozidnim vezama. Tako dobijeni lanci su međusobno povezani vodoničnim i Van der Valsovim vezama čineći celulozno vlakno (J. Yang et al., 2019). Zbog prisustva vodoničnih veza, celuloza ima kristalnu strukturu, sa malim udelom amorfnih područja, nerastvorna je u vodi i otporna na mnoge organske rastvarače. U strukturi celuloznih vlakana, celulozni makromolekul je povezan sa hemicelulozama i ligninom vodoničnim i Van der Valsovim vezama (A. Arora et al., 2020). Celuloza se može dobiti iz različitih izvora: viših biljaka, drveća, algi, bakterija, a prisutna je čak i kod morskih životinja (plaštaša), pri čemu se u zavisnosti od porekla razlikuje po dužini celuloznih lanaca (stepen polimerizacije) (O'Sullivan, 1997). Komercijalni izvori celuloze su

uglavnom drvo i pamuk. Celulozu odlikuje mala reaktivnost, pa je iz tog razloga i velika pažnja posvećena povećanju njene reaktivnosti.

Hemiceluloza je amorfni razgranati kopolimer sa manjom molekulskom masom od celuloze i stepenom polimerizacije, koji se kreće od 500-3 000 jedinica (T. Li & Takkellapati, 2018). Sastoji se od više tipova monosaharidnih jedinica, uključujući pentoze (ksiloza i arabinoza) i heksoze (glukoza, manoza i galaktoza), koje su u zavisnosti od vrste izvora prisutne u različitom odnosu (Marković, 2018). Hemiceluloze se nalaze u interfibrilnim oblastima lignoceluloznih vlakana i predstavljaju sponu između lignina i celuloze u njihovoj strukturi, što lignoceluloznoj mreži daje čvrstinu. Bočni lanci u razgranatoj strukturi sprečavaju stvaranje kristalnih struktura (Marriott et al., 2016). S obzirom na njenu amorfnu strukturu i niži stepen polimerizacije, delimično je rastvorljiva u vodi, lakše hidrolizuje i u odnosu na celulozu je osetljivija na baze i kiseline.



Slika 2. Osnovne strukturne komponente celuloznih materijala – celuloza, hemiceluloza i lignin (slike su preuzete i modifikovane iz T. Li & Takkellapati, 2018; Salimi et al., 2016)

Lignin je prirodni amorfni umreženi heteropolimer izgrađen od fenilpropanskih jedinica izvedenih od tri monomera: koniferil, kumaril i sinapil alkohola (Upton & Kasko, 2016), koje karakteriše različiti broj bočnih metoksi grupa (-O-CH₃) na fenolnom prstenu (Marriott et al., 2016). Struktura lignina je prilično složena, sa različitim ponavljanjima monomernih jedinica u zavisnosti od vrste biljaka (Ge & Li, 2018). Prisustvo hidroksilnih i drugih polarnih grupa dovodi do postojanja jakih vodoničnih veza, što lignin čini nerastvornim u većini rastvarača. Lignin je hidrofoban, teško se razgrađuje, otporan je na enzime i hemijske uticaje, ne rastvara se u vrućoj vodi, kiselinama i drugim rastvaračima osim u natrijum-hloritu i delimično u alkalijama (Feofilova & Mysyakina, 2016).

Procentualni sastav osnovnih komponenti u CM varira u zavisnosti od samog izvora (Sankaran et al., 2020). Kao što se može videti u Tabeli 1. celuloza u najvećem procentu učestvuje u hemijskom sastavu CM i njen sadržaj se kreće u rasponu od 12,20% kod kore banana do 88,00%-96,00% kod vlakana

pamuka. Sadržaj hemiceluloza je manji u odnosu na celulozu i kreće se od 5,60% kod ljuske kikirikija, a najveći 36,00% kod klipova kukuruza. Nivo lignina je relativno nizak i njegov sadržaj se kreće od 2,90% u kori banane do 27,54% u ljusci badema.

Tabela 1. Procentualni sastav osnovnih komponenti u različitim izvorima celuloznih materijala

Celulozni materijali	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)	Reference
Drvo - topola	50,80-53,30	26,20-28,70	15,50-16,30	(Isikgor & Becer, 2015)
Klipovi kukuruza	33,70-41,20	31,90-36,00	6,10-15,90	
Pšenična slama	45,32	19,89	12,49	(Y. Chen et al., 2020)
Ljuska badema	38,47	18,82	27,54	(Kayranli et al., 2021)
Ljuska kikirikija	44,80	5,60	36,10	
Ljuska pistača	43,08	25,30	16,33	
Kora od krastavca	18,60	61,20	7,60	(Basu et al., 2017)
Kora banane	12,20	10,20	2,90	(Pathak et al., 2017)
Trava	30,00-40,00	35,00-50,00	10,00-25,00	(Afroze & Sen, 2018)
Bagasa šećerne trske	32,00-44,00	25,00-35,00	19,00-24,00	
Vlakna jute	62,10	21,80	14,00	(Dhali et al., 2021)
Vlakna konoplje	60,0-76,20	12,80-22,40	3,70-5,70	(Y. Jiang et al., 2019)
Vlakna lana	61,00-71,00	18,60-20,60	1,80-5,70	
Stabljika pamuka	47,80	29,70	21,20	(Ertaş et al., 2010)
Otpad od pamuka	62,20	19,50	14,60	
Prašina od pamučnih vlakana	100,00	-	-	
Pamučno vlakno	88,00-96,00	Ostale materije (proteini, voskovi i masti, pepeo, pektini i dr.) 4,00-12,00		(Wakelyn, 2006)

S obzirom da su veoma rasprostranjeni, celulozni materijali se masovno upotrebljavaju, a samim tim i nagomilavaju u velikim količinama u vidu ostataka, neiskorišćenih i otpadnih materijala. Upotreba celuloznih materijala, kao jeftinih i dostupnih, ima dvostruki pozitivan uticaj na životnu sredinu:

- biodegradabilni su pa ne dolazi do bioakumulacije i lako se uklanjaju sa mesta generisanja i/ili odlaganja (deponije) i
- koriste se kao sirovine za nove korisne proizvode (adsorbenti, alternativna goriva, komposti za poboljšanje plodnosti zemljišta, papir i dr.).

Zahvaljujući svojim jedinstvenim fizičko-mehaničkim i hemijskim svojstvima, predmet su velikog broja naučnih radova koji se bave ispitivanjem upotrebe otpadnih celuloznih materijala: u svrhu uklanjanja zagađujućih materija (teških metala, pesticida, boja, toksičnih organskih i neorganskih hemikalija) iz vode, kao izvora obnovljive energije, za proizvodnju bioplastike i ostalog. Motaung (Motaung, 2021) je predstavio najnovija istraživanja i primenu CM u biomedicini, elektronici i štamparijama, za proizvodnju ambalaže, biogoriva, kao i adsorbenata. Celulozni materijali, kao obnovljivi izvori se mogu koristiti za proizvodnju etanola i dobijanje biogoriva, kao alternativa tečnim fosilnim gorivima ili prirodnom gasu. U svom radu, Ullah i saradnici (Ullah et al., 2015), su dali sveobuhatan pregled inovativnih tehnologija konverzije CM u biogoriva, analizirajući socio-ekonomsku održivost proizvodnje takvih biogoriva u raznim zemljama sveta, kao i potencijalne uticaje na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Biogoriva dobijena iz jeftinih celuloznih materijala stvaraju niže vrednosti emisije gasova staklene bašte, tako smanjujući

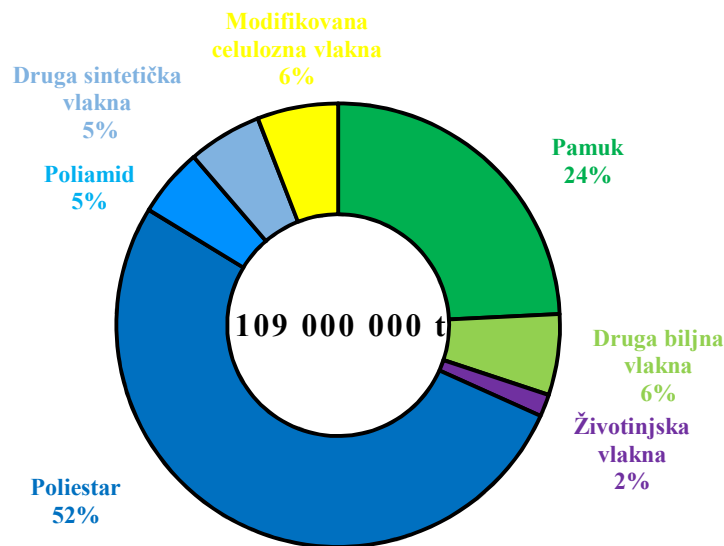
negativan uticaj na klimatske promene i životnu sredinu (Vučurović, 2015). Jeftini i dostupni u velikim količinama, mnogi sirovi ili modifikovani otpadni celulozni materijali koriste se za proizvodnju različitih vrsta ekološki prihvatljive bioplastike (Reshmy et al., 2021). Otpadni celulozni materijali se koriste i za proizvodnju nanoceluloze (Mokhena & John, 2020), koja zauzima značajno mesto u biomedicini, za izradu kompozitnih materijala i ambalaže. S obzirom da su biokompatibilni, materijali na bazi celuloze, mogu se obrađivati korišćenjem trodimenzionalnog (3D) štampanja (Finny et al., 2021).

U ovom radu je za uklanjanje teških metala iz vode, kao celulozni materijal korišćeno otpadno pamučno predivo, kao i otpadna mešavina u sastavu pamuk (50%) i sintetičko poliestarsko vlakno (50%).

2.2. Vlakna pamuka i mešavine pamuk/poliestar

2.2.1. Proizvodnja, potrošnja i upotreba pamuka i poliestra

Ukupna proizvodnja svih vlakana u svetu za 2020/2021. godinu je bila oko 109 000 000 tona. Procentualni sastav proizvodnje različitih vrsta vlakana na globalnom nivou prikazan je na Slici 3.



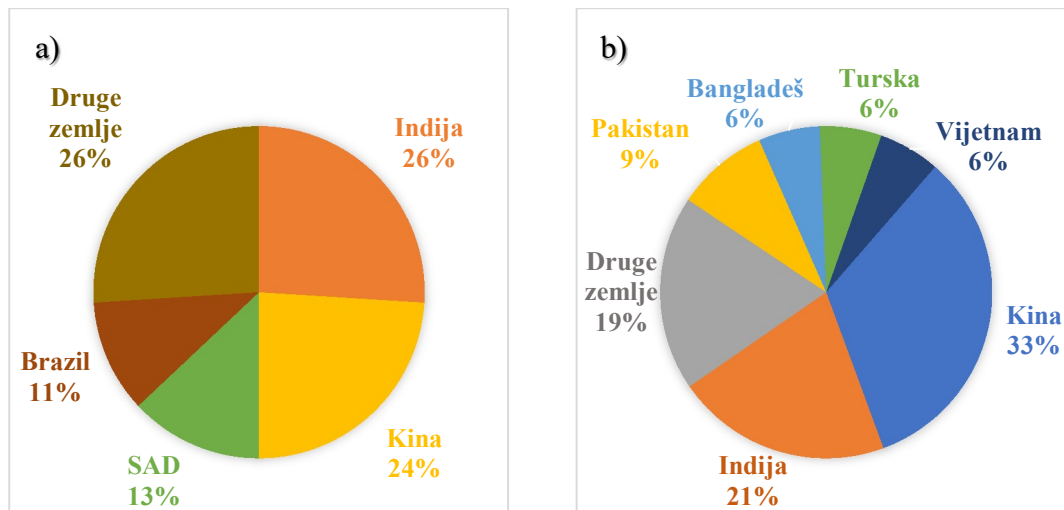
Slika 3. Globalna proizvodnja vlakana u 2020/2021. godini (Textile Exchange, 2021)

Proizvodnja sintetičkih vlakana je nadmašila proizvodnju pamuka u 2020/2021. godini i ona su činila oko 62% globalne proizvodnje vlakana. Poliestarska vlakna (PES) su u proizvodnji imala udeo od 52%.

Najveći proizvođač ali i potrošač poliestarskih vlakana je Kina. Poliestarska vlakna su najpopularniji sintetički tekstilni materijal zahvaljujući svojim fizičkim svojstvima, niskoj ceni, mogućnosti recikliranja i višestrukoj upotrebi. Upotrebljavaju se za izradu tkanina za odeću (30%-50%), različitih proizvoda za domaćinstva (20%-25%), industriju i dr.

U svetu je 2020/2021. godine proizvedeno 26 172 678 t pamuka (24%), pri čemu je Indija najveći proizvođač sa 6 188 000 t, odnosno 26% globalne proizvodnje. Kina je po proizvodnji pamuka na drugom mestu sa 6 173 318 t ili 24%. Zatim slede redom SAD sa 13%, Brazil sa 11% i druge zemlje koje imaju ukupnu proizvodnju pamuka od 26% (Slika 4(a)).

Potrošnja pamuka se odnosi na upotrebu pamučnih vlakana od strane predionica za proizvodnju prediva ili proizvodnju netkanog tekstila. Na osnovu statističkih podataka, najveći potrošač pamuka u 2020/2021. godini bila je Kina sa 33%, potom sledi Indija sa 21% i druge zemlje (Slika 4(b)).



Slika 4. Procentualno učešće (a) proizvodnje i (b) potrošnje pamuka po zemljama u 2020/2021.god. (Textile Exchange, 2021)

Vlakna pamuka se koriste u tekstilnoj industriji gde se uglavnom najpre predu u prediva, a zatim pletu ili tkaju u pletenine/tkanine za proizvodnju odeće, kućnog tekstila, tapaciranje nameštaja, proizvodnju medicinskog materijala (gaza, zavoja, pelena itd.), za filtere i dr. Veoma često se koriste i za pripremu brojnih proizvoda na bazi celuloze kao što su papir, hemikalije, neki kozmetički sastojci, prehrambeni aditivi i dr. (Milanović et al., 2016). Smatraju se veoma značajnom sirovinom zahvaljujući termičkim svojstvima, dobroj adsorpciji vlage, antistatičkim svojstvima i biorazgradivosti. Vlakna pamuka imaju svojstva koja su povezana sa udobnošću i bezbednošću prilikom korišćenja.

Pamučna vlakna se često mešaju sa poliestrom, viskozom, lanom, vunom sa ciljem poboljšanja karakteristika (Kiron, 2013), pri čemu se dobre karakteristike pojedinih komponenata vlakana naglašavaju, dok se loše svode na minimum. Mešavine vlakana se takođe koriste i u cilju smanjenja cene proizvoda sa potrebnim karakteristikama, tako što se koristi kombinacija jeftinijih i skupljih vlakna. Najpopularnija je mešavina vlakana pamuka i poliestra u različitom procentualnom odnosu, shodno željenom kvalitetu proizvoda. Kod mešavine pamuka i poliestra, komponenta pamuka se odlikuje dobrim opipom, hidrofinošću, higroskopnošću, malim statičkim naelektrisanjem, udobnošću prilikom korišćenja, biorazgradivošću, a komponenta poliestra dobrom jačinom, stabilnošću, postojanošću boje, odličnim ponašanjem prilikom pranja i sušenja (Tausif et al., 2018). Pored ovih dobrih karakteristika, poliestar ima i nedostatke: slabu adsorpciju vode i vlage iz vazduha (usled nedostatka slobodnih hidroksilnih grupa i zastupljenosti kristalnih regiona), teško se boji, pojavu statičkog naelektrisanja, efekat pilinga. Pamuk je skuplji, gužva se, skuplja se nakon pranja i ima slabija mehanička svojstva u odnosu na poliestar.

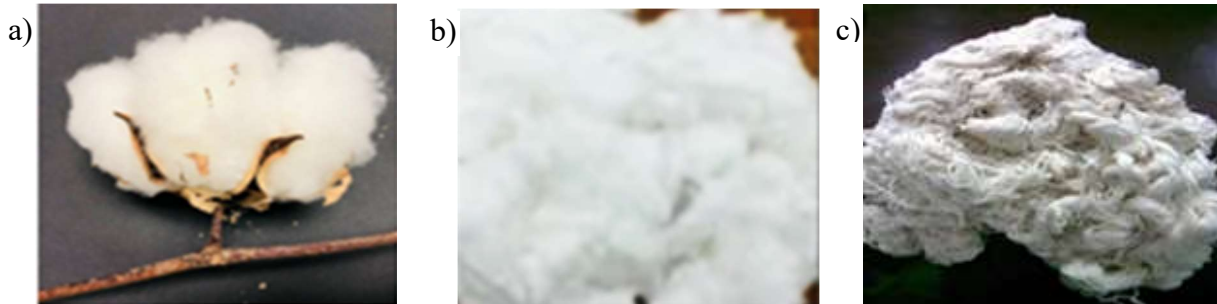
Imajući u vidu prognoze da će globalna proizvodnja i potrošnja vlakana biti povećana do 2030. godine za oko 34 %, mora se očekivati i povećanje količine otpadnih pamučnih i poliestarskih vlakana i njihovih mešavina. Na osnovu izveštaja (Textile Exchange, 2021), procenat reciklaže i ponovne upotrebe pamuka i poliestra u 2020. godini u odnosu na proizvodnju, bio je nizak, približno 1% za pamuk i 15% za

poliester. S obzirom da se većina otpadnog pamuka i poliestra uglavnom spaljuje i odlaže na deponije, veoma je bitno u cilju smanjenja negativnih uticaja na vodu, zemljište, vazduh, opstanak živog sveta i zdravlje ljudi, sprovesti njihovo masovnije recikliranje i ponovnu upotrebu. Jedna od mogućnosti je upotrebiti ih kao adsorbente za prečišćavanje vode kontaminirane teškim metalima.

2.2.2. Pamuk - struktura, sastav, karakteristike

Među mnogobrojnim celuloznim vlaknima (pamuk, juta, lan, konoplja, ramija i dr.), posebnu pažnju privlači pamuk, koji se u pogledu globalne proizvodnje, potrošnje i dostupnosti smatra veoma značajnim prirodnim vlaknom.

Pamuk je biljno vlakno koje raste na semenu biljke pamukovac koja pripada rodu *Gossypium* i porodici *Malvaceae*. Najpoznatije komercijalne vrste pamuka su *Gossypium hirsutum* i *Gossypium barbadense* (Hu et al., 2019). Vrste pamuka se razlikuju naročito po dužini vlakana, koja mogu biti od 9 do 60 mm (vlakna najboljeg kvaliteta). To je jednogodišnja biljka koja zahteva tropsku i suptropsku klimu sa umerenom vlažnošću. Period vegetacije je od četiri do šest meseci. Kontrola uslova gajenja pamuka (navodnjavanje, upotreba herbicida, pesticida i đubriva) je veoma bitna za dobar kvalitet i prinos vlakana. Sa druge strane upotreba herbicida i pesticida i velika potrošnja vode u postupku proizvodnje pamuka, predstavljaju aktuelan ekološki problem i pitanje održivosti proizvodnje pamuka (Haule, 2013). Biljka poseduje dobro razvijen koren, lišće i cvetove. U čaurama se nalazi seme koje je obraslo vlaknima (Slika 5(a)). Vlakna se sa semena biljke odvajaju egreniranjem (mehanička obrada). Sirovo vlakno pamuka (Slika 5(b)) je najčistiji izvor celuloze. Nakon odvajanja i mehaničkog čišćenja vlakna sadrže od 88% do 96,5% celuloze (Tiyek & Gök, 2020), a ostalo su u manjem procentu prisutne prateće materije (proteini, pektini, voskovi i dr.).

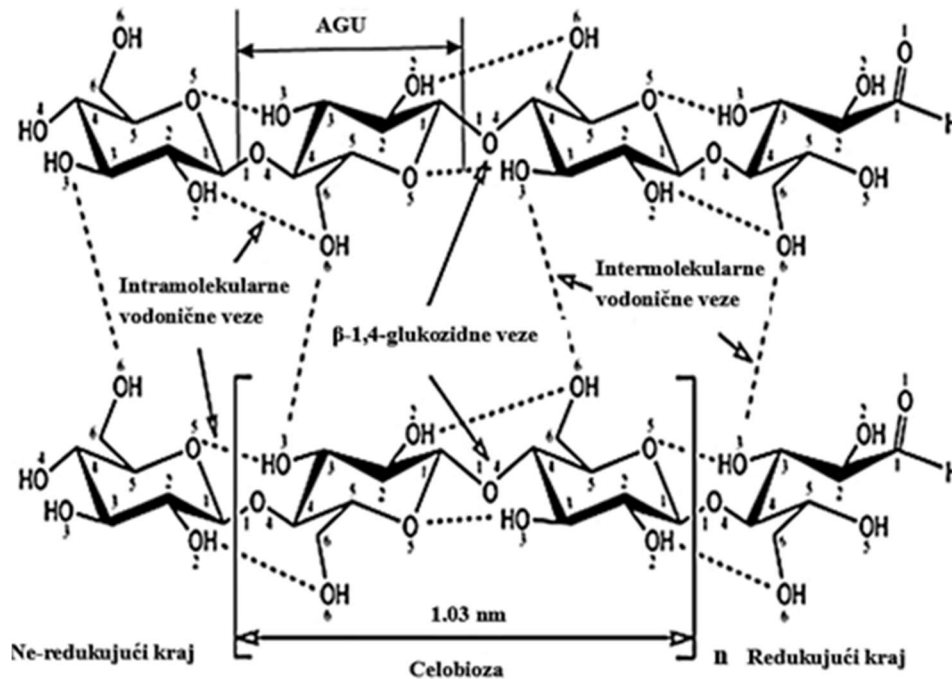


Slika 5. Izgled (a) sirove biljke (Rumi et al., 2021), (b) vlakna (Aghmih et al., 2022) i (c) otpadnog prediva pamuka

Vlakna se dalje predu u prediva koja se koriste za tekstilne materijale različitih namena, pri čemu se u složenim procesima njihovog nastajanja generišu različite vrste otpadnog prediva pamuka (Slika 5(c)).

Celuloza je osnovna komponenta pamučnih vlakana, molekulske formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Ona je stereoregularni sindiotaktički homopolimer linearne strukture, koji se sastoji od monomera glukoze u obliku β -D-anhidroglukopiranoze (AGU), kovalentno povezanih β -1,4-glikozidnim vezama. Vlaknasta struktura celuloze je objašnjena uvijenim prostornim oblikom makromolekula celuloze. Svaka AGU jedinica je u odnosu na susednu okrenuta za 180° . U lancu celuloze se kao segment ponavlja disaharid celobioza, koji se sastoji od dve međusobno povezane jedinice β -D-anhidroglukopiranoze.

Molekularna struktura celuloze prikazana je na Slici 6. Svaka AGU jedinica celuloze (osim krajnjih) ima tri slobodne hidroksilne grupe, dve sekundarne, na pozicijama C-2 i C-3 i jednu primarnu na poziciji C-6, koje su odgovorne za formiranje intramolekularnih i intermolekularnih vodoničnih veza (Abdul Khalil et al., 2012). Prisustvo elektronegativnih O-atoma i hidroksilnih grupa na jedinicama β -D-anhidroglukopiranoze i ekvatorijalne konformacije, omogućavaju lancima celuloze da obrazuju glikozidne, intramolekularne i intermolekularne vodonične veze, obrazujući mikrofibrile koji daju vlaknu stabilnost i jačinu (R. Kumar et al., 2017).

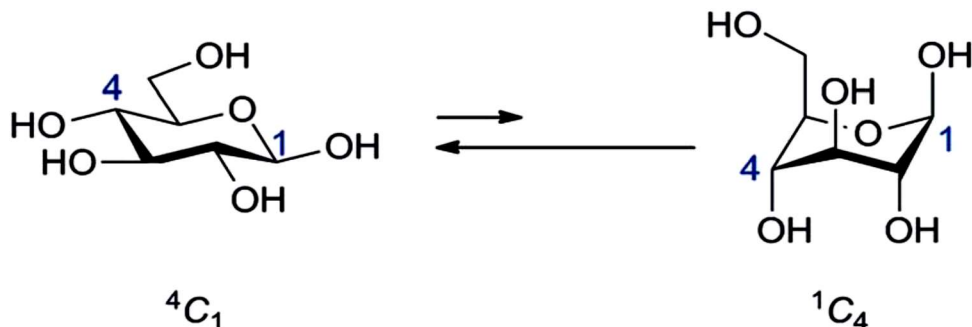


Slika 6. Molekularna struktura celuloze (slika preuzeta i modifikovana iz (Festucci-Buselli et al., 2007))

Celuloza ima dve različite intramolekularne vodonične veze, jednu između HO-C3 i O-C5 susednog prstena i drugu između OH-C6 i OH-C2, kada je hidroksimetil grupa na poziciji C-6 u trans-goš (tg) konformaciji. One su delimično odgovorne za krutost i linearnost celuloznog lanca. Intermolekularne vodonične veze nastaju između hidroksilnih grupa dva susedna lanca, koje su na pozicijama HO-C3 i HO-C6, koje rezultiraju uspostavljanjem reda između lanaca (amornih i kristalnih regiona). Susedne sekundarne hidroksilne grupe, ispoljavaju kiseli karakter, mogu da disosuju i podležu karakterističnim reakcijama za alkohole. Sve tri hidroksilne grupe, kao funkcionalne grupe, mogu biti podvrgnute procesu esterifikacije, eterifikacije, hidrolize, oksidacije i dr. (Ristić, 2010). U molekulu celuloze, krajevi se razlikuju po hemijskoj reaktivnosti. Glikozidni ostatak na desnom kraju, se naziva redukujući kraj, jer ima aldehidnu grupu skrivenu u poluacetalnom obliku na poziciji C-1. Na levom kraju se nalazi ne-redukujući kraj koji sadrži hidroksilnu grupu na poziciji C-4 (Slika 6.).

U cikličnoj glukopiranozi, prstenovi nisu ravni usled tetraedarske geometrije atoma ugljenika. Anhidroglukopiranozni prsten je u većini slučajeva u konformaciji “stolice”, a manje u konformaciji “čamca”, pri čemu je konformacija “stolice” stabilnija. Razlog ovome je položaj hidroksilnih grupa u aksijalnom ili ekvatorijalnom položaju (Alqus, 2017). Moguće su dve konformacije “stolice”: 4C_1 (stabilnija) i 1C_4 (manje stabilna) (Slika 7.). Dominantnija je konformacija 4C_1 , jer je termodinamički

stabilnija pri čemu se hidroksilne grupe nalaze u ravni sa atomima vodonika AGU prstena (ekvatorijalno). Kod manje stabilne 1C_4 konformacije, hidroksilne grupe se nalaze naizmenično iznad i ispod ravni prstena (aksijalno). Tongye i saradnici (Tongye et al., 2009) su pokazali da je na nižim temperaturama konformacija “stolice” najstabilnija konformacija AGU prstena, dok na višim temperaturama može odstupiti i preći u manje stabilnu konformaciju “stolice”.



Slika 7. Konformacije “stolice” β -D-anhidroglukopiranoze (Credou & Berthelot, 2014)

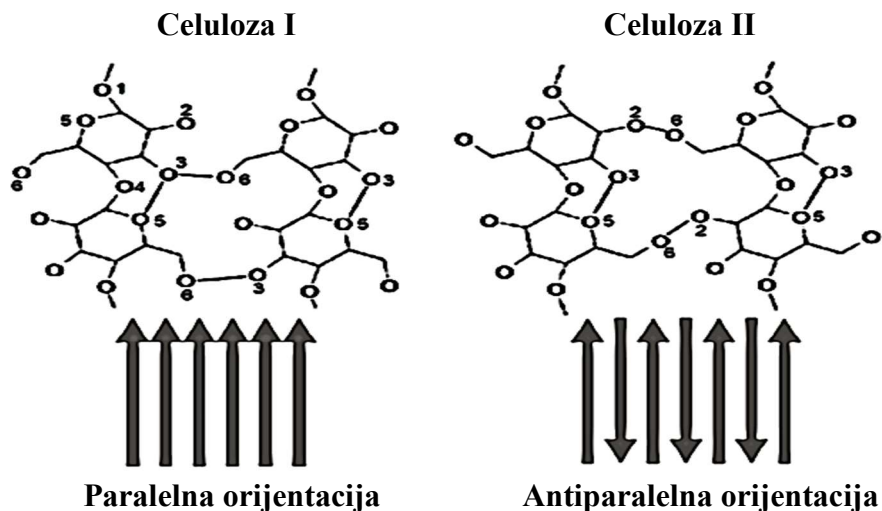
Nadmolekulska struktura celuloze je veoma složena i može se objasniti postojanjem regiona unutar vlakana gde celulozni lanci imaju različitu sredeñost. Pamučna vlakna su delimično kristalna, a delom amorfna, pri čemu stepen kristalnosti meren rendgenografskim metodama ima vrednost od 70%-80% (Clark, 2011). Na formiranje ovih regiona u celuloznim vlaknima utiču: hemijski sastav samog izvora, van der Valsove-ove, intramolekulske, intermolekulske vodonične veze i konformacije (Arim Lemos, 2018). Kristalni regioni, imaju visoko uređenu strukturu i pravilno orijentisane celulozne lance. Za paralelno pakovanje spiralno uvijenih lanaca celuloze, odnosno za dobijanje kristalnih regiona, važnu ulogu ima primarna hidroksilna grupa na poziciji C-6 koja je uključena u formiranje vodoničnih veza između lanaca. Amorfní regioni su neuređeni, sa nepravilnom orijentacijom lanaca što dovodi do manje gustine pakovanja u odnosu na kristalne regione. Oni su u hemijskom pogledu, mesta koja veoma lako bubre i hemijski reagensi u njih lako prodiru. To su regioni sastavljeni iz savijenih krajeva i delova lanaca. Lanci u amorfnim oblastima su povezani vodoničnim vezama, ostvarenim preko hidroksilnih grupa na pozicijama C-2 i C-3 (Kondo & Sawatari, 1996).

Kristalna celuloza ima nekoliko polimorfa: celuloza I (nativna celuloza), II, III, IV. Rongpipi i saradnici (Rongpipi et al., 2019) su ispitali primenu mogućih i naprednih tehnika za karakterizaciju i prisustvo kristalne strukture u celulozi (rentgenska difrakcija, engl. *X-ray diffraction*, XRD; infracrvena spektroskopija, engl. *Infrared spectroscopy*, IR; Ramanova spektroskopija, nuklearno magnetna rezonantna spektroskopija engl. *Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*, NMR i generisana zbirna frekvencija engl. *Sum Frequency Generation*, SFG).

Celuloza I ($I\alpha$ i $I\beta$) ili nativna celuloza je dominantni kristalni oblik koji se nalazi u prirodi (u mikroorganizmima i biljkama). Celuloza $I\alpha$ je karakterističan polimorf za većinu algi i bakterija, dok je celuloza $I\beta$ karakteristična za više biljke (Yamamoto & Horii, 1993) i omotač morskih životinja - plaštaša (Belton et al., 1989). U pamuku dominira celuloza $I\beta$. Celuloza $I\alpha$ i $I\beta$ imaju istu konformaciju, ali različite sisteme vodoničnih veza.

Pored ovih nativnih, oblici II, III, IV se mogu dobiti termohemijskim predtretmanima, odnosno mogu se međusobno konvertovati. Od celuloze I postupkom mercerizacije (dejtstvom baza) ili regeneracijom (rastvaranjem i postepenom rekristalizacijom) nastaje celuloza II. Na Slici 8. su prikazani polimorfi celuloze I i II gde su uspostavljene paralelna, odnosno antiparalelna orijentacija celuloznih lanaca.

U celulozi I, između lanaca, dominira vodonična veza na poziciji O6-H-O3, dok je kod celuloze II uspostavljena vodonična veza na poziciji O6-H-O2. Upravo, ovako uspostavljene vodonične veze između lanaca i njihova antiparalelna orijentacija, čine polimorfno stanje celuloze II stabilnijim (Pelegriani et al., 2019). Tretmanom celuloze I i II sa tečnim amonijakom ili drugim aminima dobija se celuloza III. Zagrevanjem celuloze III u glicerolu dobija se celuloza IV.



Slika 8. Polimorfi celuloze I i celuloze II (Kushan, 2021)

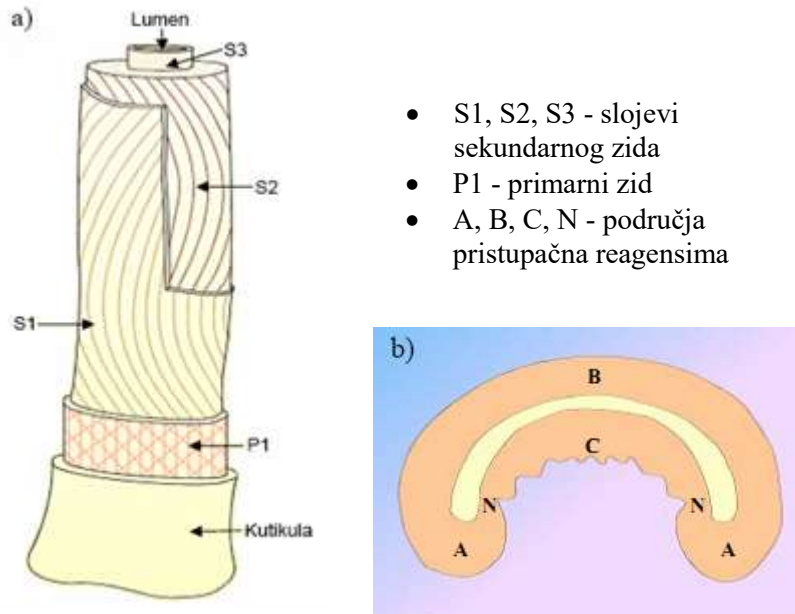
Polimorfi celuloze se razlikuju prema konformacijama hidroksimetil grupe na poziciji C-6 u celulozi. Tako celuloza I usvaja trans-goš konformaciju (mogućnost formiranja dve intramolekularne vodonične veze), dok je za celuloze II i III karakteristična goš-trans konformacija (formiranje samo jedne intramolekularne vodonične veze) (Djahedi, 2015). Kada je reč o mikrofibrilima, trans-goš konformacija je dominantnija u jezgri celuloznog lanca, za razliku od goš-trans konformacije koja je zastupljenija u površinskim lancima (Paajanen et al., 2019).

Samo pamučno vlakno predstavlja jednu višeslojnu strukturu koja se sastoji od kutikule, primarnog zida (P1), sekundarnog zida i lumena (Slika 9 (a)). Ovi slojevi se međusobno razlikuju po strukturi i hemijskom sastavu, gde su položaji fibrila takvi da daju različite gustine i teksture.

Kutikula je tanak spoljašnji sloj koji je povezan sa spoljašnjim delom primarnog sloja. Uglavnom se sastoji od voskova i masti i ima ulogu da štiti vlakno od spoljašnjih uticaja. Primarni zid sadrži približno 55% celuloze, ostatak se pripisuje proteinima, pepelu, pektinima, voskovima, mastima i ostalim supstancama. Fibrili celuloze su u primarnom zidu orijentisani nasumično, bez posebnog reda. Sekundarni zid koji čini obično oko 90% težine vlakna pamuka (Mitchell et al., 2005), predstavlja osnovni izvor čiste celuloze (oko 95%). Sekundarni zid ima tri različita sloja, označena kao S1, S2 i S3, koja obuhvataju paralelno zbijena vlakna, koja periodično menjaju svoju orijentaciju u odnosu na osu vlakna. Fibrili celuloze su zbijeniji idući od sloja S3 prema S1, obrazujući bolje orijentisane fibrile u odnosu na osu vlakna. Sekundarni zid ima veću središnjost celuloznih lanaca od primarnog zida. Središnji deo vlakna je u fazi rasta ispunjen protoplazmom koja se u poslednjoj fazi sazrevanja suši i ostavlja prazan, šuplji kanal, nazvan lumen.

Poprečni presek vlakna pamuka sadrži karakteristična područja koja se međusobno razlikuju po strukturi, stepenu bubrenja i dostupnosti za reagense (Slika 9 (b)). Poprečni presek vlakana je bubrežastog oblika

i nastao je usled postojanja područja sa različitim gustinama pakovanja celuloznih lanaca. Gustina pakovanja fibrila je mnogo veća u zrelih vlaknima, na konveksnoj strani poprečnog preseka i u sekundarnom zidu, u poređenju sa pakovanjem fibrila u primarnom zidu. Takvo pakovanje fibrila ima za posledicu različitu pristupačnost reagensima po poprečnom preseku vlakna (tri osnovna područja: A, B i C). Pristupačnost reagensima se povećava od područja A do područja C, pri čemu je područje N još dostupnije reagensima u odnosu na područje C. Takođe i prisustvo pratećih materija (proteina, pektina, pepela, voskova i dr.) utiče na svojstva celuloze, posebno na pristupačnost hemijskim reagensima.



Slika 9. Prikaz (a) slojevite strukture pamučnog vlakna i (b) poprečnog preseka pamuka sa označenim karakterističnim mestima dostupnosti reagensima (Chettra, 2006)

Poroznost je kod pamučnih vlakana prilično izražena i posledica je postojanja međufibrilnih prostora i lumena. Podaci o porama pamučnih vlakana dobijeni tehnikom živine porozimetrije su dati u Tabeli 2. Usled poroznosti kod pamuka su izražene kapilarne pojave. S obzirom da su vlakna pamuka hidrofilna i porozna, nakon potapanja u vodu, unutrašnje pore se popunjavaju vodom i vlakna bubre. Pore dostupne molekulima vode nisu uvek dostupne i hemijskim reagensima pa je neophodno izvršiti različite modifikacije u cilju postizanja bolje adsorpcije. Hemijski tretmani utiču na ukupnu zapreminu i veličinu pora, pa tako mercerizacija dovodi do smanjenja pora, a kisela hidroliza do povećanja pora.

Tabela 2. Karakterizacija strukture pora u pamuku (Zhao et al., 2007)

Uzorak	Pokrivenost, veličina pora (nm)	Zapremina pora (cm ³ /g)	Poroznost* (%)
Pamuk	>800	0,087	-
	>150	0,045	6,6

* Pojam poroznosti označava ukupan procenat pora uključujući i velike (> 1000 nm)

Vlakna pamuka su jednoćelijska, pa svako vlakno za sebe predstavlja jednu elementarnu ćeliju. Osnovni gradivni element ćelijskih zidova (primarnog i sekundarnog) pamuka je celuloza. Strukturna hijerarhija

u vlaknima pamuka prikazana je površinom poprečnog preseka nivoa vlakana (nm^2) i brojem celuloznih lanaca po poprečnim presecima (Tabela 3.). Molekuli celuloze se udružuju formirajući elementarne fibrile, koji se spajaju u mikrofibrile, a oni zatim u veće formacije makrofibrile koji zajedno sa hemicelulozom formiraju ćelijski zid pamučnog vlakna.

Tabela 3. Strukturna hijerarhija u vlaknima pamuka (Subramanian et al., 2008)

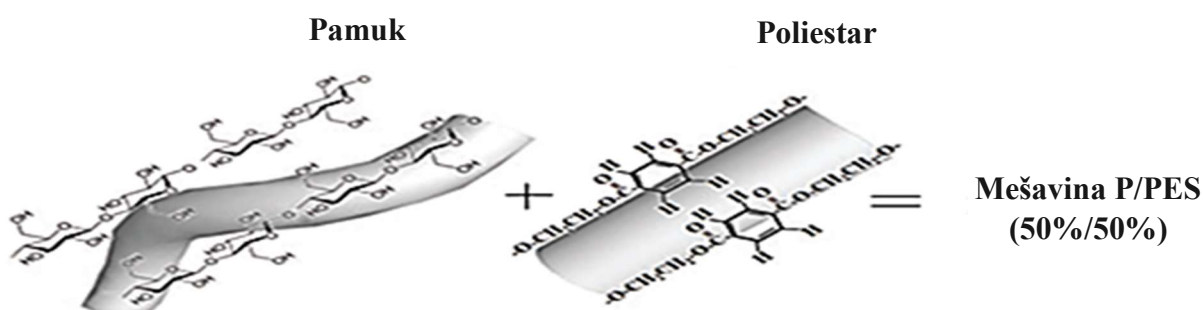
Strukturni nivo	Površina poprečnog preseka (nm^2)	Broj celuloznih lanaca po poprečnom preseku
Pamučno vlakno	314 000 000	1×10^9
Makrofibril	160 000	5×10^5
Mikrofibril	625	2×10^3
Elementarni fibril	30	1×10^2
Molekul celuloze	0,32	1

Ponašanje pamučnih vlakana prilikom dejstva raznih hemikalija zavisi uglavnom od otpornosti same celuloze prema hemikalijama. Celuloza, iako je izuzetno hidrofilna (sadrži veliki broj hidroksilnih grupa), ne rastvara se u vodi zbog postojanja jakih vodoničnih veza između celuloznih lanaca. Otporna je na delovanje alkalija, razblaženih organskih i neorganskih kiselina pri sobnoj temperaturi. Na povišenim temperaturama i pod dejstvom koncentrovanih kiselina (hlorovodonične i sumporne) i jakih oksidanata (kalijum-permanganata i hipohlorita), vlakna pamuka se veoma lako oštećuju (Clark, 2011).

2.2.3. Mešavina pamuk/poliestar - struktura, sastav, karakteristike

Tekstilni materijali su uglavnom proizvodi mešavine dva ili više različitih vlakana, sa ciljem dobijanja željenih svojstava konačnog proizvoda i najpovoljnijeg iskorišćenja prednosti svakog vlakna. Većinom su to mešavine jednog prirodnog i jednog sintetičkog vlakna. Od prirodnih vlakana, kao celulozni materijal se u mešavini najčešće koristi pamuk, a od sintetičkih materijala je to poliestar.

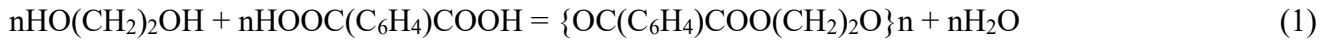
Struktura mešavine pamuk/poliestar je prikazana na Slici 10. Mešavina P/PES se sastoji od 50% komponente pamuka i 50% komponente poliembra. Ovo predivo sadrži biorazgradivi celulozni polimer koji potiče od pamuka i nerazgradivi deo koji je poliesterski polimer (polietilen tereftalat). O strukturi, sastavu i karakteristikama vlakna pamuka bilo je reči u poglavlju 2.2.2.



Slika 10. Struktura mešavine pamuk/poliestar (Rastgoo et al., 2020)

Postoje različite vrste poliembra, ali svi se oni dobijaju reakcijom kondenzacije i karakteriše ih estarska funkcionalna grupa (CO-O). Najvažnija vrsta poliembra je polietilen tereftalat (PET), koji se najčešće

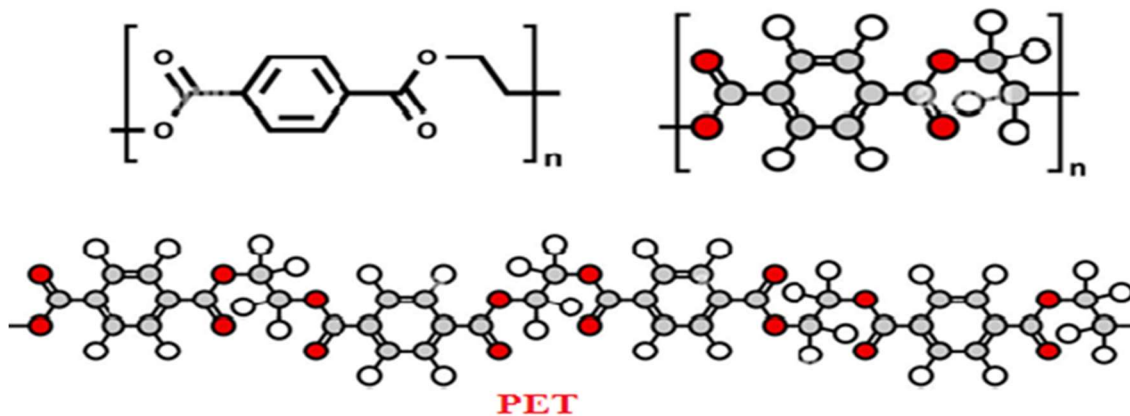
sintetiše procesom kondenzacione polimerizacije, iz etilen glikola i tereftalne kiseline, kao što je prikazano u jednačini (1) (Grishanov, 2011):



Etilen glikol Tereftalna kiselina Polietilen tereftalat

Etilen glikol je bezbojna tečnost koja je dobijena od etilena, a tereftalna kiselina je kristalna čvrsta supstanca dobijena iz ksilena. Obe komponente se dobijaju iz fosilnih ugljovodonika (nafte). Kada se zajedno zagrevaju pod uticajem hemijskih katalizatora, etilen glikol i tereftalna kiselina proizvode PET u obliku rastopljene, viskozne mase koja se može direktno brizgati u vlakna ili očvrnuti za kasniju obradu kao plastika. U hemijskom smislu, etilen glikol je diol, alkohol sa molekulskom strukturom koji sadrži dve hidroksilne (-OH) grupe, a tereftalna kiselina je dikarboksilna aromatična kiselina, sa molekulskom strukturom koja sadrži aromatični prsten i dve karboksilne (-COOH) grupe. Pod uticajem toplote i katalizatora, hidroksilne i karboksilne grupe reaguju i formiraju estarske (CO-O) grupe, koje služe kao hemijske veze koje spajaju više ponovljenih strukturnih jedinica u duge polimere PET-a

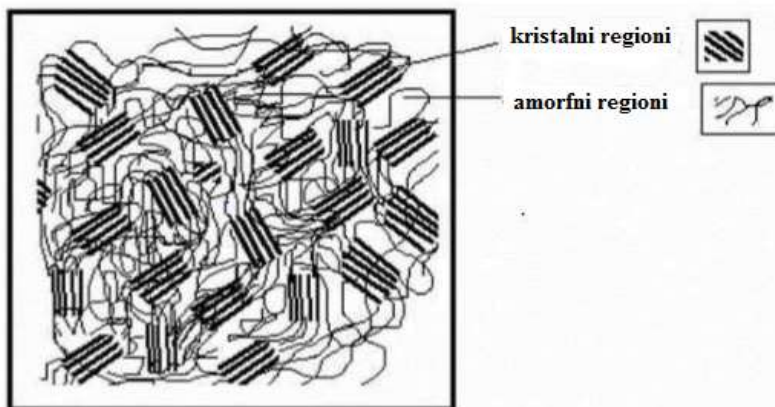
S obzirom da u svojoj strukturi ne sadrže slobodne aktivne grupe (npr. hidroksilne), a i zbog postojanja kristalnih regiona, vlakna PES-a su hidrofobna i higroskopna. PES vlakna imaju veoma nisku adsorpciju vlage, pet puta nižu od pamuka (Alongi et al., 2016). Poliestarska vlakna su otporna na razblažene kiseline pri višim temperaturama i na koncentrovane kiseline pri sobnim temperaturama, alkohole, oksidaciona sredstva, masti i ulja, mikroorganizme i sunčevu svetlost. Osetljivija su na alkalije, posebno na višim temperaturama, pri čemu može doći do njihovog površinskog rastvaranja. Strukturna formula i model PET-a su prikazani na Slici 11.



Slika 11. Strukturna formula i prikaz modela polietilen tereftalata

(<https://www.alamy.com/polyethylene-terephthalate-pet-pete-polyester-plastic-chemical-structure-image66803662.html>, n.d.)

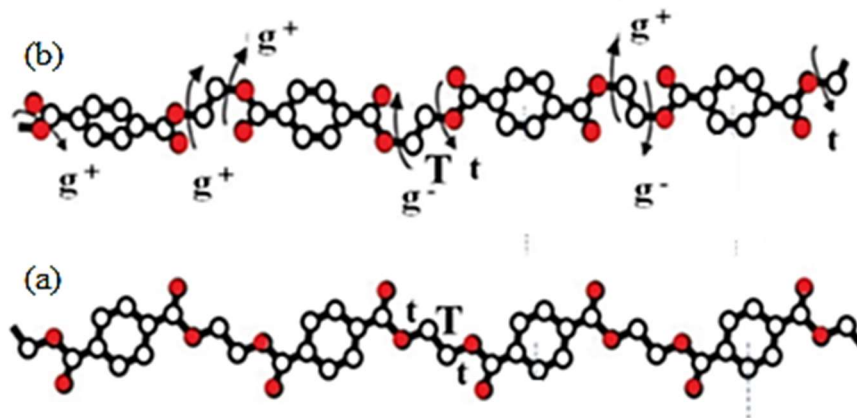
Polietilen tereftalat je termoplastični polimer linearne strukture i u zavisnosti od stepena uređenja dugih lanaca polimera, može biti u kristalnom i amorfnom stanju. Polukristalna struktura, odnosno kombinovani (pomešani) kristalni i amorfni regioni PET-a prikazani su na Slici 12.



Slika 12. Polukristalni struktura PES-a (Demirel et al., 2011)

Za kristalni region je karakterističan paralelni i zbijeni raspored polimernih lanaca, a za amorfni, neuređenost lanaca (T. Zhang, 2020). Potpuna kristalnost polimera ne može biti 100%, usled velikih dužina lanaca u PET-u, koje u kristalnim rešetkama izazivaju poremećaje i nepravilnosti (Jevremović, 2021). PET ima polukristalnu strukturu, nisku adsorpciju vlage, jeftin je i lako se proizvodi (Yasir, 2016). Kao polukristalni materijal, sa maksimalno 60% kristalne faze, ima variranja u indeksu kristalnosti, u zavisnosti od različitog termičkog i mehaničkog dejstva (Bellare et al., 1993). Pri naglom hlađenju rastopa dobija se amorfni materijal. Kristalizacija amornog polietilen tereftalata je na 190 °C, dok je temperatura topljenja kristalnog materijala $T_t = 264$ °C. Tako na primer, nisko kristalni PET ima indeks kristalnosti od 3%-5%, a visoko kristalni PET do 40% (Furukawa et al., 2019). Indeks kristalnosti ukazuje na mobilnost estarskih veza u PET-u, pri čemu su visoke vrednosti indeksa kristalnosti karakteristične za veću otpornost deformacija u vezama (Maurya et al., 2020).

Različite konformacije u polimerima se ostvaruju nizom rotacija oko veza između ponovljenih strukturnih jedinica (monomera), pri čemu je sloboda takvih rotacija ograničena interakcijama bočnih grupa, pa kretanje ponovljenih jedinica ima karakter rotacionog oscilovanja (Jovović, 1996). Strukturu PET lanaca određuju etilen glikolne veze (-COOCH₂CH₂COO-) između benzenovih prstenova, koji mogu postojati u tri konformaciona izomera trans, goš (+) i goš (-), kao što je prikazano na Slici 13.



Slika 13. Konformacioni izomeri PET-a (a) trans i (b) trans, goš (+) i goš (-) (Rizzo et al., 2018)

Dva goš konformaciona izomera se ne mogu eksperimentalno razlikovati. Trans izomer je glavna komponenta u kristalnim regionima. Goš konformacioni izomeri se prvenstveno nalaze u pregibima (neravninama) i amorfim regionima (kao krajevi lanaca ili vezani molekuli) (Fina & Koenig, 1984).

Osim za proizvodnju vlakana, PET se koristi za proizvodnju tekstila, boca, ambalaže, električnih, elektronskih, automobilskih komponenti, folija i traka, mašinske opreme i dr. Masovna upotreba PET-a ima za posledicu nastajanje velikih količina otpada, koji se uglavnom odlaže na deponije ili spaljuje (Geyer et al., 2017). Sve to utiče na zagađenje životne sredine i zdravlje ljudi. PET-a je jedan od retkih materijala koji može biti podvrgnut različitim postupcima reciklaže: mehaničkim (mlevenje, usitnjavanje i topljenje ostataka i otpadnih materijala), termičkim (kada se koristi kao gorivo) i hemijskim (razgrađuje se do monomera) (Kawai et al., 2019).

2.3. Modifikacija celuloznih materijala

Modifikacija je fizički, hemijski, termički, kombinovani (fizičko-hemijski, termo-hemijski) ili biološki postupak koji se primenjuje na materijale u cilju dodatnog poboljšanja adsorpcionih karakteristika kroz povećanje broja aktivnih mesta na površini, zapremine pora, veličine pora, specifične površine i funkcionalizacije (De Gisi et al., 2016). Pod funkcionalizacijom površine se podrazumeva uvođenje odgovarajućih funkcionalnih grupa na površini materijala. Celulozni materijali u svom prirodnom obliku poseduju veliki broj aktivnih grupa, uglavnom hidroksilnih i karboksilnih, koje mogu da reaguju sa jonima teških metala prisutnim u rastvorima (Torab-Mostaedi et al., 2013). Sa druge strane, zbog jakih intermolekularnih i intramolekularnih vodoničnih veza između hidroksilnih grupa, celuloza ima tendenciju formiranja visoko kristalnih područja, što je ograničavajući faktor u uklanjanju teških metala. Hidroksilne grupe koje se nalaze u amorfim područjima su pristupačnije i reaktivnije u odnosu na one prisutne u kristalnim područjima. Upotreba nemodifikovanih jeftinih, otpadnih celuloznih materijala za uklanjanje teških metala iz vode ima potencijalne nedostatke, kao što su niska efikasnost adsorpcije jona i oslobađanje rastvorljivih organskih jedinjenja. Usled oslobađanja rastvorljivih organskih jedinjenja koja se nalaze u celuloznim materijalima, dolazi do povećanja utroška kiseonika (hemijska potrošnja kiseonika (HPK), biološke potrošnje kiseonika (BPK) i ukupnog organskog ugljenik (TOC)), a time i ugrožavanja živog sveta u vodi (Bashir et al., 2019). Hokkanen i saradnici (Hokkanen et al., 2016) su naveli, da se nativna celuloza ne može efikasno koristiti kao adsorbent za jone teških metala, bez podvrgavanja modifikaciji ili funkcionalizaciji, a sve sa ciljem da se poboljšaju postojeća ili postignu nova potrebna svojstva (Suhas et al., 2016). Prilikom modifikovanja mora se voditi računa da ne dođe do oštećenja celuloznih materijala, da se modifikacija izvodi uz minimalne troškove i nastajanje što manjeg zagađenja životne sredine. Jedino se kod pamučnih vlakana celuloza javlja skoro u čistom obliku, dok ostali celulozni materijali sadrže u većem procentu i druge komponente (hemiceluloza, lignin, pektin, voskovi, nečistoće, itd.), koje je neophodno ukloniti da bi se celulozni materijali mogli dalje nesmetano koristiti kao adsorbenti teških metala. U svojim radovima različiti autori (Anpilova et al., 2020; Khoo et al., 2018; Salman et al., 2015; Stjepanović, 2019) su prikazali metode modifikacija celuloznih materija, koje se mogu objediniti i svrstati u: fizičke, hemijske, termičke (termohemijske) i biološke.

Fizička modifikacija se obavlja sa ciljem povećanja površine, poroznosti uz istovremeno uklanjanje nečistoća, čime se omogućava veća dostupnost aktivnim mestima celuloznih materijala. Ova modifikacija ne menja hemijski sastav, ne koriste se hemijska sredstva, već se strukturna i površinska svojstva menjaju usitnjavanjem (sečenjem, mlivenjem), vodenom parom, toplotnom obradom, ultrazvučnim tretmanom celuloze (Adekunle, 2015). Fizička modifikacija spada u čiste, jednostavne, brze i ekološki prihvatljive modifikacije (Rahman et al., 2018). Ona se obično kao pojedinačna ne primenjuje za modifikaciju adsorbenata koji se koriste za uklanjanje teških metala, jer su kod tih

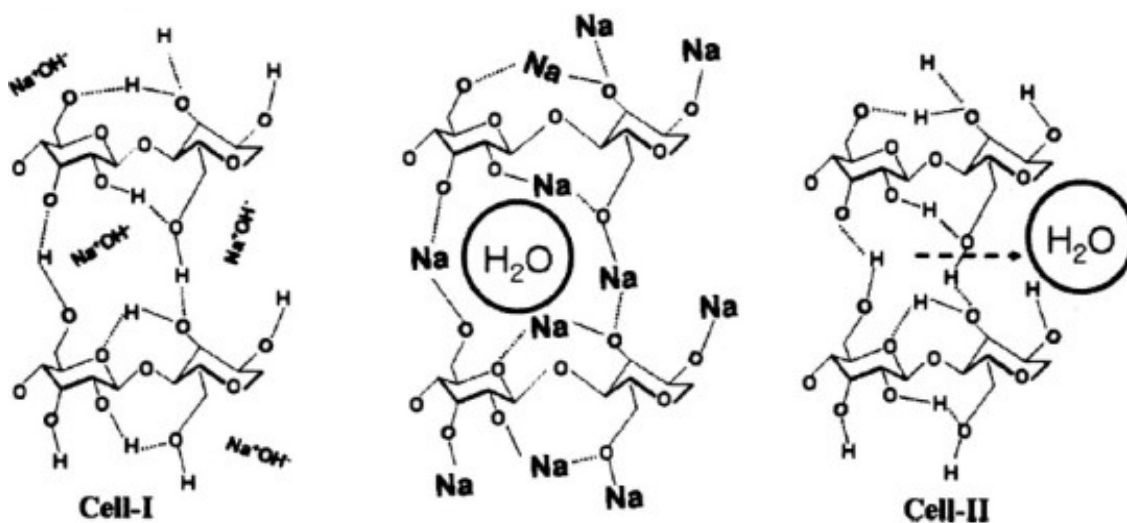
adsorbenata dobijene niske efikasnosti adsorpcije u poređenju sa hemijski modifikovanim (D. Park et al., 2010). Najčešće se koristi u kombinaciji sa ostalim modifikacijama i/ili funkcionalizacijama.

2.3.1. Hemijska modifikacija otpadnih celuloznih materijala

Hemijska modifikacija se izvodi sa ciljem povećanja kapaciteta adsorpcije celuloznih materijala, kroz uklanjanje masti, voskova i drugih rastvorljivih nečistoća sa površine adsorbenta, pri čemu se povećava broj aktivnih mesta, spoljašnja površina i veličina pora na površini adsorbenta, menja hemijski sastav ili vrši funkcionalizacija uz nastajanje različitih celuloznih derivata. S obzirom da su na svakom glikozidnom ostatku prisutne po tri hidroksilne grupe (primarna i sekundarne), ali i druge komponente (hemiceluloza, lignin, pektin), celulozni materijali mogu biti modifikovani nizom postupaka: alkalnom obradom, oksidacijom, halogenacijom, eterifikacijom, esterifikacijom, graft kopolimerizacijom, itd. Postupak hemijske modifikacije se izvodi korišćenjem različitih mineralnih i organskih baza i drugih baznih jedinjenja (NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2) i kiselina (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCOOH , CH_3COOH i limunska), oksidacionih sredstava (KMnO_4 , NaClO_4 , NO_2 , HIO_4 , H_2O_2), organskih i neorganskih jedinjenja (formalehid, CH_3OH , EDTA) (A. Abdolali et al., 2014). Hemijski modifikovana celuloza ima veće kapacitete adsorpcije u odnosu na nemodifikovanu (Gurgel et al., 2008).

Alkalna modifikacija se smatra jednom od najčešće korišćenih, najjeftinijih i najefikasnijih površinskih modifikacija. Efekti obrade celuloze alkalijama zavise od vrste i koncentracije alkalija, kao i od kinetike reakcije i temperature na kojoj se ona izvodi.

Od alkalnih modifikujućih reagenasa najčešće se koristi natrijum-hidroksid. Razblaženi rastvor NaOH na sobnoj temperaturi ne izaziva oštećenje celuloze, dok se na temperaturama od $130\text{ }^\circ\text{C}$ - $140\text{ }^\circ\text{C}$ primećuje aktivno delovanje kiseonika iz vazduha, pri čemu alkalni reagensi samo ubrzavaju to dejstvo. Koncentrovani rastvori alkalija obrazuju jedinjenje alkali celulozu, koje pokazuje povećanu reaktivnost u poređenju sa celulozom. Ispitivanja su pokazala da pod dejstvom alkalija koncentracije do 10%, molekuli NaOH prvo prodiru u amorfna područja celuloze i dolazi do intermicelarnog bubrenja. Korišćenjem NaOH koncentracije do 18%, sledi prodiranje alkalija u kristalna područja i dolazi do intramicelarnog bubrenja. Opisane izmene, izazvane su, ne samo prostim bubrenjem vlakana, već dubokim faznim prelazima celuloze I u celulozu II (Slika 14.).

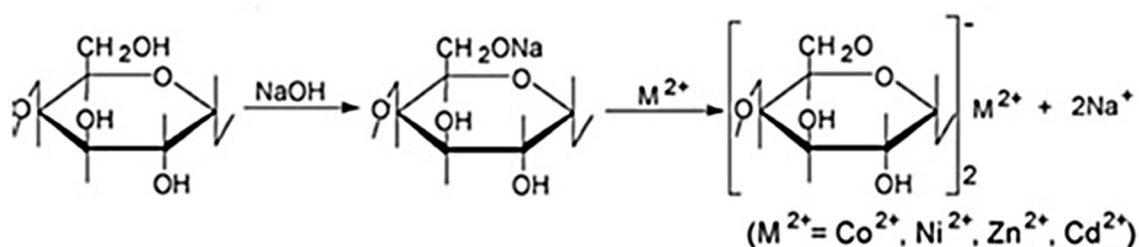


Slika 14. Šematski prikaz alkalne modifikacije celuloznog vlakna sa NaOH (Gwon et al., 2010)

Jon Na^+ iz NaOH ima značajan uticaj na širenje pora između ravni rešetke, difunduje u te ravni i izaziva bubrenje vlakna. Hidroksilne grupe (OH) su nakon modifikacije prešle u grupe ($-\text{O}-\text{Na}-$), koje povećavaju dimenzije molekula celuloze. Naredni korak ispiranja vodom uklanja vezane jone Na^+ i pretvara celuloznu strukturu I u novu kristalnu celulozu II.

Prema tome natrijum-hidroksid reaguje sa hidroksilnom grupom u celuloznim materijalima, takođe uklanja hemicelulozu, lignin, vosak i ulja, koja okružuju spoljašnu površinu celuloznog materijala, što dovodi do povećanja hrapavosti površine, intenzivnog bubrenja (usled sorpcije vode i alkalija), prodire u strukturu celuloze pretvarajući celulozu I u celulozu II, čime se smanjuje kristalnost i povećava poroznost i površina (Chandrasekar et al., 2017).

Postupkom mercerizacije povećava se amorfna struktura celuloze u pamučnim vlaknima (Liyanage & Abidi, 2019). Postupak alkalne modifikacije i tipična razmena jona teških metala na celuloznom adsorbentu je prikazana na Slici 15.



Slika 15. Jonska razmena na adsorbentu celuloze nakon alkalne modifikacije (Tomczak, 2020)

Kao što se vidi sa slike, dolazi do zamene nestabilnog jona vodonika (H^+) hidroksilne grupe, jonom natrijuma (Na^+) iz NaOH . S obzirom da je jon natrijuma reaktivniji od katjona teških metala (M^{2+}) u rastvoru, oni se mogu lako zameniti (Zaidi et al., 2018). Površina adsorbenta je negativno naelektrisana i povećanje elektrostatičke privlačnosti sa katjonima metala pojačava adsorpciju (Tomczak, 2020).

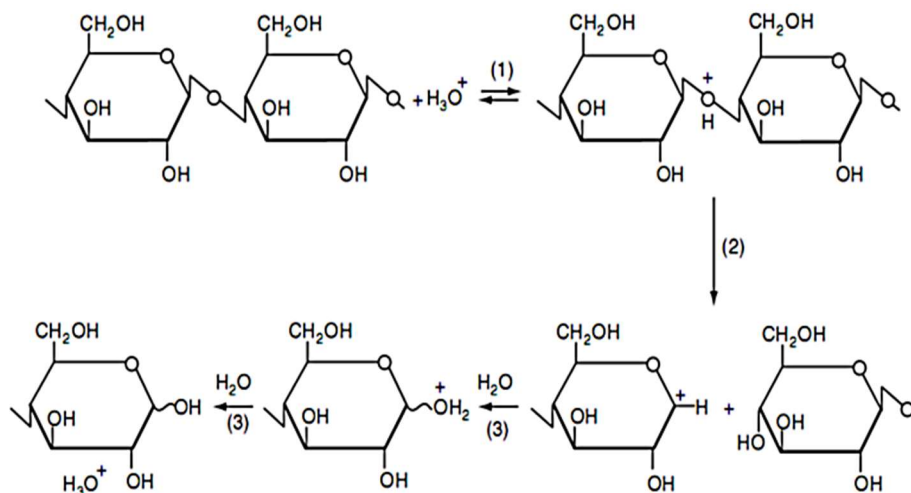
Vilen-Guzman i saradnici (Villen-Guzman et al., 2019) su u cilju poboljšanja kapaciteta adsorpcije kore limuna za jone Ni(II) , izvršili njenu modifikaciju različitim reagensima (HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , CaCl_2 , NH_3 i NaOH) i pritom pokazali da je od svih reagenasa NaOH bio najefikasniji. Alkalna modifikacija pomoću NaOH dala je najveće povećanje adsorpcionog kapaciteta, približno 2,5 puta veće u odnosu na nemodifikovanu koru limuna.

Takođe, Junior i saradnici (Júnior et al., 2009) su proučavajući adsorpciju Cu(II) , Cd(II) i Pb(II) na bagasi šećerne trske (otpad od prerade šećerne trske), pokazali da je kapacitet adsorpcije veći na modifikovanoj površini sa rastvorom NaOH , nego na nemodifikovanoj. Ovakvo ponašanje pripisali su činjenici da je alkalizacija pretvorila celulozu I u celulozu II i učinila da su hidroksilne grupe celuloze postale dostupnije za adsorpciju.

Alkalna modifikacija rastvorom 0,1% NaOH , dovela je do povećanja vrednosti specifične površine i broja aktivnih mesta na površinama vlakana stabljike pamuka, kivija, duvana i matičnjaka, koja su postala dostupnija jonima teških metala (Ashori et al., 2012).

Modifikacija kiselinama je postupak kojim se celulozni materijali tretiraju različitim kiselinama: neorganskim (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 i sl.) i organskim (mravlja, sirćetna, malonska, vinska, limunska i sl.), pri čemu vodeni rastvori kiselina deluju hidrolizujuće na glikozidne veze koje povezuju

anhidroglikozidne jedinice u celulozi. Hidrolitička degradacija pamuka odigrava se prema mehanizmu prikazanom na Slici 16.



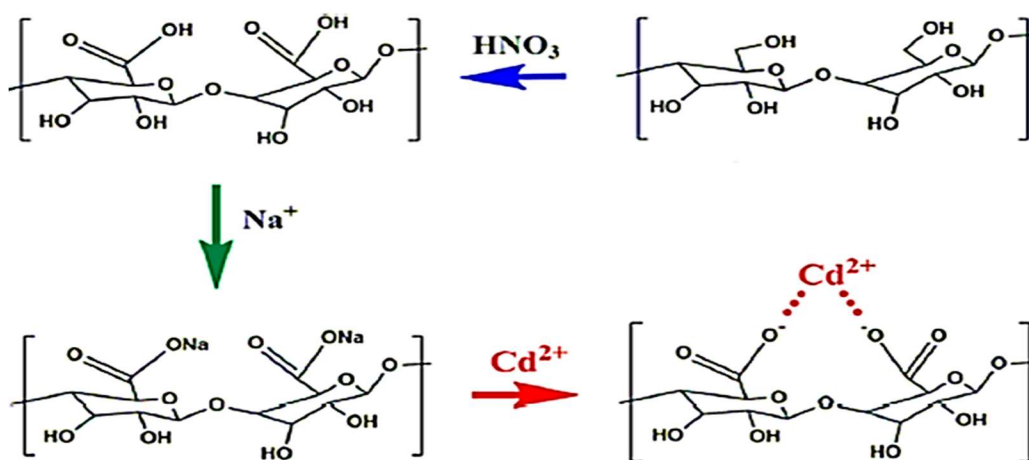
Slika 16. Degradacija pamuka usled dejstva kiseline (Wakelyn, 2006)

Najpre dolazi do protonovanja kiseonika glikozidne veze uz obrazovanje oksonijum jona (1). Zatim, oksonijum jon disosuje, glikozidna veza se kida i obrazuje glukozil katjon (2). Potom glukozil katjon reaguje sa vodom (3). U prvom stadijumu dejstva kiseline na celulozu, dolazi do raskidanja međumolekulskih veza, a zatim do razgradnje celuloznih lanaca u amorfnim područjima, uz obrazovanje oligosaharida, da bi se kao krajnji produkt hidrolize dobila glukoza. To je reakcija u kojoj kiselina deluje prvo na površinske slojeve celuloznih materijala, a potom na unutrašnje, prvenstveno amorfne. Produkt ove reakcije nije jedna vrsta jedinjenja, već smeša kompleksnog sadržaja. U nastaloj smeši nalazi se nepromenjeni oblik celuloze, kao i produkti različitog stepena destrukcije. Smeša koja sadrži ovakve proizvode naziva se hidroceluloza. Naziv hidroceluloza primenjuje se za celulozu koja je samo delimično hidrolizovana i koja nije izgubila svoju fibrilnu strukturu. Ovaj proces uglavnom dovodi do rastvaranja hemiceluloze i delom lignina, čineći celulozne materijale dostupnim za teške metale (Sahoo et al., 2018).

Dejstvo kiseline na celulozu zavisi od njihove prirode, koncentracije, temperature i vremena obrade. Organske kiseline imaju znatno slabije dejstvo na celulozne materijale u poređenju sa neorganskim. Brzina hidrolize raste sa povećanjem temperature, koncentracije i vremena dejstva kiseline na celulozu. Razblaženi rastvori kiseline na hladno ne deluju negativno na celulozu. Koncentrovana sumporna kiselina na hladno ili razblažena na povećanoj temperaturi izaziva bubrenje celuloze, a zatim je rastvara, dok koncentrovana kiselina pri zagrevanju potpuno dehidriše celulozu i konačno je ugljeniše.

Da se modifikacijom celuloznih materijala kiselinama povećava poroznost i specifična površina adsorbenta u cilju poboljšanja efikasnosti adsorpcije, pokazali su Jain i Gogate (Jain & Gogate, 2017), tako što su modifikovali lišće fikusa sa H_2SO_4 i dobili vrednosti specifične površine i zapremine pora koje su bile oko dva puta veće u odnosu na nemodifikovani materijal. Uporedo su izvršili modifikaciju istog materijala koristeći bazu $NaOH$, koja je dala još bolje rezultate, četiri puta veću specifičnu površinu i zapreminu pora u odnosu na nemodifikovani materijal.

Modifikaciju bagase šećerne trske pomoću HNO_3 , za uklanjanje jona $Cd(II)$ iz otpadnih voda su izvršili Ai i saradnici (Ai et al., 2020), što su i šematski prikazali (Slika 17).



Slika 17. Šematski prikaz transformacije hidroksilnih grupa u karboksilne u prisustvu HNO₃ i adsorpcija jona Cd(II) (Ai et al., 2020)

Tokom procesa, hidroksilne grupe (celuloze i hemiceluloze) šećerne trske transformišu se u karboksilne (-COOH), koje nakon neutralizacije prelaze u (-COONa). Pri tome grupe (-COO-) funkcionišu kao ligandi, koji će biti koordinisani sa jonom Cd(II) kroz proces kompleksiranja (koji uključuje prenos elektrona). Tretman azotnom kiselinom je doveo do sakupljanja ćelijskih zidova šećerne trske, čime se u velikoj meri smanjila specifična površina ovog adsorbenta i mogućnost kontakta između karboksilnih grupa i jona teških metala.

Uticaj HNO₃ na adsorpcioni kapacitet kore pomorandže za uklanjanje Cd(II), Cu(II) i Pb(II), ispitali su Lasheen i saradnici (Lasheen et al., 2012). Pokazano je da modifikovana kora ima kapacitet adsorpcije 11,2 mg/g u odnosu na nedomodifikovanu od 6,94 mg/g. Protonovanjem kore pomorandže pomoću HNO₃ došlo je do uklanjanja viška katjona K⁺ i Ca²⁺, koji bi mogli da ometaju adsorpciju jona teških metala iz vode i stvaranja adsorbenta koji poboljšava vezivanje jona metala, smanjujući konkurenciju između K⁺ i Ca²⁺ i jona metala Cd²⁺.

Modifikacija kore mandarine sa HNO₃, pokazala je povećanje efikasnosti uklanjanja za oko 40% u odnosu na nedomodifikovane uzorke, za osam metala (Cr, Cu, Mn, Co, Ni, Pb, Cd i Zn) (Abdić et al., 2018).

Dejstvo hlorovodonične i vinske kiseline na pirinčanu ljusku dovelo je do povećanja kapaciteta adsorpcije i pripisuje se uklanjanju hemiceluloze, lignina, smanjenju kristalnih područja u celulozi, povećanju specifične površine i poroznosti (Wan Ngah & Hanafiah, 2008).

Salazar-Rabago i Leyva-Ramos (Salazar-Rabago & Leyva-Ramos, 2016) modifikovali su piljevinu belog bora korišćenjem limunske, malonske i vinske kiseline. Ova modifikacija kiselinama je dala značajno povećanje kapaciteta adsorpcije za jone Pb(II), zahvaljujući pojačanom uvođenju karboksilnih grupa na površini piljevine. Nedomodifikovana površina je bila kisela, a modifikovana je postala još kiselij, što je povećalo interakciju sa katjonom Pb(II).

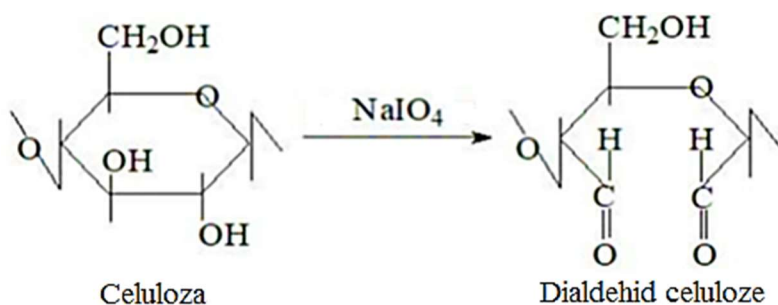
Oksidacija je hemijska modifikacija kojom se oksidišu hidroksilne grupe celuloze, uz obrazovanje karbonilnih (keto), aldehidnih i karboksilnih grupa na različitim atomima anhidroglukopiranoznog prstena, uz istovremeno uklanjanje neceluloznih komponenti. Ova modifikacija se vrši najčešće u cilju izbeljivanja celuloznih materijala i aktiviranja određenih funkcionalnih grupa. Oksidaciona sredstva utiču i na glikozidne veze u celulozi, pa u zavisnosti od jačine upotrebljenih sredstava, može doći do kidanja veza u celuloznom lancu, pri čemu se na tim krajevima mogu formirati aldehidne grupe, uz

smanjenje kristalnosti, odnosno povećanja amorfnih područja, što ima uticaja na adsorpciona svojstva celuloznih materijala prema jonima teških metala (Kramar, 2015). Celuloza je izuzetno pogodna za modifikovanje zbog prisustva tri hidroksilne grupe na anhidroglukopiranoznom prstenu (jedne primarne i dve sekundarne). U zavisnosti od toga koliko će hidroksilnih grupa biti oksidovano i vrste korišćenog oksidacionog sredstva postoje:

- selektivna oksidacija, pri kojoj se mogu oksidovati samo primarna -OH grupa u celulozi ili samo sekundarne -OH grupe; jedna, dve ili sve tri hidroksilne grupe uz obrazovanje produkata koji sadrže samo jedan tip funkcionalnih grupa. Takva oksidaciona sredstva su natrijum-perjodat (NaIO_4), sistem 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal (TEMPO)/ NaClO/NaBr , azot dioksid (NO_2) (Potthast et al., 2006) i
- neselektivna oksidacija, pri kojoj se u zavisnosti od uslova pod kojima se vrši oksidacija, oksidišu istovremeno kako primarne tako i sekundarne -OH grupe na različitim C atomima i do različitog stepena. Takva oksidaciona sredstva su vodonik-peroksid (H_2O_2) i kalijum-permanganat (KMnO_4).

Sekundarne hidroksilne grupe na C2 i C3 atomu mogu se oksidisati do karbonilnih (keto) grupa uz očuvanje strukture prstena, odnosno do aldehidnih grupa uz otvaranje anhidroglukopiranoznog prstena. Primarne hidroksilne grupe oksiduju do karboksilnih, preko karbonilnih grupa kao intermedijera oksidacije.

Selektivna oksidacija celuloze pamuka, pomoću natrijum-perjodata (NaIO_4) je prikazana na Slici 18.



Slika 18. Selektivna oksidacija celuloze pamuka pomoću natrijum-perjodata (Андреевна et al., 2018)

Tom prilikom nastaje dialdehid celuloze, uz istovremenu oksidaciju obe sekundarne hidroksilne grupe do aldehidnih sa razdvajanjem veze između drugog i trećeg ugljenikovog atoma prstena. Utvrđeno je da sadržaj aldehidnih grupa u dialdehid celulozi raste linearno sa povećanjem koncentracije rastvora natrijum-perjodata, da u oksidovanoj pamučnoj celulozi iznosi 12% i da se ova modifikacija može uspešno koristiti za dobijanje efikasnih adsorbenata (Андреевна et al., 2018). Modifikacija pamučne celuloze perjodatom omogućila je povećanje adsorpcije jona teških metala bakra, cinka, kadmijuma i nikla za 13-15% u odnosu na nemodifikovanu, pri čemu je vreme adsorpcije skraćeno od 30-90 min na 1-20 min (Никифорова Т. Е. & Козлов В. А., 2011). Jedna od značajnih prednosti perjodata u odnosu na druga oksidaciona sredstva je u tome što degradaciju svodi na minimum i obezbeđuje očuvanje mehaničkih i morfoloških svojstava pamučne celuloze.

Neselektivna oksidacija kalijum-permanganatom (KMnO_4) dovodi do promena u strukturi i sastavu celuloze, kao što su prikazali Knežević i ostali (Knezevic et al., 2017). Kalijum-permanganat deluje i na primarne i na sekundarne hidroksilne grupe, uz obrazovanje aldehidnih, karbonilnih (keto) i karboksilnih grupa na različitim atomima anhidroglukopiranoznog prstena. Pri vrednosti pH 5, sadržaj uvedenih

karboksilnih grupa je bio 6 puta veći od sadržaja karbonilnih grupa, pa je jasno da se dobijena oksiceluloza karboksilnog tipa može koristiti za vezivanje različitih katjona teških metala.

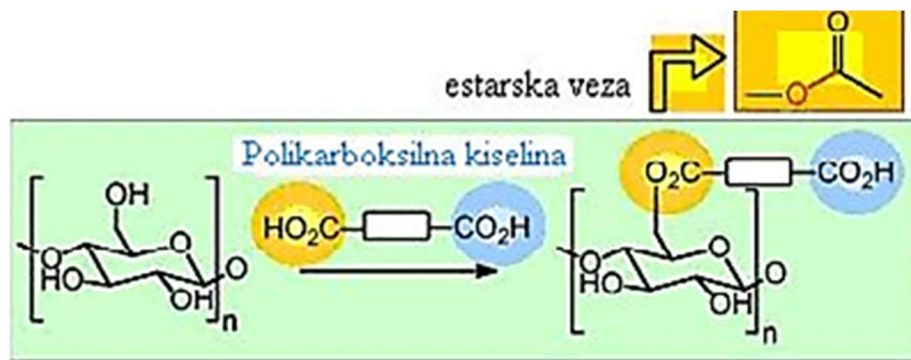
Graft kopolimerizacija se poslednjih godina često koristi za modifikaciju celuloznih materijala, koji se potom upotrebljavaju za adsorpciju teških metala iz otpadnih voda. Postupak modifikacije se sastoji u kovalentnom vezivanju bočnih lanaca, kalemljenih (graft) kopolimera, na površinu celuloznog materijala. U cilju poboljšanja adsorpcionih svojstava celuloze za uklanjanje teških metala, na celulozu se kaleme različite hidrofilne grupe, akrilna kiselina, akrilamid, itd. (Spasojević, 2017).

Feng i saradnici (Feng et al., 2011) su koru pomorandže modifikovali kalemljenjem metil akrilata da bi ispitali njena adsorpciona svojstva za uklanjanje jona olova, kadmijuma i nikla. Modifikovana kora pomorandže je pokazala povećanje kapaciteta adsorpcije za 4,2; 4,6; i 16,5 puta, za jone Pb(II), Cd(II) i Ni(II), u odnosu na nemodifikovanu koru, pri optimalnoj pH vrednosti od 5,5 i ravnoteži postignutoj za 150 min. Povećanje kapaciteta adsorpcije su pripisali dominantnijem mehanizmu izmene jona i helatnom kapacitetu modifikovane kore, jer je došlo do formiranja većeg broja karboksilnih grupa nakon kalemljenja metil akrilata na koru pomorandže.

Prema ispitivanjima Jiao i saradnika (Jiao et al., 2017), kalemljenje poli(amidoksim-hidroksamske kiseline) na površini pamuka pokazalo je odlične kapacitete adsorpcije 395,3; 333,3; 268,8; i 216,9 mg/g, redom za katjone Cu(II), Pb(II), Cr(III) i Zn(II), u odnosu na nemodifikovani pamuk. Ravnotežna adsorpcija je postignuta u roku od 60 min za bakar i cink i za 120 min za olovo i hrom, uz formiranje helatnih kompleksa.

Derivatizacija celuloze je postupak gde celulozni materijali mogu poslužiti kao polazna sirovina za dobijanje različitih derivata, koji se dalje koriste u industriji i za uklanjanje teških metala iz rastvora. Naime, hidroksilne grupe anhidroglukopiranoze mogu se esterifikovati i eterifikovati.

Estri su derivati celuloze koji su rezultat esterifikacije slobodnih hidroksilnih grupa celuloze sa jednom ili više kiselina. Estri celuloze najčešće nastaju od prirodne celuloze reakcijom sa organskim kiselinama, anhidridima ili hloridima kiselina. Yuranova i saradnici (Yuranova et al., 2007) su ispitali mogućnost aktivacije površine pamučnog vlakna pomoću dikarbonske kiseline (Slika 19.), kao najboljeg rešenja za uvođenje karboksilnih grupa na površini vlakna pamuka.

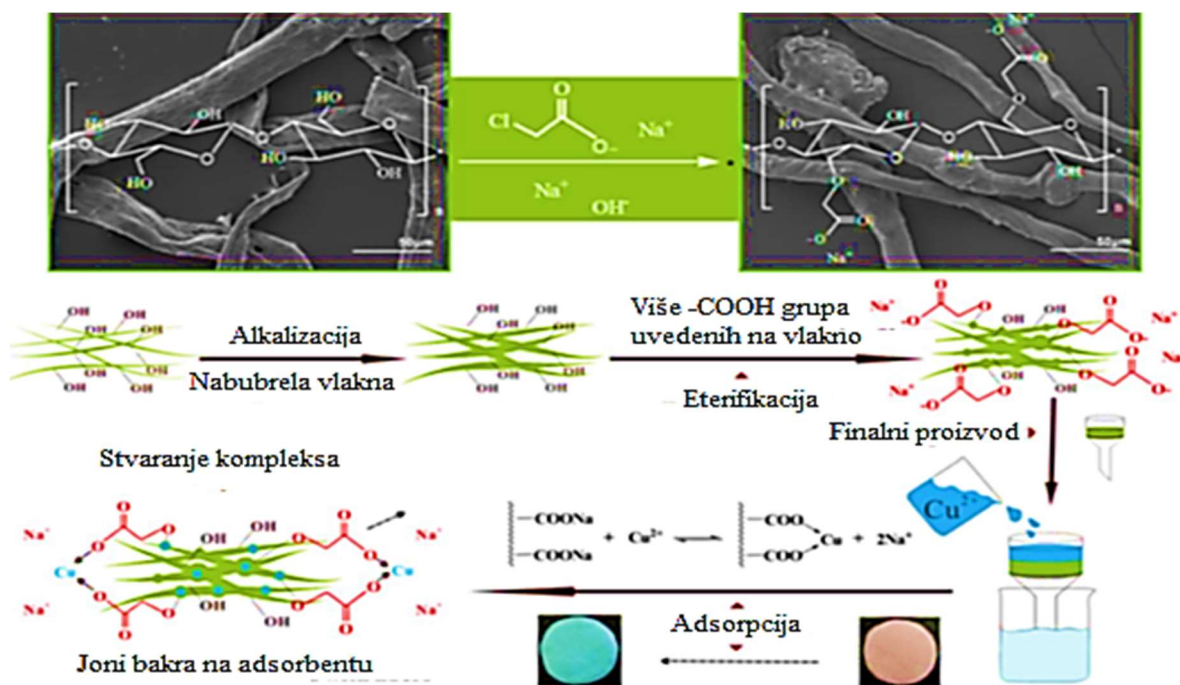


Slika 19. Mehanizam modifikovanja površine pamučne celuloze dikarbonskom kiselinom (Yuranova et al., 2007)

Tako nastale karboksilne grupe mogu da reaguju sa raznim teškim metalima. Postupak esterifikacija se često koristi, a najvažnija primena je upravo u viskoznom postupku, kada tokom procesa ksantogenovanja nastaje celulozni ksantogenat, estar ditiokarbonske kiseline. Drugi derivati, odnosno

celulozni estri koji se najviše proizvode su celulozni acetat (esterifikacija celuloze smešom sirćetne kiseline i acetanhidrida), celulozni nitrat-nitroceluloza (esterifikacija celuloze smešom azotne i sumporne kiseline) i mnogi drugi (Varshney & Naithani, 2011).

Celulozni etri su proizvodi reakcije alkali celuloze sa alkilhalogenidima ili epoksidima. Najpoznatiji etri celuloze su metil i etil-celuloza. Za formiranje alkali celuloze potrebno je koristiti neorganske baze (NaOH i KOH). Adsorpcija jona Cu(II) ispitivana je korišćenjem modifikovane celulozne pulpe karboksimetil celuloze (J. Wang et al., 2017). Postupci karboksimetilovanja i adsorpcije jona bakra su prikazani na Slici 20.



Slika 20. Šematski prikaz pripreme karboksimetil celuloze i adsorpcija jona Cu(II) (J. Wang et al., 2017)

Rezultati su pokazali da je uzorak karboksimetil celuloze (modifikacija urađena sa monohloroacetatom), imao mnogo veći sadržaj karboksilnih grupa u poređenju sa nemodifikovanim celuloznim sorbentom. Karboksilne grupe (-COOH) su kisele grupe, koje uvedene u celulozne lance ukazuju na kapacitet jonske izmene, odnosno sposobnost modifikovane/funkcionalizovane celulozne pulpe da adsorbuje jone teških metala. Modifikovani materijal je pokazao dobru sposobnost adsorpcije jona Cu(II). Adsorpciona ravnoteža je postignuta u roku od 5 min, pri pH vrednosti 6 i temperaturi od 30 °C (J. Wang et al., 2017).

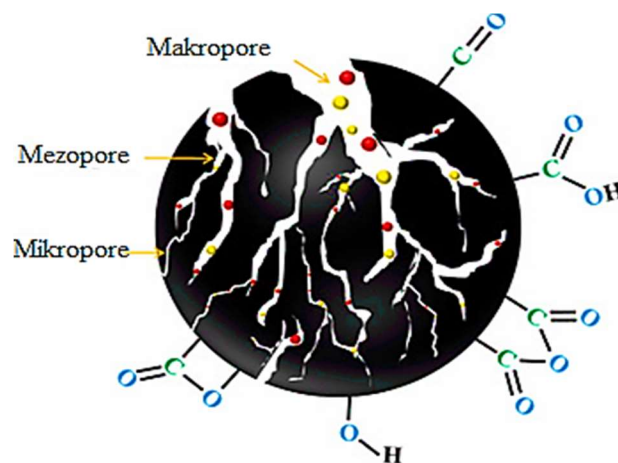
2.3.2. Termohemijska modifikacija otpadnih celuloznih materijala (hidrotermalna, klasična karbonizacija i aktivacija)

Termohemijske modifikacije obuhvataju sledeće procese: klasičnu karbonizaciju, hidrotermalnu karbonizaciju (HTC), torefrakciju, sagorevanje, pirolizu i gasifikaciju (Tekin et al., 2014).

Termohemijska modifikacija je postupak gde se na visokim temperaturama celulozni materijali transformišu u supstance sa velikim sadržajem ugljenika (ugljenične materijale) i uklanjaju neugljenični materijali (kiseonik, vodonik i azot se eliminišu kao isparljive gasovite supstance termičkim razlaganjem

polaznog materijala) (Contescu et al., 2018). Fizičkom ili hemijskom aktivacijom ugljeničnih materijala dobijaju se aktivni ugljenični materijali. Velika specifična površina, poroznost i prisutan širok spektar funkcionalnih grupa čine ugljenične materijale pogodnim za brojne primene: kao adsorbenti za uklanjanje jona teških metala iz kontaminirane vode (González-García, 2018), za uklanjanje neželjenih mirisa, ukusa, boja (Selvanathan & Subki, 2015), organskih zagađujućih materija (Cloirec & Faur, 2006; Vukčević et al., 2015), prečišćavanje vazduha, u medicini (Mikhalovsky & Nikolaev, 2006), industriji (Przepiórski, 2006), kao goriva i drugo (A. Kumar et al., 2022). Komercijalni aktivni ugljevi su ugljenični materijali koji su priznati kao najstariji, najčešće primenjivani i najpopularniji adsorbenti u industriji prečišćavanja voda od različitih zagađujućih materija (Bhatnagar et al., 2013). Najvažnije karakteristike ugljeničnih materijala od kojih zavisi njihova primena u adsorpciji su: specifična površina, poroznost, površinsko naelektrisanje kao i vrsta i količina funkcionalnih grupa prisutnih na površini materijala.

Specifična površina ugljeničnih materijala je uglavnom odgovorna za kapacitet adsorpcije. Veoma je bitna kod fizičke adsorpcije, jer se povećanjem specifične površine povećava broj aktivnih mesta za vezivanje jona teških metala. Vrednosti specifičnih površina određenih BET metodom se kreću od 500-1 500 m²/g pa i do 4 000 m²/g (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006). Adeniyi i Ighalo (Adeniyi & Ighalo, 2019) su dali pregled specifičnih površina termički modifikovanog i nemodifikovanog lišća različitih celuloznih materijala iz kojeg se može videti da termička modifikacija dovodi do povećanja specifičnih površina, čije se vrednosti za ugljenične materijale nalaze u opsegu (310 m²/g -1 251 m²/g), sličnom kao i kod komercijalnih aktivnih ugljeva (700 m²/g-1 400 m²/g). U njihovom izlaganju jedino je na lišću od palme modifikovanom polietileniminom došlo do smanjenja vrednosti specifične površine u odnosu na nemodifikovan uzorak, pa se može reći da specifična površina nije jedini faktor koji će odrediti koliko adsorbenti dobro adsorbuju teške metale iz vodenih rastvora. Efikasnost adsorbenta se povećava sa povećanjem specifične površine, odnosno sa smanjenjem veličine čestica, povećanjem poroznosti, i zavisi od raspodele veličine pora. Pore nastaju prilikom termičke razgradnje polaznih sirovina i klasifikovane su u tri grupe: mikropore, mezopore i makropore (Slika 21.).



Slika 21. Šematski prikaz strukture pora i površinskih funkcionalnih grupa ugljeničnog materijala (Sultana et al., 2022)

Efektivni prečnik mikropora je manji od 2 nm, a zapremina pora je od 0,15 do 0,70 cm³/g. Adsorpcija se u mikroporama odvija kroz čitavu zapreminu bez kapilarne kondenzacije. Mikropore mogu da zauzimaju i do 95% specifične aktivne površine ugljeničnog materijala (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006). Kod

mezopora (prelazne pore), efektivni prečnik ima vrednost od 2 do 50 nm, a zapremina je od 0,1 do 0,2 cm³/g. Površina mezopora u ugljeničnim materijalima ne prelazi 5% ukupne aktivne površine. Mezopore su važne za proces adsorpcije, jer služe kao transportni put adsorbata prema mikroporama. Kod ovih pora je značajna kapilarna kondenzacija. Makropore imaju efektivni prečnik veći od 50 nm i zapreminu od 0,2 do 0,4 cm³/g. U ugljeničnim materijalima makropore nisu od posebnog značaja za adsorpciju i uglavnom služe kao transportni put do mezopora i mikropora (Alcañiz-Monge et al., 2001; Özhan et al., 2014). Porozna struktura ugljeničnih materijala je neophodan, ali nije i dovoljan uslov za optimizaciju kapaciteta adsorpcije. Moraju se uzeti u obzir kvalitativni i kvantitativni sastav prisutnih površinskih funkcionalnih grupa. U zavisnosti od uslova karbonizacije i vrste sirovine, ugljenični materijali sadrže različite funkcionalne grupe (kiseonične i nekiseonične) (Hotová et al., 2020). Funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik su: karbonilne, karboksilne, hidroksilne, laktonske i dr. (Slika 21.). One omogućavaju vezivanje metala elektrostatičkom interakcijom, kompleksiranjem i razmenom jona. Nekiseonične (heteroatomne) funkcionalne grupe koje se nalaze na površini ugljeničnih materijala najčešće sadrže atome azota i sumpora i to su: amino (-NH₂), sekundarna amino (>NH), imino (=NH), nitrilna (-C≡N), tionska (C=S), tiolna (-SH). Aktivni ugljenični materijali, koji se dobijaju oksidacijom na sobnoj temperaturi ili oko 800-900 °C, imaju bazni karakter, adsorbuju jake kiseline i vrlo malo jakih baza. Bazni karakter funkcionalnih grupa je određen odsustvom grupa koje sadrže kiseonik. Kisele površinske grupe, adsorbuju značajne količine jakih baza, ali vrlo malo jakih kiselina. Nastaju pri termičkoj oksidaciji između 200 i 700 °C, ali je optimalna temperatura za formiranje kiselih kiseoničnih grupa oko 400 °C (Dodevski, 2017). Prisustvo svih ovih grupa je veoma značajno, jer utiču na svojstva ugljeničnih materijala (hidrofobna/hidrofilna), površinsko naelektrisanje, ali i omogućavaju formiranje stabilnih kompleksa sa teškim metalima i povećanje kapaciteta adsorpcije (X. Yang et al., 2019).

Za karakterizaciju površina ugljeničnih materijala koriste se brojne metode. Neke od njih pružaju odgovarajuće informacije o sastavu i koncentraciji površinskih grupa, kao što su Furijeova transformacija sa infracrvenom spektroskopijom, Bemove titracije, potenciometrijske titracije i termička analiza, dok druge, kao što su elektronska mikroskopija i rendgenske spektroskopije daju informacije o kristalnosti strukture. Bemove i potenciometrijske titracije pružaju kvalitativne i kvantitativne informacije o površini ugljeničnog materijala (određivanje tipa i količine kiselih i baznih funkcionalnih grupa). Temperaturno programirana desorpcija (TPD) daje kvantitativne informacije o sadržaju površinskih grupa praćenjem količine CO i CO₂ oslobođenih prilikom termičke razgradnje kiseoničnih površinskih grupa, dok se kvalitativne informacije mogu dobiti na osnovu temperaturnog opsega u kom dolazi do oslobađanja CO i CO₂.

Porast temperature u procesu karbonizacije povećava sadržaj aromatičnog ugljenika, pepela, alkalnost i mikroporoznost površine (Basso et al., 2013). Povećanje sadržaja ugljenika, usled visokih temperatura, rezultira smanjenjem sadržaja vodonika i kiseonika, usled prekida slabih veza u materijalima (Akhil et al., 2021). Niže temperature dovode do povećanja prinosa ugljeničnih materijala, isparljivih materija i električne provodljivosti (Nanda et al., 2016). Najrelevantniji faktori tokom karbonizacije su brzina i temperatura zagrevanja, dok su kod aktivacije vreme zadržavanja ili zadržavanje i temperatura (Pallarés et al., 2018).

Poslednjih godina, posebna pažnja usmerena je na istraživanja i razvoj ugljeničnih materijala dobijenih iz različitih jeftinih otpadnih celuloznih materijala sa ciljem sprečavanja globalnog zagrevanja u procesu ublažavanja klimatskih promena. U postupku dobijanja ugljeničnih materijala sprečava se oslobađanje CO₂ i CH₄ u atmosferu jer se ugljenik zadržava u materijalima. Takođe, ovi materijali su ekološki prihvatljivi i kao takvi mogu biti dodati u zemljište i uključiti u proces prirodnog ciklusa ugljenika. Pretvaranjem otpadnih celuloznih materijala u ugljenične materijale, rešava se i problem narušavanja životne sredine, kao što je akumulacija otpadnih celuloznih materijala, koji uzrokuju zagađenje vazduha

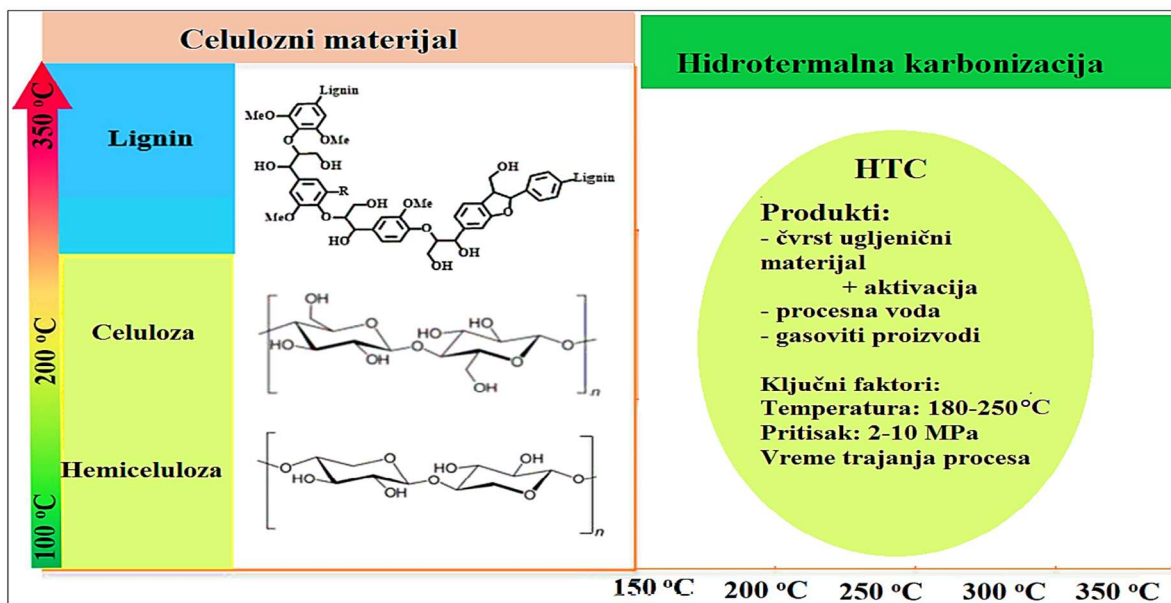
i vode tokom procesa prirodne degradacije (Danish & Ahmad, 2018). Da bi se jeftini i dostupni otpadni celulozni materijali transformisali u ugljenične materijale pogodne za uklanjanje teških metala, neophodno je izvršiti termohemijske modifikacije: klasičnu karbonizaciju, hidrotermalnu karbonizaciju i aktivaciju. Variranjem različitih parametara kod karbonizacije (temperature i brzine grejanja) i aktivacije (temperature, brzine grejanja, udela i vrste aktivirajućeg agensa), mogu se dobiti materijali velikih specifičnih površina, poroznosti, površinskih funkcionalnih grupa i visokih adsorpcionih kapaciteta (Bergna et al., 2020).

Osobine ugljeničnih materijala u velikoj meri zavise od vrste polaznih otpadnih celuloznih materijala, koji se uglavnom sastoje od polimera ugljenih hidrata (celuloze i hemiceluloze), aromatičnog polimera (lignina), ekstrakata (smola, tanina i masnih kiselina) i neorganskih komponenti. Pri tome polazna sirovina za dobijanje ugljeničnih materijala treba da: ima visok sadržaj ugljenika, bude ekonomski isplativa, lokalno dostupna, bude ekološki prihvatljiva, ima nizak sadržaj pepela, sumpora i drugih nečistoća, ima zadovoljavajući prinos i efikasnost konverzije ugljenika nakon termohemijske modifikacije. Obično je kod klasične karbonizacije efikasnost konverzije ugljenika od 20%-50%, dok kod HTC-e ima vrednost od 50%-80% (Libra et al., 2011).

Klasična karbonizacija je termička modifikacija celuloznih materijala u inertoj atmosferi na visokim reakcionim temperaturama (do ili preko 1000 °C), pri čemu se dobija ugljenični materijal. U procesu karbonizacije, pored čvrstog ugljeničnog materijala, dolazi do izdvajanja gasovitih produkata kao što su CH₄, H₂, CO, CO₂ i kondenzovanih produkata (voda, fenili i krezol). Inertni gasovi, kao što su azot ili argon, se koriste kako bi se tokom karbonizacije uklonio kiseonik. Najveći uticaj na ovaj proces ima temperatura. Temperature karbonizacije, između 600 °C i 700 °C dovode do nešto niže konverzije ugljenika, a povećavaju brzinu oslobađanja gasova i tečnosti (Rodríguez Correa et al., 2017). Tokom postupka karbonizacije atomi elementarnog ugljenika se nasumično grupišu u nizove ravnih, aromatičnih ukrštenih slojeva (grade aromatične listove), slično grafitu. Ukršteni aromatični slojevi su nepravilno uređeni, pri čemu nastaju međuprostori - pore (Krstić, 2018). Oblasti ispunjene mikroporama nisu dostupne česticama adsorbata, jer su mezopore i mikropore ispunjene različitim proizvodima raspadanja tokom karbonizacije (Özhan et al., 2014). U cilju uklanjanja zaostalih materija i poboljšanja površinskih svojstava materijala, dobijene ugljenične materijale je potrebno aktivirati. Nakon obavljenog procesa aktivacije dobija se materijal koji ima veliki broj pora različitih oblika i veličina, veliku specifičnu površinu i dobra adsorpciona svojstva.

Hidrotermalna karbonizacija (HTC) ili mokra piroliza je postupak gde se celulozni materijal zagreva na povišenoj temperaturi (180 °C - 350 °C) u zatvorenom reaktoru (autoklavu), autogenom pritisku nekoliko sati u cilju dobijanja hidrotermalnog ugljeničnog materijala. Egzotermna reakcija dovodi do transformacije vlage prisutne u celuloznom materijalu u vodenu paru, koja dalje pojačava proces karbonizacije. Pritisak se generiše automatski, usled kondenzacije vodene pare, koja nastaje povećanjem temperature (Miyata et al., 2017). Osim čvrstog hidrotermalnog ugljeničnog materijala, u ovom procesu se stvara i veća količina procesne vode i manja količina gasovitih proizvoda. Ključni faktori i dobijeni produkti prilikom izvođenja hidrotermalne karbonizacije su prikazani na Slici 22.

Različite reakcije su prisutne prilikom izvođenja procesa HTC: hidroliza, dehidratacija, dekarboksilacija, kondenzaciona polimerizacija i aromatizacija (Funke & Ziegler, 2010). Hidrotermalnom obradom se kod materijala postiže delimična degradacija makroporozne i mikroporozne strukture, čime se utiče na ukupnu specifičnu površinu i zapreminu pora. Oni imaju relativno manji sadržaj pepela i najbrojnije i najbitnije kiseonične funkcionalne grupe (hidroksilne, karboksilne i karbonilne), koje površinu hidrotermalnog materijala čine kiselijom u odnosu na klasično karbonizovani materijal (Fang et al., 2015), povećavajući samim tim i adsorpcioni kapacitet materijala.



Slika 22. Ključni faktori hidrotermalne karbonizacije celuloznih materijala (preuzeto i modifikovano iz (Cao et al., 2021))

Viša temperatura i duže vreme trajanja procesa mogu povećati sadržaj ugljenika u hidrotermalnom ugljeničnom materijalu, kao i količinu gasovitih proizvoda, ali se smanjuje njegov prinos (Nizamuddin et al., 2017). Postupkom HTC, dolazi do pretvaranja visokog sadržaja ugljenika iz celuloznih materijala u hidrotermalne ugljenične materijale, bez oslobađanja CH_4 i ispuštanja CO_2 u atmosferu.

Glavna prednost HTC u odnosu na druge termičke metode, jeste da ne zahteva prethodno sušenje vlažne sirovine, što značajno olakšava njenu primenu, nema zagađenja (vrši se u zatvorenom sistemu), smanjuje procesne troškove i povećava broj potencijalnih sirovina za korišćenje (vodene biljke, komunalni čvrsti otpad, kanalizacioni mulj). Hidrotermalni ugljenični materijali imaju uglavnom manje razvijenu poroznu strukturu i specifičnu površinu u odnosu na ugljenične materijale dobijene klasičnom karbonizacijom celuloznih materijala na temperaturama višim od 400 °C (Z. Liu et al., 2021).

Proces aktivacije ugljeničnih materijala se vrši u cilju povećanja aktivnosti površine materijala povećanjem specifične površine, poroznosti, kao i prilagođavanjem sadržaja površinskih funkcionalnih grupa. Aktivirani ugljenični materijali u svojoj strukturi sadrže: slobodne radikale ili neuparene elektrone. Atomi ugljenika sa svojim nepopunjenim valencama mogu da reaguju sa heteroatomima (kiseonik, vodonik, azot i sumpor), tako obrazujući različite tipove površinskih grupa (Krstić, 2018). Aktivacija ugljeničnih materijala može biti: fizička i hemijska.

Tokom fizičke aktivacije, karbonizovani celulozni materijali se obrađuju reagensima za aktivaciju, kao što su kiseonik iz vazduha, vodena para ili ugljen dioksid (CO_2) (Al-Kaabi et al., 2021), na temperaturama između 400 °C i 900 °C. Kod fizičke aktivacije, dolazi do reakcije aktivnog kiseonika sa reaktivnim centrima ugljeničnog materijala pri čemu nastaju kiseonične grupe.

Prednosti fizičke aktivacije u odnosu na hemijsku su: jeftinija je i ekološki povoljnija (nema prisutnih hemijskih reagenasa, kiselina i baza), reagensi za aktivaciju (vazduh, vodena para i CO_2) su lako dostupni, a sam proces je stabilan. Nedostaci fizičke aktivacije su što zahteva dugo vreme izvođenja, veći utrošak energije i dolazi do značajnog gubitka mase polaznog materijala.

Tokom hemijske aktivacije biomasa se tretira različitim aktivacionim reagensima kao što su: cink-hlorid ($ZnCl_2$), fosforna kiselina (H_3PO_4), kalijum-hidroksid (KOH), natrijum-karbonat (Na_2CO_3), aluminijum-hlorid ($AlCl_3$), magnezijum-hlorid ($MgCl_2$), natrijum-hidroksid (NaOH) i dr. Hemijska aktivacija se može vršiti na istim temperaturama kao i fizička (400 °C do 900 °C) (Patel et al., 2021), ali i nižim. Za izvođenje hemijske aktivacije je veoma bitan i odnos težine aktivacioni reagens/ugljenični materijal. Kolika će biti temperatura u procesu aktiviranja, zavisi od tipa korišćenog reagensa aktivacije. Na primer, aktivacija kod primene reagensa KOH, započinje na temperaturama višim od 700 °C. Alkalna modifikacija generalno povećava površinu i količinu kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala (Enaime et al., 2020). Aktivirani ugljenični materijali dobijeni korišćenjem KOH kao aktivirajućeg reagensa imaju povećane specifične površine, visoke adsorpcione kapacitete, prevashodno su mikroporozni, imaju mali udeo mezopora i nemaju makropore. Poroznost materijala, tretiranih sa KOH, razvija se zbog reakcija između ugljeničnog materijala i KOH, pri čemu dobijeni kalijum-karbonat prouzrokuje nepravilnosti na površini ugljeničnog materijala (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Cheng i saradnici (Cheng et al., 2021) su hidrotermalno karbonizovali pamučnu slamu, pa je zatim aktivirali pomoću H_2SO_4 , KOH i $KMnO_4$. Najbolji rezultat za specifičnu površinu ($137,79 \text{ m}^2/\text{g}$) i zapreminu pora ($0,2167 \text{ cm}^3/\text{g}$) su dobili korišćenjem $KMnO_4$ kao aktivacionog reagensa, što je ukazivalo i na poboljšanje adsorpcionih svojstava nastalog materijala.

Nakon aktivacije hidrotermalno karbonizovanog komunalnog otpada pomoću KOH, došlo je do povećanja specifične površine i količine kiseoničnih funkcionalnih grupa, što je rezultiralo poboljšanjem kapaciteta adsorpcije As(V) (Jin et al., 2014).

Zhang i saradnici (J. Zhang et al., 2019) su ispitali uticaj različitih aktivacionih reagenasa (kalijum-hidroksida, kalijum-acetata i ugljen-dioksida) na ugljenični materijal za uklanjanje Pb(II). Redosled efikasnosti aktivacionih reagenasa na poboljšanje poroznosti je bio $KOH > CH_3COOK > CO_2$, što je ukazivalo na veću sposobnost KOH da obrazuje mikropore. Takođe su pokazali da je efikasnost uklanjanja Pb(II) bila sedam puta veća kod ugljeničnog materijala aktiviranog pomoću KOH.

U toku aktivacije ugljeničnih materijala (dobijenih karbonizacijom drveta topole i hrasta) pomoću fosforne kiseline (H_3PO_4), dolazi do depolimerizacije celuloze uz supstituciju vodonika sa fosfatnim grupama. Umetanje fosfatnih grupa prouzrokuje proširenja na površini. Uklanjanjem kiseline, u strukturi ostaju pristupačne pore. Smatra se da aktivacija amorfnih polimera proizvodi uglavnom mikropore, dok aktivacija kristalne celuloze proizvodi mešavinu veličine pora. Fosfatne grupe inhibiraju stvaranje pepela i povećavaju prinos ugljeničnih materijala (Jagtoyen & Derbyshire, 1998).

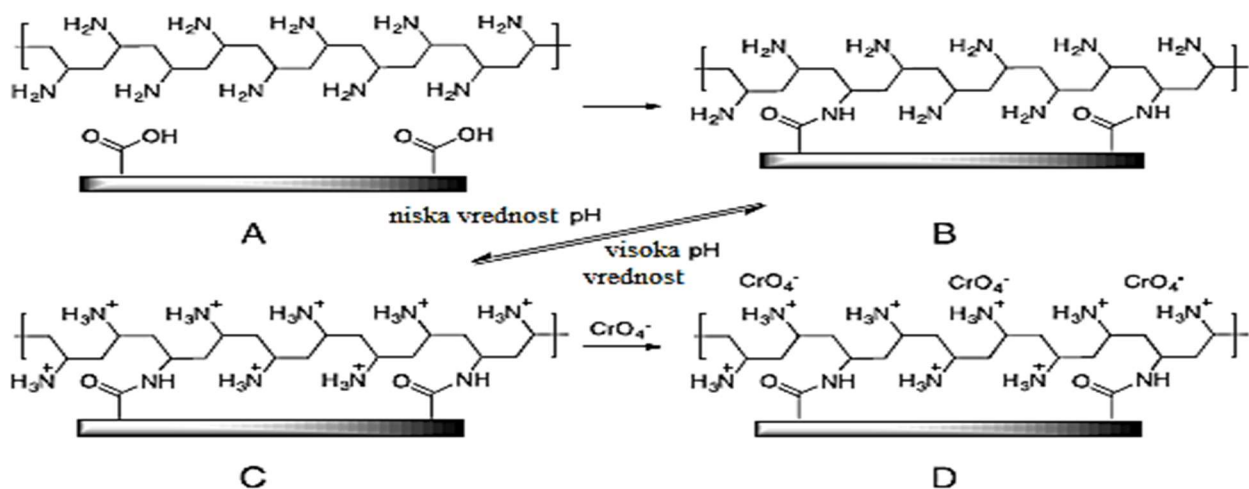
Hemijska aktivacija ima niz prednosti u odnosu na fizičku: dobijaju se bolje porozne karakteristike (veća aktivna površina), veći prinosi, kraće vreme aktivacije, niže temperature aktivacije. Nedostaci su: veći troškovi koji se odnose na hemikalije i izvođenje samog procesa (obavezno je ispiranje proizvoda nakon aktivacije, kako bi se uklonile neorganske nečistoće).

2.4. Modifikacija poliestarskih vlakana

Modifikacija PES vlakana se izvodi sa ciljem poboljšanja određenih svojstava kao što su: adsorpcija jona teških metala i boja iz otpadnih voda, adsorpcija vode, antistatička, mehanička i termička svojstva (Arslan, 2010). Modifikacijom PES-a, može doći do potpune depolimerizacije do monomera ili delimične depolimerizacije do oligomera i drugih hemijskih elemenata. Modifikacije koje dovode do potpune depolimerizacije se koriste kod recikliranja, dok se površinskim modifikacijama menja samo površina vlakana.

Poliestar se može modifikovati različitim hemijskim i termičkim postupcima, pri čemu se izvodi kontrolisano kidanje estarskih veza, kalemljenje različitih monomera na vlakno graft kopolimerizacijom i uvođenje novih funkcionalnih grupa na vlakno. Tako dobijena poliestarska vlakna, imaju dalju primenu zahvaljujući njihovoj velikoj specifičnoj površini, brznoj adsorpciji, selektivnosti, mogućnosti funkcionalizacije (Coşkun et al., 2006), niskoj ceni i regeneraciji. Modifikacija PES-a sa NaOH je površinska modifikacija koja dovodi do ljuštenja, nagrizanja površine vlakna, pri čemu se povećava hidrofилnost i adsorptivnost, a smanjuje površinska masa. U alkalnim uslovima hidroksidni anjon (OH^-) iz alkalije reaguje sa kiseonikom iz karbonilne grupe estera dajući karboksilnu i hidroksilnu grupu (Čorak et al., 2019), koje mogu biti povoljne za adsorpciju jona teških metala.

Mayer-Galla i saradnici (Mayer-Galla, 2012), su netkanu poliestarsku tkaninu tretirali polivinilaminom sa ciljem poboljšanja kapaciteta adsorpcije jona hroma, što su prikazali i šematski (Slika 23.).



Slika 23. Modifikacija PES-a polivinilaminom i mehanizam hemisorpcije jona hroma (A: PES i polivinilamin u rastvoru, B: veza PES-a sa amidnom grupom, C: formiranje amonijum grupe na niskim vrednostima pH, D: hemisorpcija jona hroma na modifikovanim vlaknima PES-a (Mayer-Galla, 2012))

Nemodifikovani poliestar nije pokazao afinitet prema jonima hroma, dok su maksimalni adsorpcioni kapaciteti modifikovanog PES-a bili 38,38 mg/g, 37,94 mg/g i 29,21 mg/g za vrednosti pH 3, 5 i 7.

Niu i saradnici (Niu et al., 2017) su modifikovali PET vlakna helatnim reagensom, hitozanom. U cilju boljeg vezivanja PES-a i hitozana, izvršen je predtretman sa alkalnim rastvorom natrijum-hidroksida. Ovom modifikacijom je došlo do uvođenja polarnih grupa ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, i $-\text{NH}_2$), koje su površinu poliestra učinile hrapavijom i nepravilnijom u odnosu na sirovi PES koji ima glatku površinu. Takvo povećanje hrapavosti i specifične površine bi moglo da favorizuje adsorpciju teških metala. Takođe su pokazali da su PES vlakna koja su inače hidrofobna, nakon ove modifikacije postala hidrofилna.

Drobot a i ostali (Drobot a et al., 2015) su aminima (trietilentetramin (TETA) ili tetraetilenpentamin (TEPA)) tj. aminolizom, hemijski modifikovali površinu poliestarskih vlakana. Dobili su sledeće rezultate: reakcija aminolize izaziva raskidanje estarskih veza u PES lancima; povećanje hidrofилnosti, usled većeg broja uvedenih hidroksilnih grupa; povoljan proces adsorpcije teških metala, usled uvođenja aaminskih i amidnih grupa na površini poliestarskih vlakana.

Tkaninu od mešavine pamuka i poliestra su Kim i saradnici (Kim et al., 2021), u cilju dobijanja superhidrofobne tkanine (ekološki prihvatljive tkanine sa svojstvima samočišćenja), modifikovali sa

20% NaOH. Pri ovakvoj alkalnoj modifikaciji došlo je do bubrenja pamučne komponente u mešavini prediva i povećanja hrapavosti površine poliestarskih vlakana, što bi moglo imati uticaja i na adsorpciona svojstva mešavine vlakana pamuk/poliestar.

2.5. Zagađenje voda teškim metalima

Voda je jedan od neophodnih resursa za život na planeti. Međutim, poslednjih decenija, porast broja stanovništva i masovna industrijalizacija su dovele do velikog pritiska na ograničene vodene resurse, u smislu globalne potrošnje i zagađenja. Najčešće zagađujuće materije su jedinjenja organskog i neorganskog porekla kao što su: teški metali, tekstilne boje, pesticidi, farmaceutski proizvodi, površinski aktivne materije i drugo (Varsha et al., 2022). Poznato je da je oko 70%-80% svih slučajeva bolesti, u zemljama u razvoju povezano sa zagađenjem vode (Elgarahy et al., 2021). Kao što je prikazano na Slici 24. izvori zagađenja voda teškim metalima mogu biti prirodni (rastvaranje stena, erozije, vulkanske erupcije, šumski požari i dr.) i/ili antropogeni (metalna, hemijska, tekstilna industrija, rudnici i topionice, saobraćajna sredstva, razne hemikalije i veštačka đubriva u poljoprivrednoj delatnosti, otpad sa deponija i dr.) (Shirani et al., 2018). Zagađenje voda teškim metalima uglavom nastaje kao rezultat nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda u recipijente, bez prečišćavanja.



Slika 24. Izvori zagađenja voda teškim metalima

Teški metali su neorganske zagađujuće materije, definisani kao hemijski elementi sa velikom atomskom masom između (63,5 i 200,6 g/mol) i gustinom (preko 5 g/cm³) (N. K. Arora & Chauhan, 2021). Često prisutni teški metali i metaloidi u otpadnim vodama su živa, kadmijum, olovo, hrom, cink, bakar, nikal, kobalt, arsen, antimon, itd. (Mudhoo et al., 2012). Iako su neki teški metali (Cu, Zn, Fe, Mn) esencijalni za biološke i metaboličke aktivnosti u živim organizmima (Nagajyoti et al., 2010), oni mogu biti veoma štetni ukoliko pređu koncentracije veće od dozvoljenih (S. H. Peng et al., 2018). Neki teški metali predstavljaju veliku opasnost za živi svet, s obzirom da su i pri niskim koncentracijama toksični, nerazgradivi, postojani i da pokazuju sklonost ka akumulaciji u žive organizme i tako dospevaju u lanac ishrane (H. Ali et al., 2019). Štetno dejstvo teških metala na ljude i živi svet zavisi od njihove koncentracije i vremena trajanja izlaganja. Njihovo prisustvo u koncentracijama iznad graničnih vrednosti, može imati negativan efekat na celokupni živi svet, kao i na kvalitet života i zdravlje ljudi, izazivajući niz različitih bolesti (anemiju, gubitak pamćenja, oštećenja bubrega, jetre, mozga, imunog sistema, kancerogenost, mutagenost idr., pa čak i smrtnost) (Carolin et al., 2017).

Prirodnim procesima u vodenim sistemima se teški metali mogu prevesti u različite, manje ili više dostupne oblike. U vodenoj sredini se mogu naći u više oblika i to kao: slobodni joni, neorganski jonski parovi, neorganski kompleksi, organski jonski parovi, organski kompleksi, povratno ili nepovratno adsorbovani na suspendovanim česticama i sedimentima, visoko dispergovani koloidi itd. (Mudhoo et al., 2012) (Poguberović, 2016). Na rastvorljivost jedinjenja metala u prirodnim vodama utiču: pH vrednost sredine, oksido redukcijske karakteristike metala i sredine, kao i tip i koncentracija dostupnih liganada i helatnog agensa prilikom formiranja kompleksa. Promene ovih parametara dovode do transformacije metala, tj. njegovog hemijskog oblika, a samim tim može doći i do promene u dostupnosti i toksičnosti. U Tabeli 4. su prikazane hemijske karakteristike odabranih teških metala.

Tabela 4. Hemijske karakteristike teških metala (Joseph, 2021)

Teški metal	Molekulska težina (g/mol)	Oksidaciono stanje	Van der Valsov radijus (10^{-12} m)	Elektronegativnost (Paulingova skala)
Olovo	207.2	+2, +4	202	2.33
Kadmijum	112.4	+2	158	1.69
Hrom	52.0	0, +2, +3, +6	200	1.66
Arsen	74.9	-3, +3, +5	119	2.18

Olovo (lat. *plumbum*) je mek, metal plavičasto sive boje koji stajanjem na vazduhu brzo oksidiše i tamni, u čvrstom je agregatnom stanju, velike gustine $11,34 \text{ g/cm}^3$. Olovo se u prirodi izuzetno retko javlja u elementarnom obliku. Najčešće se javlja u neorganskom obliku, kao sulfid (PbS - ruda galenit), oksid (Pb_3O_4 - ruda minijum), ali i kao karbonat (PbCO_3 - ruda ceruzit) ili sulfat (PbSO_4). Primena olova je intenzivna i mnogostruka. Koristi se za izradu baterija i akumulatora, omotača kablova, vodovodnih cevi, u proizvodnji naoružanja, kao zaštita od rendgenskog i radioaktivnog zračenja, u industriji stakla i boja, štamparijama, itd., odakle se emituje i zagađuje vode. U životnu sredinu je emitovan i u obliku tetraetil i tetrametil olova, koji se dodaju benzinskim gorivima kao antidetonatori za poboljšanje sagorevanja u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem (Acharya et al., 2009).

Olovo je toksično za sve organizme (Prasad et al., 2008). Utiče na sintezu hlorofila kod biljaka, smanjuje njihov rast i razvoj. Takođe, biljke mogu da akumuliraju velike količine olova i to je način na koji olovo ulazi u lanac ishrane. Visoke koncentracije olova u ljudskom organizmu oštećuju skoro sve organe (pre svega centralni nervni sistem, bubrege, kosti) sa mogućim smrtnim ishodom (K. Singh & Gautam, 2017). Olovo je posebno opasno za decu jer njihova tela u razvoju apsorbiraju više olova nego odrasli, a njihov mozak i nervni sistem su osjetljiviji na štetne efekte olova. Takođe, prilikom izloženosti trudnica visokim koncentracijama olova, olovo može da prođe kroz placentu i dospe do fetusa, dovodeći do pobačaja i prevremenog porođaja (<https://www.epa.gov/lead/learn-about-lead>, 2018).

Kadmijum (lat. *cadmium*) pripada grupi prelaznih metala, u čvrstom je agregatnom stanju, plavičasto bele boje, gustine $8,65 \text{ g/cm}^3$. Najpoznatiji mineral kadmijuma je kadmijum-sulfid, CdS . Obično se dobija kao sporedni proizvod pri proizvodnji cinka, ali prati i rude olova, bakra. Glavni antropogeni put kroz koji ovaj metal dospeva u vodu su otpadne vode iz industrije baterija, akumulatora, boja i pigmenata, keramike i plastike, preko fosfornih đubriva, čvrstog otpada. Najveći deo proizvedenog kadmijuma se koristi za galvansko prevlačenje metalnih predmeta u cilju zaštite od korozije. Kadmijum se koristi u proizvodnji nanočestica, za upotrebu u solarnim ćelijama i displejima u boji.

Kadmijum je jedan od najtoksičnijih teških metala i ne pripada grupi esencijalnih elemenata za žive organizme. Zbog svoje ekstremne toksičnosti u relativno malim dozama označen je kao prioritetna

zagađujuća supstanca od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (U.S. EPA-United States Environmental Protection Agency). Ako se unese u organizam, ne dolazi do njegovog izlučivanja iz organizma već se nakuplja se u bubrezima i izaziva njihovo oštećenje. Pored toga, može izazvati oštećenje imunog, endokrinog i reproduktivnog sistema, kao i centralnog nervnog sistema (<https://www.epa.gov/wqc/aquatic-life-criteria-cadmium>, 2022).

Jedno od najvećih zabeleženih posledica toksikacije kadmijumom je pojava bolesti “itai-itai” (u prevodu “jao-jao”, nazvana tako zbog izuzetnih bolova koji je prate), pedesetih godina u Japanu. “Itai-itai” je bolest degeneracije kostiju (gubitak minerala) (Bhatnagar & Sillanpää, 2009), praćena poremećajima u funkciji jetre i bubrega i smanjenjem sadržaja fosfata u serumu krvi. Uzrokovana je konzumiranjem pirinča, koji je kontaminiran navodnjavanjem pirinčanih polja vodom koja se mešala sa otpadnom vodom iz rudnika cinka sa povišenim sadržajem kadmijuma.

Hrom (lat. *chromium*) je srebrnosivi čvrst prelazni metal, koji je veoma otporan na koroziju (ne tamni u prisustvu vazduha), gustine 7,19 g/cm³. Zastupljen je u zemljinoj kori u obliku minerala hromita FeCr₂O₄. Sastojak je mnogih enzima i spada u esencijalne mikroelemente neophodne za život, u zavisnosti od oksidacionog stanja u kome se javlja. Hrom ima široku primenu kao što je hromiranje čelika, u metalurgiji, za proizvodnju tekstilnih boja i pigmentata, za bojenje i štavljene kože itd., odakle se i najviše emituje u životnu sredinu (Omidvar Borna et al., 2016).

Dva najzastupljenija i najstabilnija oblika hroma u prirodnim vodama su Cr(III) i Cr(VI) (Mamun, 2018). Cr(III) je nerastvoran ili slabo rastvoran u vodi, u odnosu na Cr(VI) koji je rastvorljiv. Cr(III) se prirodno nalazi u povrću, mesu, kvascu, žitaricama, esencijalan je i ne smatra se opasnim po zdravlje (preveliki unos može izazvati zdravstvene probleme) (Pakade et al., 2019). Cr(VI) je toksičniji od Cr(III) (Rajapaksha et al., 2022). Koji će dominantni oblik hroma biti prisutan u prirodnim vodama zavisi od pH vrednosti sredine.

Šestovalentni hrom je kancerogen, izaziva rak pluća, astmu, oštećenje bubrega i jetre, oštećenja kože, slabi imuni sistem i može izazvati smrt (Murad et al., 2018).

Arsen (lat. *arsenium*) je čvrst metaloid, metalnosive boje i gustine 5,727 g/cm³. Zastupljen je u zemljinoj kori najviše u obliku minerala arsenopirita. Prirodni izvori arsena su: erozija stena, vulkanske erupcije, dok su antropogeni: rudarstvo, sagorevanje uglja, poljoprivreda, zaštita drveta, industrija poluprovodnika, itd.) (R. Singh et al., 2015). Arsen je metaloid koji je mobilan u prirodi i veoma toksičan za sve žive organizme. Može se u vodenoj sredini naći u organskim i neorganskim oblicima, pri čemu organska forma ima manje štetnih efekata, dok se generalno smatra da je neorganski arsen oko sto puta toksičniji od organskog (Altowayti et al., 2021).

Arsen je zastupljen u četiri oksidaciona stanja: arsenit (As(III)), arsenat (As(V)), arsen ((As(O)) i arsin (As(III)) (Nicomel et al., 2015). Veoma se retko može naći u slobodnom stanju i uglavnom postoji u obliku arsenita As(III) i arsenata As(V) i to u obliku kalcijumove ili natrijumove soli (Rehman et al., 2018). Petovalentni arsen se može naći u sledećim oblicima: H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ i AsO₄³⁻, dok trovalentni može biti u obliku: H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ i AsO₃³⁻ (Jovanović et al., 2011). As(III) je toksičniji od As(V) (Ayala & Fernández, 2020).

Izloženost arsenu je povezana kako sa raznim kancerogenim, tako i sa različitim akutnim i hroničnim zdravstvenim problemima: kategorisan je u kancerogene elemente prve grupe (Nurchi et al., 2020), teratogen je (narušava metabolički sistem nerođenog deteta), izaziva bolesti srca, bubrega, jetre, neurološke poremećaje i smrtnost (Weerasundara et al., 2021).

2.6. Uklanjanje metala iz vode procesom adsorpcije

S obzirom da prisustvo teških metala u vodi narušava ekološku ravnotežu i predstavlja veliki rizik za zdravlje ljudi i uopšte živog sveta, neophodno je različitim metodama smanjiti njihovu emisiju do zadatih graničnih vrednosti i/ili ih ukloniti iz otpadnih voda pre ispuštanja u životnu sredinu. U vezi sa tim, pravilno korišćenje i zaštita voda mora biti zadatak celokupnog stanovništva. Uklanjanje teških metala iz vode je veoma kompleksan proces koji se može izvesti različitim metodama, kao što su adsorpcija, koagulacija i flokulacija, flotacija, jonska izmena, membranska filtracija, elektrohemijske metode, precipitacija i dr. (H. Peng & Guo, 2020; Carvajal-Flórez & Santiago-Alonso Cardona-Gallo, 2019). Svaka od metoda ima svoje prednosti i nedostatke što je prikazano u Tabeli 5.

Tabela 5. Prednosti i nedostaci metoda uklanjanja teških metala iz vode (Ihsanullah et al., 2016)

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Hemijska precipitacija	- niski troškovi ulaganja, - jednostavna za izvođenje.	- neefikasna kod tretmana voda sa niskim koncentracijama metala, - stvaranje mulja, - dodatni troškovi za odlaganje mulja.
Jonska izmena	- brz proces, - velika efikasnost uklanjanja, - visok kapacitet prerade.	- visoka cena smole, - regeneracija smole, - potrebno dodatno procesuiranje eluata nakon jonske izmene.
Membranska filtracija	- visoka selektivnost odvajanja - zahteva mali prostor, - može da se primenjuje i pri niskim pritiscima.	- visoki operativni troškovi zbog zaprljanosti membrane, - složen proces, - membrane se vremenom zapuše što dovodi do smanjenja propusne moći.
Koagulacija i flokulacija	- pored metala uklanja i zamućenje, - nastaje mulj koji se dobro taloži i uklanja iz vode.	- nastaje veća zapremina mulja, - ne mogu da uklone u potpunosti teške metale iz otpadne vode i moraju biti praćene drugim tehnikama.
Flotacija	- visoka selektivnost, - visoka efikasnost uklanjanja, - nizak stepen zadržavanja, - proizvodnja više koncentrisanog mulja.	- visoki početni troškovi, - visoki troškovi rada i održavanja.
Elektrohemijske metode	- visoka selektivnost odvajanja	- visoki operativni troškovi zbog velike potrošnje električne energije, - generisanje mulja i potreba za daljim odlaganjem, - visok stepen stručnosti.
Adsorpcija	- jeftina metoda, - jednostavni uslovi rada, - širok opseg pH vrednosti, - visoka efektivnost uklanjanja teških metala.	- mala selektivnost, - generisanje otpada.

Koja će se od metoda primeniti zavisi od niza faktora: vrste teškog/teških metala, sastava otpadnih voda, vrste i potrebne količine hemikalija, troškova koji se odnose na izvođenje procesa (materijali, energija, radna snaga i dr.), količine i uticaja generisanog otpada na okolinu, prihvatljivosti od strane društva i

ostalo. Izbor metode je zasnovan na analizi svih troškova i benefita koje pružaju procesi, odnosno mora da prati ekonomske, socijalne i ekološke norme društva (Jamshaid et al., 2017). Zbog heterogene strukture efluenta, u praksi se često primenjuje kombinacija različitih metoda sa ciljem postizanja odgovarajućeg kvaliteta vode.

Proces adsorpcije se može posebno izdvojiti za uklanjanje jona teških metala iz vode, upravo zbog svojih prednosti: ne zahteva velika finansijska ulaganja, ima jednostavne uslove rada, širok opseg pH vrednosti, visoku efikasnost uklanjanja, mogućnost širokog izbora adsorbenata, mogućnost njihove regeneracije i ekološki je prihvatljiva (W. Jiang et al., 2014; Demirbas, 2008). Međutim adsorpcija ima i neke nedostatke: tokom vremenom smanjuje se adsorpcioni kapacitet adsorbenata, potrebna je regeneracija adsorbenata koja je skupa, ili odlaganje iskorišćenih adsorbenata kao čvrstog otpada.

Pod adsorpcijom se podrazumeva povećanje koncentracije neke supstance (adsorbata) na površini tečne ili čvrste faze (adsorbenta), pri čemu se adsorbat veže fizičkim ili hemijskim vezama za adsorbent. Osnova adsorpcije leži u energiji površine materijala. Privlačne sile molekula, atoma ili jona na površini čvrste faze nisu zasićene. U težnji da zasite privlačne sile i smanje površinsku energiju na minimum, čvrste supstance vezuju za svoju površinu molekule ili jone iz rastvora. U zavisnosti od vrste i prirode adsorbenta i adsorbata (Baimenov et al., 2020), adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija) (Chikri et al., 2020). Do fizisorpcije dolazi kada teški metali difunduju u poroznu strukturu materijala i adsorbuju se bez stvaranja hemijskih veza (Fu & Wang, 2011). Prisutna je kada su privlačne sile između adsorbenta i adsorbata slabe (slične delovanju Van der Valsovih sila). Za hemisorpciju je karakteristično hemijsko vezivanje adsorbata za adsorbent kroz formiranje jonskih ili kovalentnih veza (Yagub et al., 2014). Kod fizisorpcije čestice adsorbata zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu, tako da se procesom desorpcije mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvor (reverzibilan proces), dok kod hemisorpcije dolazi do promena u hemijskom sastav i ona je ireverzibilna. Fizisorpcija ima niske vrednosti energije aktivacije za razliku od hemisorpcije i obično je brža od hemisorpcije. Višeslojna adsorpcija je karakteristična za fizisorpciju, a monoslojna za hemisorpciju.

Za izvođenje efikasnog procesa adsorpcije od bitnog značaja je niz faktora koji se odnose na adsorbent, adsorbat i različite operativne parametre.

Kada se govori o adsorbentu, poreklo i priroda, njegova fizička struktura (oblik, veličina čestica, specifična površina, poroznost, količina itd.), hemijska struktura i prisustvo funkcionalnih grupa su ključni faktori za proces adsorpcije. Što se oblika tiče, adsorpcija se uglavnom pre odvija na neravnim nego na ravnim površinama. Sa smanjenjem veličine čestica, pore i aktivne grupe u unutrašnjosti materijala su dostupnije jonima metala, dok sa druge strane čestice ne smeju da budu suviše male zbog lakšeg izdvajanja iz rastvora. Kod neporoznih adsorbenata pore su zastupljene na površini čestica, dok se kod poroznih one nalaze i unutrašnjosti pa imaju i veću specifičnu površinu. Velika zastupljenost mikropora obezbeđuje veliku specifičnu površinu, koja ne dovodi uvek do povećanja adsorpcionog kapaciteta (zbog dimenzija molekula zagađujućih supstanci koji ne mogu da prođu u mikropore). Usled povećanja specifične površine, raste i adsorpcioni kapacitet, što se objašnjava povećanjem aktivnih mesta na površini preko kojih se vrši vezivanje jona metala iz rastvora. U cilju poboljšanja procesa, veoma su bitni načini i uslovi izvođenja modifikacije, aktivacije, funkcionalizacije adsorbenata, koji mogu biti primenjeni samostalno ili u kombinaciji.

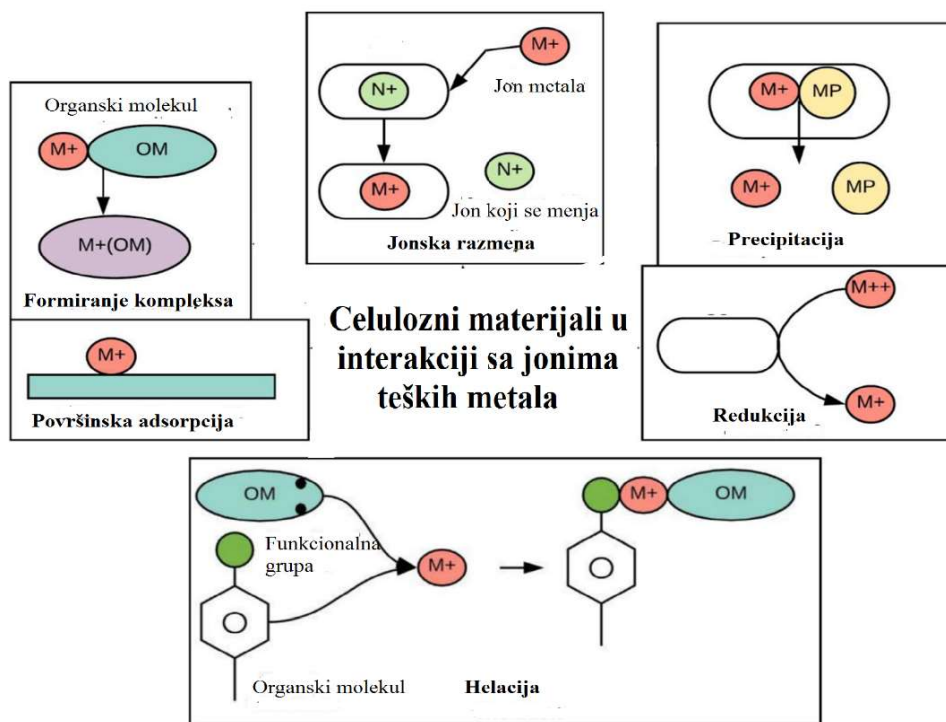
Sama priroda i struktura jona metala (jonski radijus, oksidaciono stanje, elektronegativnost i dr.) (Tabela 4.), kao i fizičko hemijske osobine rastvora (pH, temperatura, jonska jačina, prisustvo drugih jona, sastav rastvora i dr.), takođe utiču na proces adsorpcije. Sa povećanjem elektronegativnosti metala, jonskog radijusa i naelektrisanja jona, jača je i veza koja se uspostavlja između jona metala i atoma prisutnih na površini adsorbenta.

Veoma bitan faktor za izvođenje procesa adsorpcije jona teških metala na celuloznim materijalima je pH rastvora i prisustvo funkcionalnih grupa koje poseduju protone npr. $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ i mnogih drugih grupa nastalih usled izvršenih modifikacija na materijalima. Ispitivanja su pokazala da povećanje pH, povećava adsorpciju teških metala na celuloznim materijalima. Navedene funkcionalne grupe su u jako kiselim sredinama ($\text{pH} < 2$) protonovane, pozitivno naelektrisane, tako da nisu dostupne jonima metala. Sa povećanjem pH vrednosti dolazi do deprotonovanja funkcionalnih grupa koje postaju negativno naelektrisane, i kao takve imaju mogućnost da stupaju u interakciju sa pozitivno naelektrisanim jonima metala. Povećanje negativnog naelektrisanja na adsorbentu, povećava adsorpciju jona metala do nekih određenih vrednosti pH (okvirno do pH 7). U alkalnim uslovima ($\text{pH} > 7$), joni metala se talože kao hidroksidi, što nije poželjno za proces, jer staloženi metali onda nemaju mogućnost interakcije sa adsorbentom. Većina istraživanja je pokazala da se najveći broj adsorpcija jona metala na celuloznim adsorbentima odvija u opsegu vrednosti pH 3-7 (Kaur et al., 2022).

Takođe, od posebnog značaja je uticaj operativnih parametara (početna koncentracija zagađujuće supstance, količina adsorbenta, temperatura, vreme kontakta, brzina mešanja), odnosno određivanje njihovih optimalnih vrednosti za postizanje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta. Povećanje količine adsorbenta, povećava kapacitet adsorpcije jer se na površini povećava broj aktivnih mesta za vezivanje jona metala (Jung et al., 2013). Potrebno je odrediti optimalnu količinu adsorbenta koja će biti prihvatljiva, kako u pogledu efikasnosti adsorpcije tako i sa ekonomskog aspekta. Značajan je i uticaj koncentracije jona teških metala, gde se sa povećanjem koncentracije, kapacitet adsorpcije povećava do momenta postizanja ravnoteže. Da bi se postigla efikasna adsorpcija, važno je odrediti i vreme koje je neophodno za postizanje ravnoteže (sa povećanjem vremena kontakta, uklanjanje teških metala se povećava, sve do trenutka uspostavljanja ravnoteže). Temperatura može povoljno da utiče na adsorpciju, jer njenim povećanjem dolazi do povećanja aktivnosti površine i kinetičke energije adsorbenta, što povećava stepen uklanjanja jona teških metala. Međutim, u slučaju kada visoke temperature mogu narušiti strukturu adsorbenta, a time i stepen uklanjanja jona metala, preporuka je da se proces adsorpcije teških metala odvija na sobnoj temperaturi (D. Park et al., 2010).

U otpadnim vodama često su pored jona teških metala prisutni i neorganski joni (hloridi, nitrati, sulfati, fosfati i dr.) (Zhu et al., 2007), koji mogu imati uticaja na adsorpciju jona teških metala. Zbog toga je neophodno ispitati uticaj jonske jačine i kompetitivnih jona na adsorpciju ciljanih teških metala, jer oni predstavljaju konkurente jonima metala za aktivna mesta, utiču na aktivnost jona teških metala i mogu da grade komplekse sa njima. Sa povećanjem količine različitih jona u rastvoru, povećava se jonska jačina koja povećava aktivnosti katjona metala, što je ograničavajući faktor njihovog premeštanja ka površini adsorbenta (Ge et al., 2014). U toku procesa adsorpcije može doći do kompeticije između više katjona pri čemu dolazi do smanjenja uklanjanja ciljanog teškog metala.

Istraživanjem svih napred navedenih parametara, različitim analitičkim tehnikama i primenom različitih modela na eksperimentalne podatke, mogu se dobiti značajne informacije o tipu mehanizma adsorpcije (Burakov et al., 2018). Na mehanizam adsorpcije utiče aktivno mesto vezivanja jona metala na adsorbentu, dostupnost tih mesta i afinitet između jona metala i aktivnog mesta (Agarwal et al., 2020). Uklanjanje metala procesom adsorpcije je složen proces koji se uglavnom ne odvija samo po jednom mehanizmu, već predstavlja kombinaciju nekoliko mehanizama kao što su elektrostatičko privlačenje (Khan et al., 2020), jonska razmena (Y. Liu et al., 2020), formiranje kompleksa (Lu & Guo, 2019), precipitacija (Noli et al., 2019), redukcija, helacija (S. Singh et al., 2020). Prikaz osnovnih mehanizama adsorpcije jona teških metala je dat na Slici 25.



Slika 25. Mehanizmi adsorpcije teških metala (preuzeto i modifikovano iz (Ramírez Calderón et al., 2020))

Dva važna aspekta za evaluaciju procesa adsorpcije su kinetika adsorpcije i ravnoteža adsorpcije.

Adsorpciona kinetika i njena analiza su neophodne za optimizaciju procesa, a mogu pružiti i bolji uvid u adsorpcioni mehanizam. Uopšteno, adsorpcioni procesi se mogu opisati sa četiri uzastopna koraka:

1. transport adsorbata u masi fluida (iz unutrašnjosti tečne faze do graničnog sloja),
2. transport adsorbata kroz granični sloj na spoljašnju površinu adsorbenta (difuzija kroz film ili spoljna, eksterna difuzija),
3. transport u unutrašnjost čestice sorbenta (unutarčestična, unutrašnja, interna difuzija), difuzijom u pore (porna difuzija) i/ili difuzijom u sorbovanom stanju duž unutrašnje površine (površinska difuzija) i
4. sorpcija i desorpcija sorbata za aktivna mesta na sorbentu (unutar i na površini čestice) (Y. S. Ho et al., 2000).

Svaki od koraka se odigrava određenom brzinom, dok ukupnu brzinu procesa definiše brzina najsporijeg koraka. Taj korak može biti sama hemijska reakcija, difuzija ili prenos mase kroz granicu faza. Kinetika adsorpcije zavisi od osobine adsorbenta, adsorbata, temperature, pH sredine i dr. Za opisivanje kinetike procesa adsorpcije postoji veliki broj modela, koji se koriste za analizu eksperimentalnih rezultata sa ciljem da se odredi adsorpcioni mehanizam i korak koji određuje brzinu procesa. Najčešće korišćeni modeli su model pseudo-prvog reda (Lagergren, 1898), model pseudo-drugog reda (Ho, Y.S., McKay, 1999) i difuzioni model koji opisuje unutarčestičnu difuziju (Weber-Morrisov model).

Kinetički model pseudo-drugog reda je jedan od najstarijih i često korišćenih modela koji opisuje brzinu adsorpcije rastvorene supstance iz rastvora na adsorbentu. Ukazuje na postojanje fizisorpcije i može se predstaviti nelinearnom jednačinom (2) (Zafar et al., 2015):

$$q_t = q_e(1 - e^{-tk_1}) \quad (2)$$

gde je:

q_e – kapacitet adsorpcije u stanju ravnoteže ($\mu\text{g/g}$),
 q_t – kapacitet adsorpcije nakon vremena t ($\mu\text{g/g}$),
 k_1 – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda ($1/\text{min}$),
 t – vreme kontakta (min).

Kinetički model pseudo-drugog reda zavisi istovremeno od koncentracije adsorbata u rastvoru i broja slobodnih aktivnih mesta na površini adsorbenta. Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju na čvrstim materijalima (Yuh Shan Ho & Ofomaja, 2006) i može se predstaviti u nelinearnom obliku kao što je prikazano jednačinom (3) (Zafar et al., 2015):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

gde je k_2 – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ($\text{g}/(\mu\text{g min})$),
dok ostale veličine imaju isto značenje kao kod prethodnog modela.

Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije koristi se za identifikaciju koraka brzine i mehanizma u procesu adsorpcije. Mehanizam adsorpcije uključuje više koraka: difuziju gde adsorbat difunduje na površinu adsorbenta, zatim difunduje kroz granični sloj i na kraju unutar čestica i pora u unutrašnjosti adsorbenta. Difuzije kroz granični sloj i/ili pore sorbenta, kao spori procesi, najčešće određuju ukupnu brzinu reakcije. Weber-Morris-ov model intračestične difuzije može se opisati jednačinom (4) (Ranjan et al., 2009):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

gde je:

k_{id} - konstanta brzine difuzije unutar čestice ($\mu\text{g}/(\text{g min}^{1/2})$),
 C – konstanta modela koja je funkcija debljine graničnog sloja.

Ako je $C=0$ (zavisnost q_t od $t^{1/2}$ je linearna), ukoliko prava prolazi kroz koordinatni početak, debljina graničnog sloja je zanemarljiva, onda difuzija unutar čestice kontroliše brzinu sorpcije. Ukoliko je zavisnost q_t od $t^{1/2}$, predstavljena izlomljenom linijom (sastavljenom od dve ili više pravih linija), koja ne prolazi kroz koordinatni početak, onda unutarčestična difuzija nije dominantan proces i na mehanizam i brzinu adsorpcije utiče i difuzija u graničnom sloju.

Adsorpcione izoterme su krive koje predstavlja zavisnost između količine adsorbata na adsorbentu (q_e) i njegove količine u rastvoru (c_e) u momentu uspostavljanja ravnoteže (Bhattacharya et al., 2008). One opisuju zadržavanje, otpuštanje ili mobilnost adsorbata iz vodene faze na čvrstoj fazi, pri konstantnoj temperaturi i određenoj pH vrednosti rastvora. Vrednosti q_e i c_e se dobijaju eksperimentalno, a njihov odnos se opisuje primenom različitih modela adsorpcionih izoterma. Analiza ravnoteže je najvažnija informacija potrebna za procenu afiniteta ili kapaciteta sorbenta i pruža uvid u adsorpcioni mehanizam. Najpoznatiji i najčešće korišćeni matematički modeli za interpretaciju fizičke i hemijske adsorpcije su Lengmirov (Langmuir, 1918) i Frojndlihov (Freundlich, 1906) model.

Lengmirov (engl. Langmuir) model je izveden teorijski, adsorpcija se prema ovom modelu odvija na homogenoj površini (aktivna mesta su energetski identična), nezavisna je od stepena pokrivenosti i završava se formiranjem monosloja adsorbata. Ovaj model uzima u obzir samo interakcije koje se odvijaju između adsorbenta i adsorbata, pri čemu zanemaruje sporedne interakcije između adsorbata i koristi se za procenu maksimalnog adsorpcionog kapaciteta, koji odgovara formiranju potpunog monosloja na površini adsorbenta (Şahan & Öztürk, 2014). Lengmirov model najbolje opisuje proces hemisorpcije i može se prikazati u nelinearnom obliku, jednačinom (5) (Wen Liu et al., 2015):

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (5)$$

gde je:

q_e - ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat ($\mu\text{g/g}$),

Q_o - maksimalni adsorpcioni kapacitet pri potpuno formiranom monosloju ($\mu\text{g/g}$),

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u fazi iz koje se adsorbuje ($\mu\text{g/dm}^3$),

b - konstanta ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$), koja zavisi od energije adsorpcije, definiše jačinu veze između adsorbata i adsorbenta.

Frojdlihov (engl. Freundlich) model adsorpcione izoterme je empirijski, pretpostavlja postojanje više različitih adsorpcionih centara, odvijanje procesa adsorpcije na heterogenoj površini, pri čemu energija adsorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom. Ovaj model dobro opisuje višeslojnu adsorpciju i adsorpciju na heterogenim površinama (Bozorgi et al., 2018). Frojdlihova izoterma se može prikazati jednačinom (6) (Hamzaoui et al., 2018):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

gde je:

K_f - Frojdlihova empirijska konstanta ($(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/dm}^3)^{1/n}$),

n - bezdimenzioni faktor heterogenosti,

q_e i C_e – imaju isto značenje kao u Lengmirovoj jednačini.

Visoka vrednost Frojdlihove konstante K_f ukazuje na visok adsorpcioni kapacitet, odnosno na veliki afinitet adsorbenta prema adsorbatu i njene vrednosti se za povoljnu adsorpciju kreću između 1 i 10. Bezdimenziona konstanta $1/n$ ukazuje na energetsku heterogenost površine adsorbenta i predviđa oblik adsorpcione izoterme. Vrednost $1/n = 1$ ukazuje na linearnu adsorpciju koja dovodi do identične adsorpcione energije za sve lokacije, tj. adsorpcija je nezavisna od koncentracije. Adsorpciona mesta su homogena i nema interakcija između adsorbovanih vrsta, pri čemu je izoterma prihvatljiva kod veoma niskih koncentracija (Febrianto et al., 2009). Ako je $1/n < 1$, oblik izoterme je konveksan, a sa porastom koncentracije adsorbata raste slobodna energija adsorpcije, a time i jača interakcija između adsorbenta i adsorbata. Što je vrednost $1/n$ bliža nuli, energetska heterogenost površine je veća. Ako je $1/n > 1$, oblik izoterme je konkavan, pri čemu sa porastom koncentracije adsorbata, opada slobodna energija za dalju adsorpciju. Karakteristična je za kooperativnu adsorpciju, gde adsorbovane čestice adsorbata pospešuju dalju adsorpciju (Šošćarić, 2016). Kooperativna adsorpcija se javlja kada adsorbat ima nizak afinitet prema adsorbentu. Takav nizak afinitet adsorbata prema adsorbentu, pri nižim koncentracijama, uzrokuje nisku adsorpciju. Međutim, kada se adsorbat već adsorbuje, adsorbent/adsorbat interakcija pospešuje adsorpciju narednih adsorbata iz rastvora.

2.7. Adsorbenti na bazi otpadnih celuloznih materijala za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora

Upotreba adsorbenata na bazi otpadnih celuloznih materijala za uklanjanje jona teških metala je predmet velikog broja naučnih istraživanja. S obzirom da su otpadni celulozni materijali prirodni, obnovljivi, biorazgradivi, jeftini i veoma dostupni, oni se u svom nativnom i/ili modifikovanom obliku često koriste kao adsorbenti jona teških metala. Kao celulozni adsorbenti se mogu koristiti različiti otpadi i ostaci: od pripreme i prerade voća, povrća, žitarica, kafe, čaja; iz poljoprivrede (lišće, slama, stabljike, mahune, semenke, ljuske, klipovi i dr.); od prerade drveta, proizvodnje papira i nameštaja (otpadna kora drveta, piljevina, strugotina i dr.); iz komunalnog čvrstog otpada (papir i karton, biorazgradivi kućni otpad, lišće, grane, odeća, kućni tekstil i dr.); trave; alge; kompost; iz tekstilne industrije (neprerađena i prerađena tekstilna vlakna i prediva pamuka, lana, jute, konoplje, delovi tekstilnih proizvoda) i mnogi drugi. Ovi materijali mogu biti modifikovani i/ili funkcionalizovani, sa ciljem poboljšanja adsorpcionih svojstava.

U literaturi postoji veliki broj istraživanja vezanih za korišćenje celuloznih materijala za uklanjanje teških metala. Pregled nekih otpadnih celuloznih materijala (nemodifikovanih i modifikovanih), kao adsorbenata za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora, sa prikazanim kapacitetima adsorpcije/efikasnostima adsorpcije i procesnim parametrima, dat je u Tabeli 6. Raznovrsni otpadni celulozni adsorbenti (modifikovani i nemodifikovani) pokazali su se kao efikasni u uklanjanju različitih jona teških metala: Pb(II), Cd(II) i Zn(II) (Chatterjee & Schiewer, 2014), Cu(II), Pb(II) i Cd(II) (Nagpal et al., 2011), As(V) i Hg(II) (Alimohammadi et al., 2017), Cd(II) (Imran et al., 2019), Pb(II) (Mutiara et al., 2019), As(III) i As(V) (Pintor et al., 2018), Cu(II) i Cd(II) (W. C. Li et al., 2017), i dr. U studijama u kojima je ispitivano više različitih jona metala, najveći kapacitet/efikasnost adsorpcije je uočen kod jona Pb (Ramesh et al., 2019), što se može pripisati jačim vezama koje se uspostavljaju između jona olova i atoma površinskih grupa, odnosno većoj elektronegativnosti jona olova u odnosu na ostale jone (Chatterjee & Schiewer, 2014). Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli, optimalne vrednosti pH rastvora bile su u opsegu 4-7, koncentracije adsorbata od 10-1000 mg/L, dok se masa adsorbenata kretala od 0,01-2,0 g.

Tabela 6. Pregled adsorbenata na bazi otpadnih celuloznih materijala za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora

Adsorbent/ modifikacija	Teški metal/ metali	Kapacitet adsorpcije/ efikasnost adsorpcije	Koncentracija /opseg konc.	Masa/ konc. adsorbenta	pH	Vreme kontakta	Zapremina	Reference
Kora pomorandže/ HNO ₃	Pb(II) Cd(II) Zn(II)	85 mg/g 44 mg/g 20 mg/g	10 mg/L	-	5	-	-	(Chatterjee & Schiewer, 2014)
Kora krastavca	Pb(II)	133,6 mg/g	20-350 mg/L	0,1 g	5	60 min	-	(Basu et al., 2017)
Kora manga/NaOH	Hg(II) Cu(II) Cd(II) Pb(II)	16,24 mg/g 22,24 mg/g 25,86 mg/g 60,85 mg/g	200 mg/L	2 g	6	-	-	(Krishnani et al., 2021)
Kora guave/NaOH	Hg(II) Cu(II) Cd(II) Pb(II)	21,48 mg/g 30,36 mg/g 32,54 mg/g 70,25 mg/g	200 mg/L	2 g	6	-	-	

Kora mandarine/ HNO ₃	Cr(VI)	89,92%	5 ppm						(Abdić et al., 2018)
	Cu(II)	97,04%	5 ppm						
	Mn(II)	92,48%	5 ppm						
	Co(II)	94,70%	5 ppm	300 mg	5	20 min	100 ml		
	Ni(II)	93,50%	5 ppm						
	Pb(II)	93,00%	5 ppm						
	Cd(II)	97,90%	2 ppm						
Zn(II)	96,80%	2 ppm							
Otpadno lišće čaja	Cr(VI)	83,9%	60 mg/L	1 g	2	1 h	100 ml		(Kabir et al., 2021)
Otpadno lišće čaja/NaOH	Cr(VI)	158,73 mg/g/ 95,85%	60 mg/L	1 g	2	1 h	100 ml		
Otpad od zelenog čaja/Ca(OH) ₂	As(III)	0,4 mg/g	7-23 mg/g	0,3 g	3	-	25 ml		(S. Yang et al., 2016)
	Ni(II)	0,3 mg/g			7				
Lišće drveta dudovca	Cu(II)	43,4 mg/g			6				(Nagpal et al., 2011)
	Pb(II)	43,9 mg/g	10-500 mg/L	2 g	5,5	2 h	50 ml		
	Cd(II)	30,64 mg/g			6,5				
Lišće eukaliptusa	As(V)	84,03 mg/g	2.75 mg/L	1,5 mg/L	6	47,5 min	-		(Alimohamma di et al., 2017)
	Hg(II)	129,87 mg/g							
Lišće drveta <i>Cassia fistula</i>	Cd(II)	6,26 mg/g	10-100 mg/L	0,25 g	6	90 min	100 ml		(Imran et al., 2019)
Slama pirinča/ NaOH	Cu(II)	12,22 mg/g /88%	5.0-60 mg/L		6				(W. C. Li et al., 2017)
	Cd(II)	9,09 mg/g/96%	0.5-8.0 mg/L	0,2 g	6	30 min	10 ml		
Ljuska pirinča/ NaOH	Cu(II)	8,89 mg/g/98%	5.0-60 mg/L		6				(Ahmad et al., 2017)
	Cd(II)	1,58 mg/g/96%	0.5-8.0 mg/L	0,2 g	6	30 min	10 ml		
Kompost	Cd(II)	6,35-7,14 mg/g	5-60 mg/L	0,5 g	6	4 h	100 ml		(Ahmad et al., 2017)
Lanena vlakna	Pb(II)	9,9 mg/g/ 97,40%			4-6				(Abbar et al., 2017)
	Cu(II)	10,7 mg/g/ 79,00%	-	-	4-6	60 min	-		
	Zn(II)	8,4 mg/g/ 73,28%			7				
Vlakna jute/anhidrid jantarne kiseline/gvožđe oksi hidroksid	As(III)	12,66 mg/g/80%	10 mg/L	0,5 g	7	200 min	-		(Hao et al., 2015)
Vlakna jute/NaOH	Ni(II)	25,73 mg/g							(D. D. Q. Melo et al., 2015)
	Cu(II)	28,55 mg/g	100 ppm	50 mg	-	-	-		
	Cd(II)	15,5 mg/g							
	Pb(II)	33,41 mg/g							
Vlakna sisala/ NaOH	Ni(II)	28,24 mg/g							(D. D. Q. Melo et al., 2015)
	Cu(II)	39,76 mg/g	100 ppm	50 mg	-	-	-		
	Cd(II)	44,13 mg/g							
	Pb(II)	31,98 mg/g							
Vlakna lufe/NaOH	Ni(II)	52,39 mg/g							(D. D. Q. Melo et al., 2015)
	Cu(II)	13,22 mg/g	100 ppm	50 mg	-	-	-		
	Cd(II)	20,25 mg/g							
	Pb(II)	34,75 mg/g							
Vlakna konoplje		14,14 mg/g							
Vlakna konoplje/NaOH	Pb(II)	16,16 mg/g							

Vlakna konoplje/NaClO ₂		16,37 mg/g							
Karbon. vlakna konoplje (400 °C, 5 ^o C/min)		15,57 mg/g	50 mg/dm ³	0,1 g	5	2 h	50 ml	(Kostić et al., 2018)	
Karbonizovana vlakna konoplje/NaOH		23,6 mg/g							
Karbonizovana vlakna konoplje/NaClO ₂		24,06 mg/g							
Piljevina od drveta džekfrut/NaOH	Pb(II)	3,32 mg/g/ 88,86%	24 mg/L	0,5 g	-	-	100 ml	(Mutiara et al., 2019)	
Pluta/gvožđe oksid	As(V) As(III)	3,8 mg/g 4,9 mg/g	-	30 mg/L	3 9	48 h 16 h	-	(Pintor et al., 2018)	
Karbonizovana ljuska kokosa/MgCl ₂ (400 ^o C)	Pb(II) Cd(II)	532,28 mg/g 205,14 mg/g	-	0,5 g/L	-	-	-	(J. Wu et al., 2021)	
Karbonizovana kora dinje/H ₂ SO ₄	Cr(III) Zn(II)	834,94 mg/g 326,19 mg/g	1000 mg/L 400 mg/L	1 g	4,5 5,5	40 min	-	(Yunus et al., 2020)	
Karbonizovana kora dinje/H ₃ PO ₄	Cr(III) Zn(II)	888,85 mg/g 336,51 mg/g	1000 mg/L 400 mg/L	1 g	4,5 5,5	40 min	-		
Karbonizovane sirove šišarke (500 ^o C)	As(III)	0,0057 mg/g 66,08%	0.1 mg/L	10 g/L	4	-	50 ml	(Van Vinh et al., 2015)	
Karbonizovane sirove šišarke/Zn(NO ₃) ₂	As(III)	0,007 mg/g 87,62%	0.1 mg/L	10 g/L	4	-	50 ml		
Karbonizovana slama repice	Pb(II)	175 mmol/kg/ 82,2%	1 mmol/L	20 mg	2-6	24 h	20 ml		
Karbonizovana slama repice/HNO ₃	Pb(II)	526 mmol/kg/ 59,1%	1 mmol/L	20 mg	2-4,5	24 h	20 ml	(R. Gao et al., 2020)	
Karbonizovana slama repice/H ₂ O ₂	Pb(II)	917 mmol/kg/ 87,9%	1 mmol/L	20 mg	2-4,5	24 h	20 ml		
Karbonizovana slama repice/KMnO ₄	Pb(II)	1343 mmol/kg/ 99,9%	1 mmol/L	20 mg	2-4,5	24 h	20 ml		
Karbonizovano drvo bora (700 ^o C)	As(V)	265 mg/kg	-	-	-	-	-	(Shengsen Wang et al., 2015)	
Karbonizovano drvo bora/hematit (γ-Fe ₂ O ₃)	As(V)	429 mg/kg	-	-	-	-	-		
Karbonizovana ljuska kikirikija/HNO ₃ (400 °C, 10 ^o C/min, 2h)	Cu(II) Pb(II) Cd(II) Ni(II) Zn(II)	147,8 mg/g 239,2 mg/g 188,6 mg/g 119,96 mg/g 81,8 mg/g	200 mg/L	20 mg	2-6	-	10 ml	(Shan et al., 2020)	
HTC kukuruzna slama (240 ^o C, 2 h)	Pb(II)	32,67 mg/g	20 mg/L	10 mg	6	-	40 ml		
HTC kukuruzna slama (240 ^o C, 2 h)/ H ₃ PO ₄	Pb(II)	353,40 mg/g	20 mg/L	10 mg	6	-	40 ml	(Q. Jiang et al., 2019)	
HTC kukuruzna slama (240 ^o C, 2 h)/ Polietilenimin	Pb(II)	214,00 mg/g	20 mg/L	10 mg	6	-	40 ml		

HTC trava (300°C, 7°C/min)	Cu(II) Cd(II)	4 mg/g 1,5 mg/g	40 mg/g	2 g/l	5	24 h	-	(Regmi et al., 2012)
HTC trava (300°C, 7°C/min)/KOH	Cu(II) Cd(II)	31 mg/g 34 mg/g	40 mg/g	2 g/l	5	24 h	-	
HTC sveže kore banane / (230°C, 2 h) /H ₃ PO ₄	Pb(II)	315,16 mg/g	5-1000 mg/L	0,01 g	7	-	40 ml	(N. Zhou et al., 2017)
HTC dehidrirane kore banane (230°C, 2 h)/ H ₃ PO ₄	Pb(II)	550,26 mg/g	5-1000 mg/L	0,01 g	7	-	40 ml	
HTC grane kamelije/KOH/ NH ₄ Cl (120-280 °C, 2h)		152,66 mg/g (240 °C)						(Guo et al., 2020)
	Cu(II)	198,73 mg/g (240 °C)			5			
	Pb(II)		150-900 mg/L	-	5	-	-	
	Zn(II)	162,69 mg/g (240 °C)			5			
	Cr(VI)	218,12 mg/g (200 °C)			2			
HTC ljuske oraha/limunska kiselina (180- 200°C, 9h)		72,65 mg/g (90,72%)						(Ramesh et al., 2019)
	Zn(II)	71,86 mg/g (23,65%)	100 mg/L					
	Cr(VI)		100 mg/L					
	Ni(II)	43,30 mg/g (68,44%)	50 mg/L		6	-	20 ml	
	Pb(II)	79,86 mg/g (95,08%)	100 mg/L					

Kako je adsorpcija jona teških metala na otpadnim celuloznim materijalima proces vezivanja jona za karboksilne grupe prisutne u hemicelulozi, pektinu i ligninu; fenolne u ligninu i ekstraktima; hidroksilne grupe iz celuloze, hemiceluloze, lignina, ekstrakata i pektina i karbonilne grupe iz pektina (Ivanovska, 2020), tom prilikom dolazi do pojave različitih mehanizama. Basu i saradnici (Basu et al., 2017) su ispitali sposobnost kore krastavca za uklanjanje jona olova i karakterizacijom utvrdili da su glavnu ulogu u adsorpciji imale karbonilne grupe i da je osnovni mehanizam vezivanja jona metala za površinu adsorbenta bio jonska izmena. Hidroksilne i karboksilne grupe komposta (dobijenog od voća i povrća) bile su odgovorne za adsorpciju jona Cd(II), kroz mehanizme jonske izmene i kompleksiranja (Ahmad et al., 2017). Osnovni mehanizmi adsorpcije jona Pb(II) i Cd(II) na aktiviranoj karbonizovanoj ljusci kokosa bili su jonska izmena i precipitacija (J. Wu et al., 2021). Kao efikasan i jeftin adsorbent za uklanjanje jona Pb(II) Zhou i saradnici (N. Zhou et al., 2017) su koristili aktiviranu i hidrotermalno karbonizovanu koru banane i dobijene visoke adsorpcione kapacitete pripisali postojanju velikog broja funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik. Glavni adsorpcioni mehanizmi su bili jonska izmena i površinsko kompleksiranje.

Kod prikazanih otpadnih celuloznih materijala primenom hemijske i/ili termičke modifikacije (klasična karbonizacija i HTC) i aktivacijom, dobijene su veće vrednosti kapaciteta/efikasnosti adsorpcije u poređenju sa nemodifikovanim uzorcima. Kostić i saradnici (Kostić et al., 2018) su pokazali da je modifikacija konoplje natrijum-hidroksidom dovela do smanjenja sadržaja hemiceluloze, dok je sadržaj lignina ostao nepromenjen. Modifikacijom konoplje natrijum hloridom je došlo do uklanjanja lignina i neznatnog smanjenja hemiceluloze. Ove hemijske modifikacije su dovele do povećanja adsorpcije olova u odnosu na nemodifikovan materijal. Karbonizacija vlakana konoplje i tretman sa NaOH i NaClO₂ su doveli do znatnog povećanja kapaciteta adsorpcije olova (23,6 mg/g i 24,06 mg/g), usled povećanja broja kiseoničnih funkcionalnih grupa i poroznosti ugljeničnog materijala. U svom istraživačkom radu, Melo i saradnici (D. D. Q. Melo et al., 2015) su na osnovu rezultata zaključili da se vlakna jute, sisala i lufe,

modifikovana pomoću NaOH mogu efikasno koristiti za uklanjanje jona teških metala Ni(II), Cu(II), Cd(II) i Pb(II) iz vodenih rastvora. Do sličnih rezultata su došli i Krishnani i saradnici (Krishnani et al., 2021) i pokazali da su maksimalni adsorpcioni kapaciteti kore guave i manga modifikovane pomoću natrijum-hidroksida, za jone Pb(II), Cd(II), Cu(II) i Hg(II), bili u opsegu od 16,24 mg/g do 70,25 mg/g. Generalno, hemijska modifikacija kore guave i manga natrijum-hidroksidom, dovela je do povećanja specifične površine, lakšeg vezivanja katjona metala za karboksilne grupe i većih kapaciteta adsorpcije u odnosu na nemodifikovanu koru. Gao i saradnici (R. Gao et al., 2020) su ispitali mogućnost primene karbonizovane slame repice, aktivirane pomoću HNO₃, H₂O₂ i KMnO₄ za uklanjanje Pb(II) iz vodenih rastvora. Nakon aktivacije je došlo do povećanja specifične površine adsorbenta u odnosu na polaznu karbonizovanu slamu repice i povećanja broja kiselih funkcionalnih grupa. Najveći kapacitet adsorpcije je pokazala karbonizovana slama repice aktivirana kalijum-permaganatom (1343 mmol/kg), dok su niže vrednosti dobijene kod aktivacije vodonik-peroksidom (917 mmol/kg) i azotnom kiselinom (526 mmol/kg). Shengsen i saradnici (Shengsen Wang et al., 2015) su utvrdili da se karbonizovano drvo bora, kao i naknadno aktivirano hematitom (γ -Fe₂O₃), može koristiti kao efikasan, jeftin i prirodan adsorbent za uklanjanje jona As(V). Čestice γ -Fe₂O₃ su poslužile kao aktivna mesta za adsorpciju jona As(V), što je dovelo do povećanja adsorpcije na 429 mg/g u odnosu na neaktiviran karbonizovan materijal (265 mg/g). Na osnovu BET analize, dobili su podatke da je aktivacija hematitom neznatno smanjila specifičnu površinu, ali i da se njegovim dodatkom nisu blokirali otvori pora adsorbenta što je povoljno uticalo na proces adsorpcije. Karbonizovana kora dinje, aktivirana sumpornom i fosfornom kiselinom, se takođe pokazala kao efikasan adsorbent za uklanjanje jona Cr(III) i Zn(II) iz rudarskih otpadnih voda (Yunus et al., 2020). Vrednost specifične površine nakon aktivacije sumpornom kiselinom je bila 591,92 m²/g, a nakon aktivacije fosfornom kiselinom 1272,38 m²/g. Adsorpcioni kapacitet kod fosforne kiseline kao aktivacionog reagensa je bio 888,85 mg/g za Cr(III) i 336,51 mg/g za Zn(II).

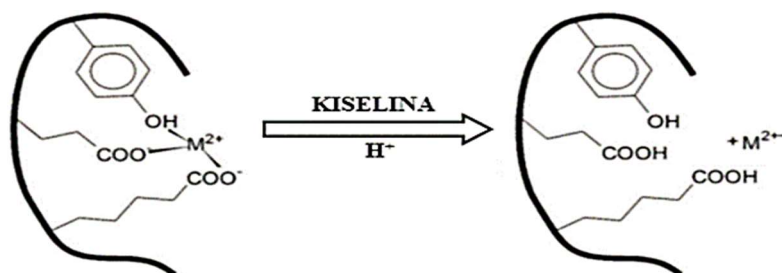
2.8. Mogućnosti upotrebe iskorišćenog adsorbenta

Veoma važno pitanje nakon adsorpcije je kako postupiti sa zasićenim adsorbentom i ispitati da li se iskorišćeni adsorbent može ponovo upotrebiti nakon uklanjanja adsorbovanih čestica. Postoji nekoliko načina postupanja sa adsorbentima zasićenim teškim metalima:

- desorpcija i ponovna upotreba adsorbenata u nekoliko ciklusa adsorpcije,
- dizajniranje novih ekoloških materijala za praktičnu primenu,
- upotreba iskorišćenih adsorbenata kao đubriva za poboljšanje kvaliteta zemljišta i
- odlaganje na deponije pre ili posle sagorevanja iskorišćenih adsorbenata, pod definisanim uslovima (Bădescu et al., 2018).

Svaki od ovih načina postupanja sa iskorišćenim adsorbentima ima prednosti i nedostatke, koje je neophodno sagledati kako bi se pronašao najbolji način za njihovo korišćenje u skladu sa principima cirkularne ekonomije i održivog razvoja.

Postupak uklanjanja adsorbovanih (zagađujućih) čestica sa adsorbenta se naziva desorpcija i odvija se pomoću desorpcionih sredstava. Veoma je bitno da korišćena desorpciona sredstva ne ugrožavaju strukturu adsorbenta, da daju visoke efikasnosti desorpcije jona, da nisu skupa i da ne utiču negativno na životnu sredinu (Das & Das, 2013). Kao sredstva za desorpciju najčešće se koriste: mineralne ili organske kiseline (HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH i dr.), alkalije (NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ i KOH) i helatni agensi (npr. etilendiamin tetrasirćetna kiselina, tj. EDTA) (Lata et al., 2015). Alkalna jedinjenja su pogodnija za desorpciju teških metala sa sintetičkih adsorbenata, dok se kod celuloznih materijala mnogo bolji rezultati desorpcije postižu primenom kiselina i helirajućih jedinjenja, kao što je EDTA. Šematski prikaz procesa desorpcije metala sa površine adsorbenta upotrebom kiseline dat je na Slici 26.



Slika 26. Šematski prikaz procesa desorpcije (Vagheti et al., 2009)

Desorpcija adsorbovanog metala nakon tretmana adsorbenta kiselinom, može se objasniti kompeticijom i velikim afinitetom H⁺ jona za mesta vezivanja na površini adsorbenta (Abdolali et al., 2015). Kiseli rastvori imaju visoke koncentracije H⁺ jona, koji u interakciji sa adsorbentom zasićenim jonom metala raskidaju vezu metal-adsorbent i formiraju stabilne veze sa funkcionalnim grupama na površini adsorbenta. Postupkom desorpcije se oslobođeni joni metala mogu ponovo iskoristiti, a adsorbent se nakon pranja, sušenja i kondicioniranja može ponovo upotrebiti u nekoliko ciklusa adsorpcije (Kołodzyńska et al., 2017), pri čemu se mora imati u vidu da se svakim ciklusom adsorpcije/desorpcije kapacitet adsorbenta smanjuje, pa se u jednom momentu mora zameniti novim. Metali u poslednjem ciklusu adsorpcije ostaju vezani za adsorbent, tako da predstavljaju opasan i toksičan otpad sa kojim se mora pravilno upravljati. Takav otpad se uglavnom odlaže na deponije ili spaljuje, što ima negativne ekološke posledice kao što su emisija: gasova staklene bašte, toksičnih elemenata u zemljište, vazduh i akvatične ekosisteme, neprijatnih mirisa u okolinu usled razlaganja materijala (Liu et al., 2019). Za izvođenje procesa sagorevanja potrebno je uložiti i energiju, što povećava operativne troškove procesa. U cilju smanjenja zagađenja i troškova koji nastaju prilikom odlaganja i sagorevanja, jedno od rešenja je upotreba iskorišćenih adsorbenata/pepela kao dodatka materijalima za praktičnu primenu (cement, beton, cigle, guma i dr.) (Blagojev, 2019). Iskorišćeni adsorbent se može koristiti i kao đubrivo za poboljšanje kvaliteta zemljišta, čime se ceo postupak može smatrati ekološkim i jeftinim. Međutim, ovaj postupak iskorišćenja nije izvodljiv kod svih adsorbenata i metala i zavisi od niza faktora (naknadne kontaminacije zemljišta, razgradivosti adsorbenata tokom vremena i dr.) (Bădescu et al., 2017).

Tretmani koji se najčešće koriste nakon upotrebe karbonizovanih materijala tj. na kraju njihovog životnog ciklusa su: regeneracija i reciklaža, spaljivanje i odlaganje na deponije (Kozyatnyk et al., 2020). Iskorišćeni ugljenični materijali obično se regenerišu nekim termičkim procesom. Za proces regeneracije veoma je važno da ne dolazi do gubitka adsorbenta po ciklusima i da nema velike potrošnje energije. Kao desorpciona sredstva se najčešće koriste kiseline ili baze. Korišćenjem kiselina za desorpciju dolazi do protonovanja površine upotrebljenog karbonizovanog materijala što dovodi do pojave odbojnih sila između adsorbovanih jona teških metala i površine (Chowdhury, 2013). Rastvor azotne kiseline se pokazao kao efikasno sredstvo u desorpciji katjona teških metala (Duan et al., 2020). Nakon desorpcije, teški metali se mogu odvojiti iz kiselog rastvora elektrolizom (za dobijanje čistog oblika metala) ili hemijskom precipitacijom (ukoliko izdvajanje ovog metala nije od značaja) (Mitić, 2012). Na taj način se teški metali izdvojeni iz adsorbenata mogu smatrati resursima, a ne zagađujućim materijama (Chai et al., 2022). Adsorbenti se nakon desorpcije, mogu odložiti kao ekološki prihvatljivi, jer ne sadrže teške metale ili se mogu koristiti u remedijaciji zemljišta.

Međutim, u postupku istraživanja samog procesa adsorpcije, veći fokus je stavljen na ponašanje adsorbenata u prisustvu više metala, dok su istraživanja desorpcije i regeneracije još uvek ograničena, što predstavlja izazov za primenu na praktičnom, industrijskom nivou (Babeker & Chen, 2021).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Plan eksperimentalnog ispitivanja

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je razvoj novih jeftinih, lako dostupnih adsorbenata na bazi otpadnih pamučnih prediva (pamuk i pamuk/poliestar), koji bi mogli da se koriste za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora.

Ciljevi ove doktorske disertacije bili su:

- razvoj postupaka za dobijanje efikasnih i ekonomičnih adsorbenata na bazi pamučnih prediva, karakterizacija nemodifikovanih i modifikovanih adsorbenata,
- definisanje i optimizacija adsorpcionih parametara za uklanjanje jona teških metala (Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V)) iz vodenih rastvora i
- mogućnost upotrebe iskorišćenih adsorbenata.

U skladu sa ostvarivanjem ciljeva bilo je potrebno postaviti **plan eksperimentalnog istraživanja** sa sledećim zadacima:

- priprema adsorbenata primenom hemijske (10% i 18% rastvorom natrijum-hidroksida), termičke modifikacije (klasična i hidrotermalna karbonizacija) i naknadne aktivacije termički modifikovanih materijala;
- karakterizacija adsorbenata (određivanjem sposobnosti zadržavanja vode, jednog broja, indeksa kristalnosti, FTIR spektroskopije, kiseoničnih funkcionalnih grupa (Bemova titracija), izoelektrične tačke i zeta potencijala, specifične površine i poroznosti i SEM);
- utvrđivanje raspodele ispitivanih jonskih vrsta (Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V));
- ispitivanje adsorpcije izabranih jona teških metala (Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V)) na nemodifikovanim, hemijski i termički modifikovanim predivima pamuka i pamuk/poliestra u šaržnom sistemu. Sa ciljem postizanja realnih uslova, pored rastvora sa jednim jonom (jednokomponentnih), pripremanje binarne (dvokomponentne) i rastvora smeše četiri jona i ispitivanje efikasnosti adsorpcije alkalno modifikovanog prediva pamuka kao i međusobnih uticaja i kompeticije jona. Određivanje koncentracije jona teških metala primenom masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-MS) i atomskom adsorpcionom spektroskopijom (AAS);
- određivanje brzine i mehanizma procesa adsorpcije, primenom kinetičkih modela (pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i unutar čestične difuzije) na eksperimentalne rezultate;
- određivanje vrste adsorpcije i afiniteta adsorbenata prema ispitivanim jonima teških metala, primenom ravnotežnih izotermnih modela (Lengmirov i Frojndlihov) na eksperimentalne rezultate i
- ispitivanje mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenata, primenom više adsorpciono-desorpcionih ciklusa, kako bi se utvrdila ekološka bezbednost korišćenih adsorbenata i ekonomska isplativost.

3.2. Priprema adsorbenta

U ovom radu su kao polazne sirovine za dobijanje efikasnih adsorbenata korišćena otpadna prediva pamuka i mešavine pamuk/poliestra (50%-50%). Ova prediva predstavljaju otpad generisan u procesu pripreme i tkanja dekorativnih tkanina u fabrici tekstila SIMPO Dekor (Vranje, Srbija). Navedena prediva su u cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika podvrgnuta hemijskoj i termičkoj modifikaciji.

3.2.1. Hemijska modifikacija materijala

U cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika prediva pamuka i pamuk/poliestra, primenjen je jednostavan i jeftin tretman prediva rastvorom natrijum-hidroksida, koncentracija 10% i 18%.

Otpadna prediva pamuk i pamuk/poliestar, mase 1 g, potopljena su u 50 cm³ 10% i 18% rastvora NaOH. Hemijska modifikacija vršena je pri konstantnom mešanju (150 o/min), na sobnoj temperaturi u trajanju od 60 minuta. Nakon hemijskog tretmana, prediva su neutralisana 1% rastvorom sirćetne kiseline, isprana destilovanom vodom i sušena na 60 °C preko noći. Modifikovana prediva pamuka obeležena su kao P₁₀ i P₁₈, pri čemu broj u oznaci uzorka predstavlja koncentraciju korišćenog rastvora natrijum-hidroksida. Na sličan način obeleženi su i uzorci modifikovanih prediva pamuk/poliestra sa P/PES₁₀ i P/PES₁₈.

3.2.2. Termička modifikacija materijala

Tekstilni otpad u obliku prediva pamuka i mešavine pamuk/poliestra, korišćen je kao polazna sirovina za dobijanje ugljeničnih adsorbenata postupcima hidrotermalne i klasične karbonizacije, kao i aktivacije. Svi postupci termičke modifikacije prediva izvršeni su u Laboratoriji za materijale, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu, Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju. Klasična karbonizacija prediva je vršena u električnoj peći, u inertnoj atmosferi azota do 900 °C, brzinom zagrevanja 5 °C/min.

Hidrotermalna karbonizacija prediva izvršena je u autoklavu od nerđajućeg čelika sa teflonskim insertom. Reakciona smeša za hidrotermalnu karbonizaciju sastojala se iz 6 g prediva, 400 cm³ destilovane vode i 0,015 g limunske kiseline, koja je korišćena kao katalizator. Hidrotermalni proces se odvijao na temperaturi od 180 °C, pod povišenim generisanim pritiskom, u trajanju od 24 h. Nakon hidrotermalne karbonizacije, čvrsti proizvod je profiltriran i ispran metanolom i destilovanom vodom.

Aktivacija karbonizovanih i hidrotermalno karbonizovanih prediva, izvršena je u prisustvu KOH, kao aktivirajućeg agensa, pri čemu je maseni odnos KOH i karbonizovanih prediva bio 1:2. Aktivacija je vršena u električnoj peći, u inertnoj atmosferi azota na temperaturi od 900 °C, brzinom grejanja 5 °C/min. Nakon aktivacije, dobijeni uzorci su ispirani destilovanom vodom do neutralne reakcije, i sušeni na 100 °C preko noći.

Polazeći od otpadnog prediva pamuka i prediva pamuk/poliestar, termičkom modifikacijom je dobijeno osam ugljeničnih materijala, označenih sa Ph; P/PES_h; Pc; P/PES_c; Ph,_{ac}; P/PES_{h,ac}; Pc,_{ac} i P/PES_{c,ac}, gde P označava pamučno predivo kao polaznu sirovinu, P/PES predivo mešavine pamuka i poliestra, *h* hidrotermalnu, a *c* klasičnu karbonizaciju, dok *ac* predstavlja oznaku za aktivaciju.

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Određivanje sposobnosti zadržavanja vode

Sposobnost zadržavanja vode (*SZV*), koja predstavlja jedan od pokazatelja sorpcionih svojstava procenjena je standardnom metodom centrifugiranja (ASTM D 2402-01 2001) (ASTM Standard D2402-07, 2012). Sposobnost zadržavanja vode predstavlja količinu vode koju zadržava materijal posle potapanja u vodu u toku određenog vremena i udaljavanja viška vode, ili između dva lista filter hartije, ili centrifugiranjem u centrifugi u toku određenog vremena, sa određenim brojem obrtaja.

Određivanje sposobnosti zadržavanja vode centrifugiranjem nakvašenih uzorka prediva (P i P/PES), izvršeno je na sledeći način: šest uzoraka mase oko 0,1 g, izmerenih sa tačnošću 0,0001 g, potopljeni su

u destilovanu vodu u toku jednog sata, na sobnoj temperaturi; nakon potapanja, uzorci su prebačeni u kivete sa korpicama i centrifugirani 5 min brzinom centrifugiranja od 5500 o/min. Posle centrifugiranja, uzorci prediva su ponovo mereni, a sposobnost zadržavanja vode je izračunata pomoću jednačine (7):

$$SZV = \frac{m_k \cdot 100}{m_s} - 100 \quad (\%) \quad (7)$$

gde je:

m_k - masa vlakana posle tretiranja u vodi i centrifugiranja (g) i

m_s - masa suvih vlakana (g).

3.3.2. Određivanje stepena (indeksa) kristalnosti preko sorpcije joda - jodni broj

Vrednost sorpcije joda (jodni broj), ISV (mgI_2/g), kao mera pristupačnosti amorfnih područja prediva, određivana je pomoću metode Schwertassek-a (Lazić et al., 2018). Metoda se zasniva na utvrđivanju količine sorbovanog joda od strane amorfnih područja u vlaknima ispitivanih prediva (P i P/PES). Uzorci prediva (0,3 g) se prelivaju sa 2 cm^3 jednog rastvora (5 g I_2 + 40 g KI + 50 ml H_2O), izmešaju se i stoje 3 min. Nakon toga se dodaje 100 cm^3 zasićenog Na_2SO_4 (natrijum-sulfat), i meša 1 h pomoću mešalice. Količina sorbovanog joda određuje se indirektno, tj. titracijom joda preostalog u rastvoru sa rastvorom $Na_2S_2O_3$ koncentracije 0,02 mol/ dm^3 . Masa sorbovanog joda u mg, po jednom gramu uzorka izračunava se prema jednačini (8):

$$ISV = \frac{(b - t) \cdot 2,04 \cdot 2,54}{m_a}, \quad mgI_2/g \quad (8)$$

gde je:

b - zapremina $Na_2S_2O_3$ utrošenog za titraciju slepe probe (cm^3),

t - zapremina $Na_2S_2O_3$ za titraciju rastvora uzorka (cm^3) i

m - masa apsolutno suvog prediva (g).

Kako se sorpcija joda odigrava samo u amorfnim oblastima prediva, inverzna vrednost jodnog broja je proporcionalna sadržaju kristalnih oblasti i izražava se kao indeks kristalnosti (X_k), koji se izračunava prema jednačini (9) (T. J. Nikolić, 2011):

$$X_k = 100 - \left(\frac{ISV}{412} \cdot 100 \right) \quad (\%) \quad (9)$$

3.3.3. Određivanje površinskih grupa (Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR))

Ispitivanje sadržaja funkcionalnih grupa na površini uzoraka nemodifikovanih i modifikovanih uzoraka P i P/PES, izvršeno je metodom infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom (Nicolet™ iS™ 10 FT-IR Spectrometer, Thermo Fisher SCIENTIFIC) na Katedri za organsku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta. FTIR spektri uzoraka su snimljeni u opsegu talasnih brojeva 400–4000 cm^{-1} , sa rezolucijom 4 cm^{-1} .

Površinske funkcionalne grupe mogu predstavljati aktivna mesta za adsorpciju jona teških metala, pa se na osnovu FTIR spektara snimljenih nakon adsorpcije može dobiti uvid u mehanizam adsorpcije nemodifikovanih P i P/PES.

Takođe, rezultati dobijeni FTIR analizom korišćeni su za procenu stepena kristaličnosti površine (C_i) ispitivanih prediva, tj. odnosa između kristalne i amorfne faze celuloze u pamučnoj komponenti prediva, kao i poliestara u poliestarskoj komponenti prediva.

3.3.4. Određivanje kiseoničnih površinskih funkcionalnih grupa (Bemove titracije)

Kiseonične površinske funkcionalne grupe ugljeničnih materijala mogu se podeliti u dve osnovne grupe: kisele (fenolne, karboksilne i laktanske) i bazne (karbonilne, etarske, pionske). Sadržaj kiselih i baznih grupa prisutnih na površini ugljeničnih materijala, najčešće se određuje standardnom Bemovom (engl. *Boehm*) titracionom metodom (Boehm, 1994). Ova metoda je zasnovana na selektivnoj neutralizaciji kiselih kiseoničnih grupa, titracijom bazama raznih jačina, pri čemu se pretpostavlja da NaOH neutrališe karboksilne, fenolne i laktanske grupe, dok Na_2CO_3 neutrališe karboksilne i laktanske, a NaHCO_3 samo karboksilne grupe (Boehm, 2002; Fidel et al., 2013). Bazne grupe se neutrališu sa HCl. Nedostatak Bemove metode je što pretpostavlja da se vrši samo neutralizacija kiseoničnih grupa, dok sumporne, fosforne, azotne i druge kisele grupe ne uzima u obzir, za razliku od na primer metode temperaturno programirane desorpcije (TPD), koja uzima u obzir sve površinske grupe. Takođe, ograničavajući faktor kod primene Bemove metode može biti i poroznost materijala, jer dolazi do smanjenja dostupnosti površine rastvaračima (A. M. Kalijadis et al., 2011).

Eksperiment je rađen tako što su uzorci Ph; P/PESH; Pc; P/PESC; Ph,ac; P/PESH,ac; Pc,ac i P/PESC,ac, količine 0,1 g preliveni sa po 10 cm^3 sledećih rastvora: 0,1 M za NaOH, 0,05 M Na_2CO_3 i 0,1 M NaHCO_3 . Tako pripremljene suspenzije su postavljene da se mešaju na mešalici, 24 h/180 o/min u atmosferi azota da bi se izbeglo formiranje karbonatne kiseline sa CO_2 iz vazduha. Adsorbenti su izdvojeni filtracijom, a filtrati prebačeni u merne sudove od 50 cm^3 i dopunjeni destilovanom vodom do crte. Otpipetirano je 25 cm^3 filtrata i titrisano rastvorom 0,1 M HCl. Promena pH tokom titracije je praćena pomoću pH-metra. Isti postupak je korišćen i za određivanje baznih grupa, s tim što su uzorci ugljeničnih materijala, umesto bazama, preliveni sa 10 cm^3 0,1 M HCl, a dobijeni filtrati titrisani 0,1 M NaOH. Broj površinskih grupa (N^+) određen je primenom jednačina (10) i (11):

$$N^+(\text{NaOH}, \text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{sp}} - V_{\text{uz}})}{m} \cdot q \quad (10)$$

$$N^+(\text{Na}_2\text{HCO}_3) = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 2 \cdot (V_{\text{sp}} - V_{\text{uz}})}{m} \cdot q \quad (11)$$

gde je:

N^+ - broj površinskih grupa u mmol/g,

C_{HCl} - koncentracija HCl korišćena za titraciju u mol/dm³,

V_{sp} i V_{uz} - zapremina kiseline utrošena za titraciju slepe probe i uzorka u cm³,

q=2- alikvotni deo i

m - masa materijala.

3.3.5. Određivanje elektrokinetičkih svojstava (izoelektrična tačka, zeta potencijal)

Zavisnost zeta potencijala (ζ) nemodifikovanih i modifikovanih P i P/PES prediva od pH vrednosti određena je korišćenjem SurPASS elektrokinetičkog analizatora (Anton Paar GmbH, Austria) na Katedri za tekstilno inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta. Uzorak prediva (0,10 g) je smešten u cilindričnu ćeliju, na način da formira propusni čep. U cilju postizanja ponovljive gustine propusnog čepa, vršeno je stalno merenje mase i veličine korišćenih uzoraka, kao i kontrolisanje kompresije uzorka.

Pre merenja zeta potencijala, izvršeno je prethodno bubrenje uzorka prediva u destilovanoj vodi, u trajanju od 1 sata, kako bi se smanjio uticaj bubrenja prediva na vrednosti zeta potencijala. Za potrebe određivanja zeta potencijala kao elektrolit je korišćen 0,001 M rastvor KCl, dok je pH vrednost rastvora na početku (pH 10) i tokom automatske titracije (pH od 10 do približno 3) podešavana korišćenjem rastvora NaOH i HCl. Merenja su izvođena do pH 3, jer pri nižim pH vrednostima jonska jačina rastvora elektrolita može uticati na vrednosti zeta potencijala (Luxbacher, 2014).

3.3.6. Određivanje specifične površine i poroznosti

Merenja specifične površine termički modifikovanih prediva P i P/PES izvršena su na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Pre početka merenja uzorak ugljeničnog materijala je degasiran na 120°C i vakumiran u toku 24 h.

Adsorpciono/desorpcione izoterme azota na termički modifikovanim predivima snimljene su na -196°C, korišćenjem Micromeritics ASAP 2020 (Surface and Porosity Analyzer, Micromeritics ASAP 2020, Micromeritics Instrument Corporation, U.S.). Iz dobijenih podataka određene su specifična površina (S_{BET} , m²/g), eksterna (S_{ext} , m²/g) i mikroporozna površina (S_{micro} , m²/g), kao i ukupna zapremina pora (V_{total} , cm³/g), zapremina mikropora (V_{micro} , cm³/g) i srednji prečnik pora (D_{mean} , nm).

3.3.7. Određivanje morfologije površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom

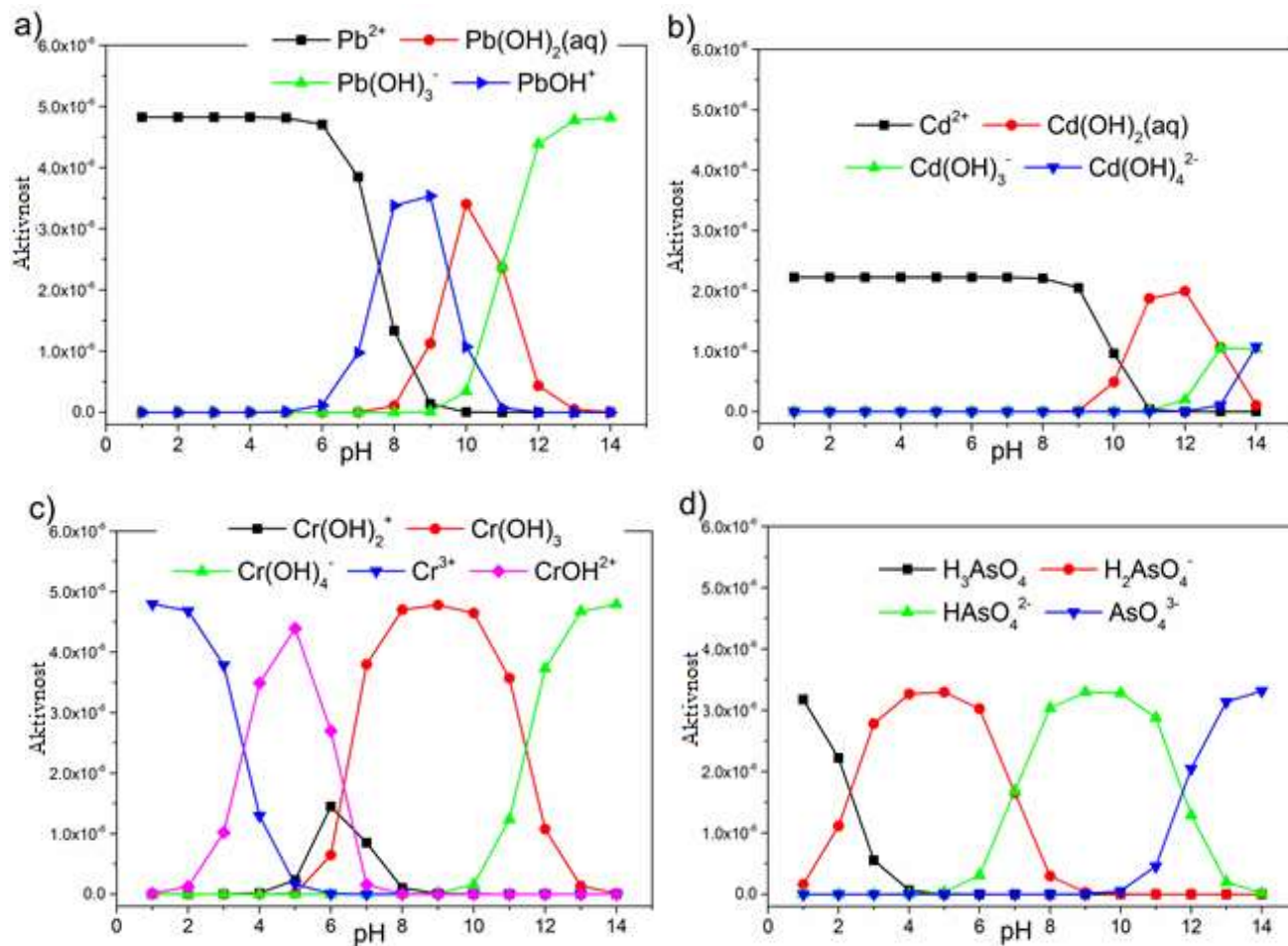
Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je korišćen za ispitivanje morfoloških karakteristika prediva pamuka i pamuk/poliestra. Takođe, skenirajućom elektronskom mikroskopijom ispitivani su i hemijski i termički modifikovani uzorci, u cilju sagledavanja razlika u morfologiji koje su nastale kao posledice primenjenih tretmana. Ova merenja su izvršena na Mira Tescan 3X, Tescan Orsay Holding, Czech Republic, na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju, na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

3.4. Adsorpcija jona teških metala

U cilju ispitivanja adsorpcionih karakteristika nemodifikovanih i modifikovanih prediva pamuka i mešavine pamuk/poliestra, vršena je adsorpcija jona olova, kadmijuma, hroma i arsena, u šaržnom sistemu, na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje (200 o/min).

Veoma značajan parametar za proces adsorpcije je pH vrednost rastvora, koja utiče na naelektrisanje površine adsorbenta kroz jonizaciju funkcionalnih grupa prisutnih na površini, a takođe i na hemijski oblik ispitivanih jonskih vrsta u rastvoru. Početna pH vrednost rastvora adsorbata podešena je na pH 6, dodavanjem razblaženih rastvora NaOH i HCl. Ova početna vrednost rastvora adsorbata odabrana je na osnovu vrednosti tačke nultog naelektrisanja (engl. *Point of Zero Charge* - pHPzc) adsorbenata, kao i na osnovu aktivnosti i raspodele jonskih vrsta prisutnih u rastvoru, dobijenih korišćenjem softera Visual

Minteq 3.1. Aktivnosti i raspodele jonskih vrsta prisutnih u rastvoru u funkciji pH vrednosti prikazane su na Slici 27.



Slika 27. Specijacija jona a) olova, b) kadmijuma, c) hroma i d) arsena

Specijacija jona olova prikazana je na Slici 27 (a). U kiselj sredini, pri pH od 1 do 6, u vodi dominira slobodni Pb^{2+} jon, između pH 6 i 7,5 zastupljeni su u približno jednakim koncentracijama Pb^{2+} i $Pb(OH)^+$ joni, dok pri $pH > 7$ opada koncentracija Pb^{2+} jona u vodi zbog građenja hidroksida. Pri pH između 8 i 9 dominiraju $Pb(OH)^+$ joni, koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od Pb^{2+} jona. Na pH 10, kao što je dobijeno, dominantna vrsta je $Pb(OH)_2$, dok je pri visokim pH vrednostima, $pH > 11$, dominantna jonska vrsta $Pb(OH)_3^-$. Da olovo pri $pH = 8-12$ postoji uglavnom kao $Pb(OH)_2$ pokazali su i Merrikhpour & Jalali (Merrikhpour & Jalali, 2012).

Kadmijum se može javiti u više oblika i njegova raspodela u vodenoj sredini je prikazana na Slici 27 (b). Pri $pH < 9$, prisutan je u obliku rastvornog Cd^{2+} . U pH oblasti od 9 do 13 u rastvoru je prisutna hidrolitička vrsta $Cd(OH)_2$, a dominantna je pri $pH = 11-12$. Pri višim pH vrednostima, odnosno u alkalnoj sredini, gradi se nerastvorni hidroksid $Cd(OH)_2$. Tek pri jako visokim pH vrednostima, $pH > 12$, započinje stvaranje anjonske vrste $Cd(OH)_3^-$, dok se pri $pH > 13$, formira $Cd(OH)_4^{2-}$. Kadmijum se taloži kada su u vodenoj sredini zastupljeni anjoni poput fosfata ili sulfida, dok u odsustvu anjona, jon Cd^{2+} sa organskim supstancama može da gradi kompleksna jedinjenja (Mitić, 2012).

Kao što se može videti na Slici 27 (c), hrom je prisutan u obliku Cr^{3+} na $\text{pH} < 4$, a dominantan je na pH vrednostima manjim od 3. U vodenoj sredini pri $\text{pH} = 4 - 7$, prisutna je vrsta $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, a u opsegu $\text{pH} 5-8$ sa manjom aktivnošću vrsta $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Dominantna vrsta u rastvoru na $\text{pH} = 7-11$ je $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Pri jako visokim vrednostima $\text{pH} > 11$ zastupljen je oblik $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Slične rezultate su u svom istraživanju dobili i Fu & Wang (Fu & Wang, 2011).

Petovalentni arsen se u vodenom rastvoru može naći u sledećim oblicima: H_3AsO_4 ($\text{pH} < 2$), H_2AsO_4^- ($\text{pH} = 2-7$), HAsO_4^{2-} ($\text{pH} = 7-12$) i AsO_4^{3-} ($\text{pH} = 12-14$) (Slika 27 (d)). U neutralnim uslovima As(V) se nalazi isključivo u jonskom obliku (H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-}) (Suiling Wang & Mulligan, 2006).

Koncentracija jona teških metala u rastvoru merena je primenom indukovano kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS Agilent 7500e). Količina adsorbovanih jona metala, q_t ($\mu\text{g/g}$), određivana je korišćenjem jednačine (12):

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} (\mu\text{g/g}) \quad (12)$$

gde je:

c_0 - početna koncentracija jona metala u rastvoru ($\mu\text{g/dm}^3$),

c_t , - koncentracija jona metala u rastvoru nakon definisanog vremena ($\mu\text{g/dm}^3$),

m - masa adsorbenta (g) i

V - zapremina rastvora adsorbata (dm^3).

Efikasnost adsorpcije jona teških metala (%), je izračunavana je na osnovu jednačine (13):

$$\text{Efikasnost adsorpcije} = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100 (\%) \quad (13)$$

gde je:

c_e - ravnotežna koncentracija ($\mu\text{g/dm}^3$).

3.4.1. Adsorpcija na nemodifikovanim i hemijski modifikovanim uzorcima prediva P i P/PES

Paralelno sa ispitivanjem adsorpcionih karakteristika nemodifikovanih i hemijski modifikovanih prediva P i P/PES, ispitan je i međusobni uticaj jona metala na adsorpciju iz binarnih rastvora, kao i iz rastvora koji sadrži sva četiri ispitivana metala. Adsorpcija jona metala na uzorcima P i P/PES vršena je potapanjem 0,02 g uzorka pređe u 20 cm^3 rastvora adsorbata, koncentracije $250 \mu\text{g/dm}^3$ po jonu, bilo da se radi o rastvoru pojedinačnih jona ili smeše jona.

Kako otpadne vode uglavnom sadrže smešu različitih metala, posebna pažnja je posvećena određivanju adsorpcionih kapaciteta P i P/PES prediva tokom kompetitivne adsorpcije. Za potrebe ovog eksperimenta, po 0,02 g uzorka je potopljeno u 20 cm^3 rastvora smeše metala, različitih koncentracija ($100, 250, 375, 500, 625, 750, 875$ i $1000 \mu\text{g/dm}^3$).

U cilju ispitivanja brzine adsorpcionih procesa, na adsorpcione podatke, dobijene praćenjem zavisnosti adsorpcionih kapaciteta od vremena adsorpcije, primenjeni su kinetički nelinearni modeli pseudo-prvog (Lagergren, 1898) i pseudo-drugog (Ho, Y.S., McKay, 1999) reda i prikazani u jednačinama (2) i (3), redom.

Lengmirova (Langmuir, 1918) i Frojndlihoa (Freundlich, 1906) izoterma su korišćene za modelovanje ravnotežnog adsorpcionog procesa u sistemu joni teških metala-adsorbent, kao i za određivanje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta nemodifikovanih i modifikovanih prediva P i P/PES. Lengmirova i Frojndlihoa izoterma u nelinearnom obliku prikazane su redom jednačinama (5) i (6).

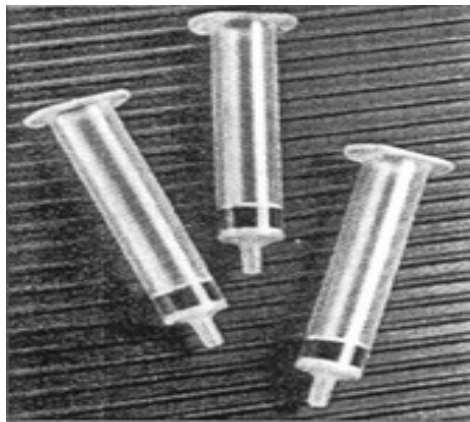
3.4.2. Adsorpcija na termički modifikovanim predivima P i P/PES

Adsorpcije jona olova i kadmijuma na uzorcima Ph; P/PESh; Pc; P/PESc; Ph,ac; P/PESh,ac; Pc,ac i P/PESc,ac, vršena je potapanjem 1 g uzorka pređe u 1 dm³ rastvora adsorbata, početnih koncentracija od 20 mg/dm³. Koncentracije olova i kadmijuma u uzorcima su određivane pomoću atomske adsorpcione spektroskopije (AAS), u određenim vremenskim intervalima (5, 10, 15, 30, 60, 120 i 180 min). Eksperimentalni podaci su analizirani primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Za konstruisanje adsorpcionih izoterma korišćeni su adsorpcioni podaci dobijeni pri različitim početnim koncentracijama jona olova (5, 15, 25, 35, 50, 75 i 100 mg/dm³) i jona kadmijuma (5, 7,5, 10 i 15 mg/dm³) za sve termički modifikovane uzorke. Lengmirova i Frojndlihoa izoterma, korišćene su za modelovanje ravnotežnog adsorpcionog procesa, kao i za određivanje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta Ph; P/PESh; Pc; P/PESc; Ph,ac; P/PESh,ac; Pc,ac i P/PESc,ac.

3.5. Desorpcioni eksperimenti i ponovna upotreba adsorbenata

Kako bi se procenila mogućnost ponovne upotrebe otpadnih prediva, uzorci P, P₁₀, P₁₈, P/PES, P/PES₁₀ i P/PES₁₈ su nakon adsorpcije jona metala Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V), podvrgnuti procesu desorpcije. Tako zasićen adsorbent je mešan sa 10 cm³ 2% HNO₃ (desorpcioni reagens) u periodu od 2,5 h i 24 h. Nakon desorpcije, u drugom ciklusu adsorpcije korišćeni su isti uzorci. Adsorpcija jona olova, kadmijuma, hroma i arsena, iz pojedinačnih rastvora koncentracije 250 µg/dm³ izvršena je na uzorcima od 0,02 g. Nakon svakog adsorpciono/desorpcionog ciklusa filtrati su odvajani i analizirani na ICP-MS-u, a adsorbenti ispirani destilovanom vodom, sušeni na 60 °C u toku 24 h i tako korišćeni za sledeći ciklus.

Mogućnost ponovne upotrebe hidrotermalno karbonizovanog i naknadno aktiviranog otpadnog prediva Ph,ac, za uklanjanje jona Pb, ispitana je u protočnom sistemu. Materijal (0,03 g) je smešten je između dve polietilenske frite u kertridž (Slika 28).



Slika 28. Prikaz kertridža sa polietilenskim fritama i ugljeničnim materijalom

Pod dejstvom vakuuma, pojedinačni rastvor jona Pb(II) (10 cm^3 rastvora, koncentracije 5 mg/dm^3 po jonu) propušan je kroz kertridž protokom od $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Nakon ciklusa adsorpcije, desorpcija jona metala vršena je propuštanjem 5 cm^3 2 % rastvora HNO_3 kroz kertridž. Koncentracija jona u eluentima (dobijenim tokom adsorpcije, odnosno desorpcije) određivana je atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS). Postupak adsorpcije/desorpcije u protočnom sistemu je vršen u tri ciklusa.

Efikasnost desorpcije (%) je dobijena iz jednačina (14) i (15):

$$\text{Efikasnost desorpcije} = \frac{q_d}{q_a} \cdot 100 (\%) \quad (14)$$

$$q_d = C_i V / m (\mu\text{g/g}) \quad (15)$$

gde je:

q_a – količina adsorbovanih jona u ravnoteži ($\mu\text{g/g}$),

q_d – količina desorbovanih jona u ravnoteži ($\mu\text{g/g}$),

m – masa adsorbenta (g),

C_i – koncentracija jona metala u desorpcionom rastvoru ($\mu\text{g/dm}^3$) i

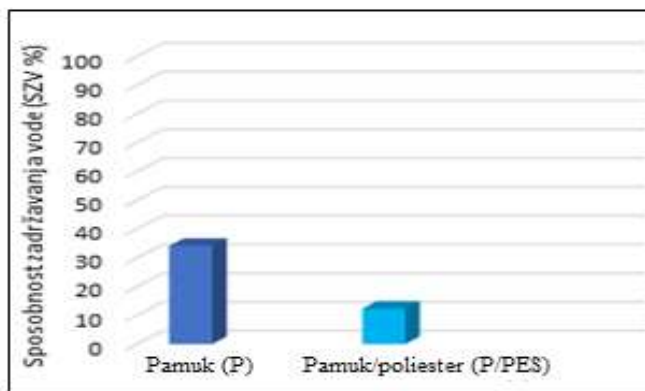
V – zapremina desorpcionog rastvora (dm^3).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija adsorbenata P i P/PES

4.1.1. Rezultati sposobnosti zadržavanja vode otpadnih prediva P i P/PES

S obzirom da su vlakna pamuka hidrofilna i da ispoljavaju veliki afinitet prema vodi (Wohlert et al., 2021), kao značajno adsorpciono svojstvo prediva P i P/PES, određena je sposobnost zadržavanja vode (*SZV*) (Slika 29.).



Slika 29. Vrednosti sposobnosti zadržavanja vode za uzorke P i P/PES

Za razliku od pamuka, poliestarska vlakna su hidrofobna, jer ne sadrže slobodne aktivne grupe npr. hidroksilne, a pored toga imaju i izraženu kristalnu strukturu. Vlakna pamuka u interakciji sa vodom formiraju vodonične veze između hidroksilnih grupa (celuloze i neceluloznih komponenti) i molekula vode. Nakon dospevanja molekula vode u unutrašnjost i međufibrilne prostore, sekundarne veze između makromolekula celuloze se prekidaju i celulozni lanci se razmiču, nakon čega dolazi do adsorpcije molekula vode u vlaknima i njihovog bubrenja (Ivanovska et al., 2019). Molekuli vode ne mogu da prodru u kristalna područja vlakna pamuka, što znači da se adsorpcija molekula vode dešava u amorfnim područjima. Vlakna pamuka upijaju veću količinu vode od one koju mogu da zadrže u svojoj strukturi. Nakon centrifugiranja određuje se sposobnost zadržavanja vode (*SZV*), koja predstavlja ukupnu količinu zadržane vode unutar amorfnih oblasti celuloze, u svim neceluloznim komponentama, pukotinama i šupljinama ili na površinama vlakana (T. Nikolić et al., 2011).

Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata, utvrđena je vrednost sposobnosti zadržavanja vode (jednačina 7), koja kod pamuka (P) iznosi 34,14%, dok kod mešavine (P/PES) ima vrednost 12,32%. Niža vrednost *SZV* (%) za otpadno predivo P/PES se može pripisati glatkoj površini poliestarske komponente u mešavini i prisustvu kristalnih područja karakterističnih za poliestar u koje ne mogu da prodru molekuli vode.

4.1.2. Rezultati indeksa kristalnosti P i P/PES izraženi preko vrednosti sorpcije joda

Za određivanje adsorpcionih svojstava otpadnih prediva P i P/PES, proučavana je sorpcija joda (*ISV*) (jednačina 8), kao mera pristupačnosti amorfnih područja prediva rastvorima. Kroz vrednost sorpcije joda mogu se proceniti razlike u strukturi prediva P i P/PES, prevashodno u sadržaju amorfnih i kristalnih

područja. Inverzna vrednost sorpcije joda proporcionalna je udelu kristalnih oblasti u strukturi vlakana i izražava se kao indeks kristalnosti (X_k) (jednačina 9).

Mehanizam sorpcije joda u amorfne oblasti je zasnovan na elektrostatičkom privlačenju između pozitivno naelektrisanog vodonikovog atoma hidroksilne grupe celuloze i negativno naelektrisanog trijodid jona (molekul joda + anjon joda). U slučaju adsorpcije joda zastupljena je monoslojna adsorpcija, za razliku od sorpcije vode gde je zastupljena višeslojna adsorpcija (Šauperl et al., 2009). Jod u postupku adsorpcije ne ispunjava u potpunosti slobodnu zapreminu šupljina u vlaknima kao što je slučaj sa vodom, već površinu unutrašnjih oblasti vlakana (T. J. Nikolić, 2011). Vrednosti sorpcije joda (ISV) i indeksa kristalnosti (X_k) otpadnih prediva pamuk i pamuk/poliestar prikazane su u Tabeli 7.

Tabela 7. Vrednosti sorpcije joda (ISV) i indeksa kristalnosti (X_k) uzoraka P i P/PES

Uzorak	ISV (mgI ₂ /g)	X_k (%)
P	90,51	78,03
P/PES	69,86	83,04

Za prediva P i P/PES vrednosti sorpcije joda (ISV) su 90,51 i 69,86 mgI₂/g, redom, što ukazuje na različite pristupačnosti amorfne područja uzoraka prediva za sorpciju joda. Uzorak pamuka ima veću vrednost sorpcije joda, što je posledica prisustva samo pamučne komponente (100% pamuk), veće amorfности u odnosu na uzorak P/PES, koji u svom sastavu sadrži i komponentu poliestra (50% PES), koja zbog svoje kristalnosti umanjuje amorfnu pristupačnost, a time i vrednost sorpcije joda. Uzorak prediva P/PES ima veću vrednost indeksa kristalnosti (83,04%), u odnosu na uzorak prediva P (78,03%), što je u skladu sa prisustvom, i kristalnom strukturom poliesterske komponente u uzorku P/PES.

Dobijena vrednost $X_k = 78,03\%$ za otpadno predivo pamuk je približna rezultatima saopštenim od strane Martínez-Sanz i saradnika (Martínez-Sanz et al., 2017), koji su metodom rendgenske difrakcije (XRD), za tri vrste pamuka *Gossypium hirsutum*, *G. barbadense* i *G. arboreum*, procenili vrednosti indeksa kristalnosti $X_k = 85\% - 87\%$.

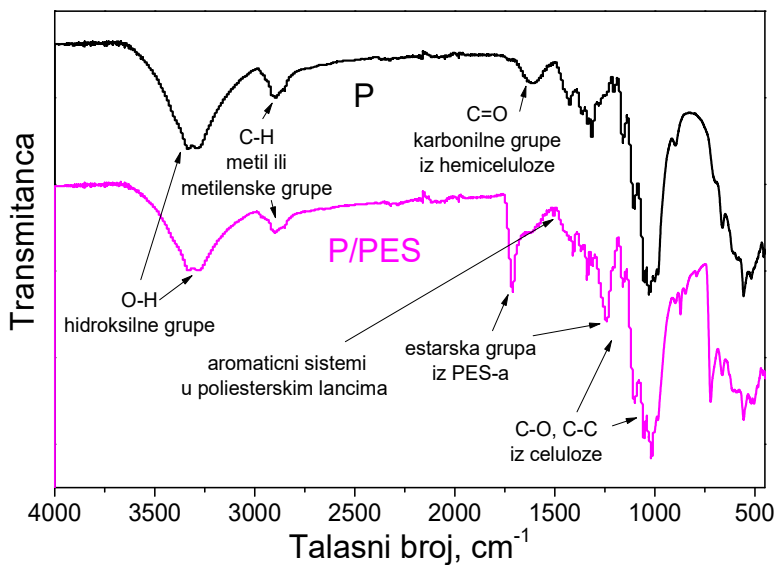
4.1.3. Rezultati FTIR analize otpadnih prediva P i P/PES

U cilju određivanja prisustva i sastava funkcionalnih grupa na aktivnim površinama prediva P i P/PES, korišćena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR). FTIR spektri za većinu celuloznih materijala se mogu podeliti na dve oblasti:

- prva u opsegu talasnih brojeva 4000-2600 cm⁻¹, koja se pripisuje -OH i -CH vibracijama istezanja (intramolekulske i intermolekulske -OH vibracije istezanja, simetrične i asimetrične metil i metilenske grupe);
- druga tzv. "Fingerprint" (oblast otiska prsta), koja se pripisuje istezanju različitih funkcionalnih grupa u opsegu od 1800-800 cm⁻¹ (vibracije C=O istezanja karbonilne ili karboksilne grupe, vibracije savijanja/uvijanja -OH veza (karakterističnih za celulozu), C-O i C-C vibracije istezanja povezanih sa karboksilnim grupama) (Lopičić, 2017).

U FTIR spektru otpadnog prediva pamuka (Slika 30.) mogu se uočiti sledeći karakteristični pikovi (Tabela 8.): na 3335 cm⁻¹ koji odgovara istezanju -OH grupa vezanih intramolekulskim vodoničnim vezama; na 3296 cm⁻¹ može se pripisati istezanju OH grupa vezanih intermolekulskim vodoničnim vezama u celulozi (Abidi et al., 2014); pik na 2920 cm⁻¹ odgovara asimetričnim vibracijama C-H veze u metil i metilenskim grupama celuloze; pik na 2885 cm⁻¹ odgovara simetričnim vibracijama C-H veze u

metil i metilenskim grupama (L. Zhang et al., 2021); pik na 1630 cm^{-1} posledica je $\text{C}=\text{O}$ vibracija istezanja karbonilnih grupa u hemicelulozi (H. Zhang et al., 2015); pik na 1162 cm^{-1} ukazuje na asimetrično istezanje mosta $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ grupa u celulozi; pik na 1110 cm^{-1} predstavlja asimetrično istezanje prstena celuloze (Kavkler & Demšar, 2012).



Slika 30. FTIR spektri prediva pamuka i pamuk/poliestera

FTIR spektar mešavine vlakana P/PES sadrži kombinaciju vibracija i karakterističnih pikova otpadnog pamuka i poliestra (Slika 30.). FTIR spektar poliestarske komponente, kao pojedinačne, specifičan je zbog osetljivosti na stepen kristalnosti (adsorpcione trake su podeljene na amorfne i kristalne) i orijentaciju lanaca prilikom deformacije usled prisustva rotacionih izomera estarskih i glikolnih jedinica (konformacije cis i trans). Sve navedeno dovodi do poteškoća u određivanju traka i njihovom različitom tumačenju. Kao što se može videti u Tabeli 8. za otpadno predivo P/PES, pored zajedničkih karakterističnih pikova sa pamukom, javljaju se i karakteristični pikovi za poliestarsku komponentu: na 1710 cm^{-1} koji odgovara istezanju $\text{C}=\text{O}$ iz estarske grupe poliestra (Atakan et al., 2019); na 1505 cm^{-1} se javlja pik karakterističan za aromatične segmente u poliestru (Younis, 2016); na 1240 cm^{-1} je pik koji se pripisuje istezanju estarske grupe iz $\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ poliestra (Z. Chen et al., 2012); na 870 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja $\text{C}-\text{H}$ veza iz etilen glikola u ravni (Mađerić, 2016) i pik na 720 cm^{-1} odnosi se na savijanja $\text{C}-\text{H}$ veza van ravni ili savijanje $\text{C}-\text{C}$ veze benzenovog prstena u ravni (Z. Chen et al., 2012).

Za određivanje stepena površinske kristalnosti (C_i) u uzorcima prediva P i P/PES korišćena je FTIR spektroskopija kao brža i jednostavnija tehnika u poređenju sa metodom rendgenske difrakcije (XRD), koja je destruktivnija i dugotrajnija (French & Santiago Cintrón, 2013). Stepenn površinske kristalnosti se računa iz odnosa intenziteta karakterističnih FTIR traka (De Farias et al., 2017). Tako je za predivo pamuk, stepenn površinske kristalnosti određen iz intenziteta traka na 1368 cm^{-1} i 2885 cm^{-1} (I_{1368}/I_{2885}), koje se pripisuju savijanju $\text{C}-\text{H}$ u ravni i simetričnom istezanju $\text{C}-\text{H}$ u celulozi i hemicelulozi (L. Zhang et al., 2021, Dai & Fan, 2011). Stepenn površinske kristalnosti je za poliestarsku komponentu određen iz odnosa intenziteta traka na 1120 cm^{-1} i 1100 cm^{-1} (I_{1120}/I_{1100}), koje odgovaraju $\text{O}-\text{CH}_2$ istezanju iz kristalne i $\text{C}-\text{O}$ istezanju iz amorfne poliestarske strukture (Donelli et al., 2010). Rezultati površinske kristalnosti (C_i) za prediva pamuk i pamuk/poliestar su prikazani u Tabeli 9.

Tabela 8. FTIR spektri za prediva pamuk i pamuk/poliestar

Talasni broj (cm ⁻¹)		Vrsta vibracije/poreklo	Referenca
Pamuk	Pamuk/poliestar		
3335	3335	Vibracije istezanja -OH grupa celuloze (intramolekularna vodonična veza C(3)OH···O(5) C(6)O···(O)H)	(Abidi et al., 2014)
3296	3296	Vibracije istezanja -OH grupa celuloze (intermolekularna vodonična veza C(3)O···C(6)O)	(Abidi et al., 2014)
2920	2920	Asimetrične vibracije istezanja C-H veze u metil i metilenskim grupama celuloze	(L. Zhang et al., 2021)
2850	2850	Simetrične vibracije C-H veze u metil i metilenskim grupama celuloze	(L. Zhang et al., 2021)
	1710	Vibracije istezanja C=O iz estarske grupe poliestera (prisustvo estarske grupe)	(Atakan et al., 2019)
1630	1630	Vibracije istezanja C = O karbonilnih grupa hemiceluloze	(H. Zhang et al., 2015)
	1505	Skeletne vibracije aromatičnih sistema u poliestarskim lancima	(Younis, 2016)
	1240	Istezanje estarske grupe C-O-C=O	(Z. Chen et al., 2012)
1162	1162	Antisimetrično vibraciono istezanje mosta C(1)-O-C(4) celuloze	(Abidi et al., 2008)
1110	1110	Antisimetrično istezanje prstena glukoze u ravni	(Kavkler & Demšar, 2012)
	870	Vibracije savijanje C-H veze iz etilen glikola u poliustru	(Mađerić, 2016)
	720	Vibracije savijanja C-H veza van ravni ili savijanje C-C veza benzenovog prstena u ravni poliembra	(Z. Chen et al., 2012)

Tabela 9. Stepen površinske kristalnosti (Ci) za prediva pamuk i pamuk/poliestar

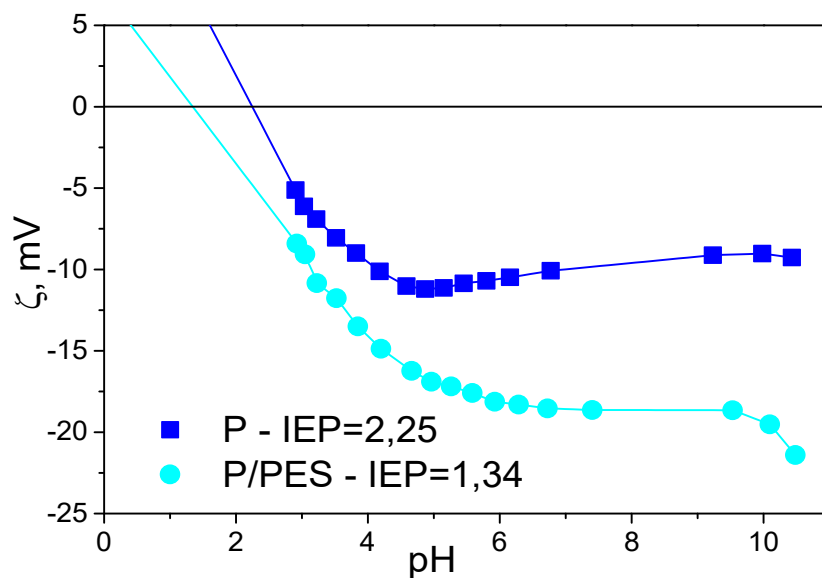
Uzorak	Stepen površinske kristalnosti (Ci)	
	Komponenta pamuka	Komponenta poliembra
Pamuk	0,975	-
Pamuk/poliestar	0,982	1,04

Predivo P/PES ima veće vrednosti stepena površinske kristalnosti (C_i) što je u saglasnosti sa vrednostima indeksa kristalnosti, X_k , i takođe je posledica prisustva visoko kristalne poliembarske komponente u strukturi uzorka.

4.1.4. Elektrokinetička svojstva (IEP-izoelektrična tačka, ζ -zeta potencijal) otpadnih prediva P i P/PES

Poznavanje površinskog naelektrisanja otpadnih prediva P i P/PES daje korisnu informaciju za njihovo korišćenje kao adsorbenata teških metala. Hemija površine prediva je veoma komplikovana i zavisi od kiselog ili baznog ponašanja u vodenim rastvorima. Znak naelektrisanja površine zavisi od pH rastvora, pa tako aktivni centri na površini mogu biti protonovani (pozitivno naelektrisani, protoni) ili deprotonovani (negativno naelektrisani, hidroksilni joni). Elektrokinetička svojstva prediva su određena izoelektričnom tačkom (IEP), koja predstavlja pH vrednost pri kojoj je zeta potencijal (ζ) jednak nuli (Tarbuk et al., 2014). Izoelektrična tačka (IEP) je ona pH vrednost na kojoj su određeni molekuli ili površine naelektrisani neutralno, odnosno nisu naelektrisani ili im je podjednako pozitivno i negativno naelektrisanje. Pamučna vlakna, kao i većina tekstilnih vlakana, kada se potope u vodu (pH 6,5-7,0) pokazuju negativnu vrednost zeta potencijala (-10 mV do -60 mV) i negativno površinsko naelektrisanje usled disocijacija površinskih funkcionalnih grupa (Grancarić et al., 2013).

Na Slici 31. prikazana je zavisnost zeta potencijala od pH vrednosti za prediva P i P/PES. Uzorak pamučnog prediva je negativno naelektrisan ($\zeta = -9,08$ mV pri pH 10), zbog prisustva karboksilnih i hidroksilnih grupa koje mogu da se podvrgnu disocijaciji u širokom pH opsegu. Pamučna vlakna sadrže kisele površinske grupe, porozna su, hidrofilna i bubre u vodi (Luxbacher et al., 2016).



Slika 31. Zeta potencijal (ζ) u funkciji pH za prediva P i P/PES

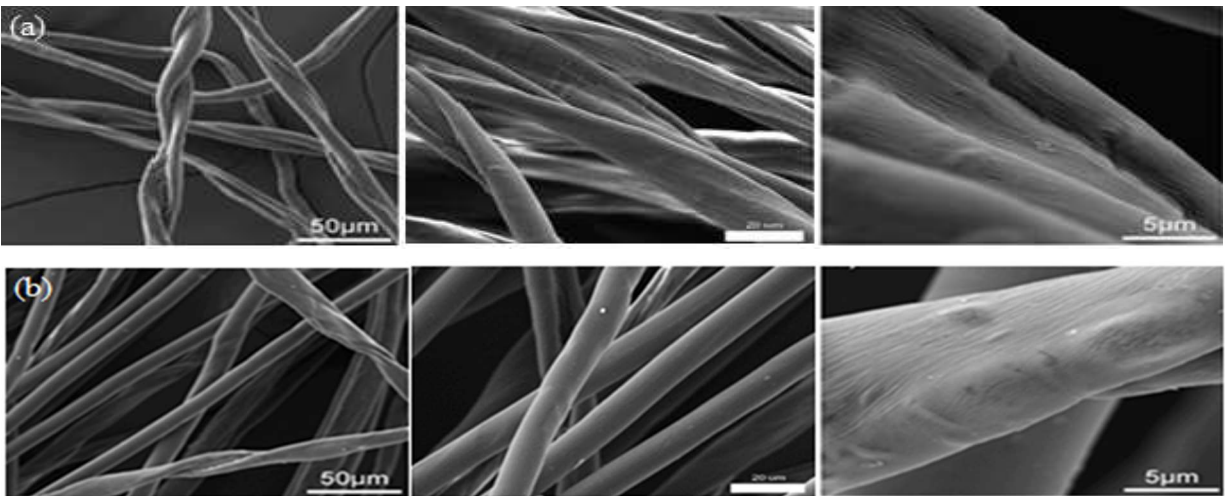
Kod uzorka mešavine prediva pamuk/poliestar, poliestarska komponenta je neporozna, hidrofobna i nema značajne funkcionalne grupe na površini. Sve ove razlike se odražavaju na vrednost zeta potencijala. Vlakna dobijena iz sintetičkih polimera obično pokazuju visoke negativne vrednosti zeta potencijala, usled nakupljanja hidroksidnih (OH^-) i hidronijum jona (H_3O^+) u sistemu vlakno-voda (Zimmermann et al., 2010). Što su vlakna hidrofobnija (niže vrednosti IEP), bubrenje unutrašnje površine je manje, što uzrokuje manju adsorpciju (S. Roy et al., 2016). Za uzorak P/PES dobijeni zeta potencijal je bio još negativniji (-19,36 mV pri pH 10) u odnosu na uzorak P. Površina poliestarske komponente na višim vrednostima pH postaje negativnija usled jonizacije karboksilnih grupa (prisutnih na krajevima poliestarskog lanca) u karboksilatne jone COO^- (Druet et al., 2015). Pored toga na negativniju vrednost

zeta potencijala utiče i prisustvo estarskih grupa i π elektrona aromatičnog prstena u poliestarskoj komponenti uzorka P/PES.

Dobijene vrednost izoelektrične tačke (IEP=2,25 za uzorak P i IEP=1,34 za uzorak P/PES), ukazuju da su u vodenom rastvoru pri pH vrednosti iznad 2,25, površine ispitivanih uzoraka negativne i sposobne da privlače jone metala.

4.1.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija otpadnih prediva P i P/PES

Struktura i morfologija površine otpadnog prediva P i P/PES prikazane su sa različitim uvećanjima na Slici 32.



Slika 32. SEM fotografije otpadnog prediva (a) pamuk i (b) pamuk/poliestar

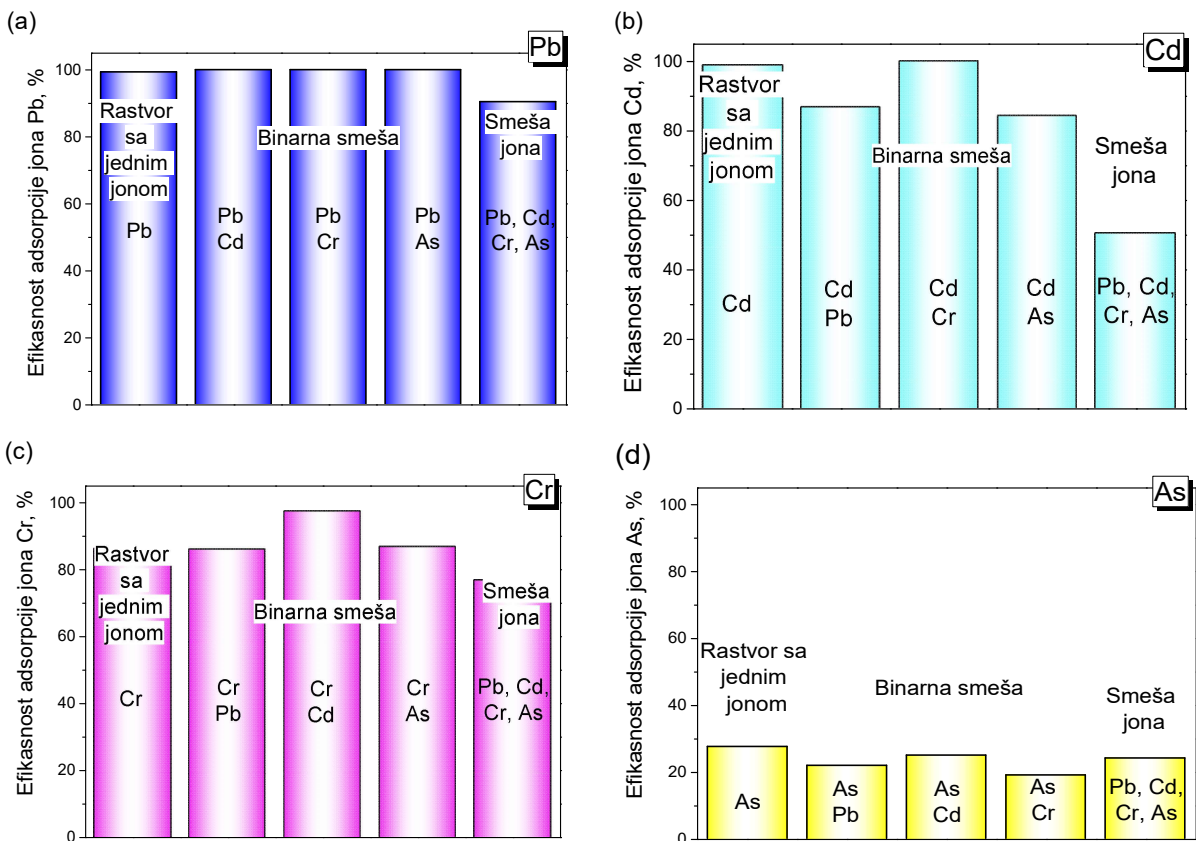
Strukturu otpadnog prediva P (Slika 32(a)) čine spiralno uvijena pamučna vlakna koja imaju hrapavu površinu sa uzdužnim pukotinama. Na Slici 32(b) je prikazano otpadno predivo P/PES, koje u svom sastavu sadrži pored pamučne komponente i poliestarsku komponentu. Nasuprot uvijenoj, hrapavoj i izbrazdanoj pamučnoj komponenti, poliestarska komponenta se odlikuje cilindričnom strukturom sa, ravnom i glatkom površinom.

4.2. Adsorpcija jona metala na otpadnim predivima P i P/PES

4.2.1. Efikasnosti adsorpcije jona teških metala na adsorbentima P i P/PES

Za utvrđivanje efikasnosti adsorpcije jona teških metala na otpadnom predivu pamuk, kao i kompeticije i međusobnih uticaja jona u rastvoru, izvedeni su adsorpcioni eksperimenti iz vodenih rastvora koji su sadržali: pojedinačni jon ispitivanih teških metala, binarne smeše jona i smeše svih jona (četvorjonske smeše). Za praktičnu primenu adsorpcije u sanaciji složenih industrijskih otpadnih voda, od bitnog značaja je sagledavanje konkurencije između jona za aktivna mesta na površini adsorbenta. Na Slici 33. je prikazana efikasnost adsorpcije (%) iz različitih rastvora jona teških metala na otpadnom predivu pamuka.

Najveća efikasnost adsorpcije je uočena kod jona olova za sve primenjene rastvore (rastvor jednog jona, binarne i četvorjonske smeše) (Slika 33 (a)).



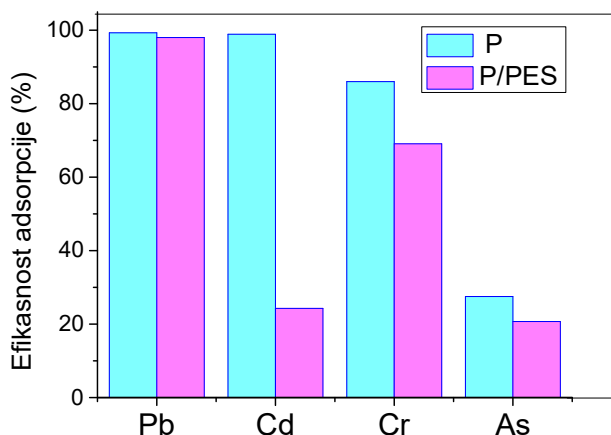
Slika 33. Efikasnost adsorpcije jona (a) olova, (b) kadmijuma, (c) hroma i (d) arsena iz rastvora pojedinačnih jona, binarne i četverojonske smeše na otpadnom predivu pamuka (0,02 g prediva P, sobna temperatura, početna koncentracija 250 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6)

Za razliku od jona olova, za koje su vrednosti efikasnosti adsorpcije preko 90%, joni arsena su pokazali najmanje vrednosti, ispod 30%, u svim kombinacijama rastvora jona (Slika 33 (d)). Ovako niske vrednosti efikasnosti adsorpcije jona arsena tj. najmanji afinitet prema površini otpadnog prediva pamuka, očigledno je posledica odbijanja nastalog između negativno naelektrisane površine pamučnog prediva i negativnih jona arsena (H_2AsO_4^-). Kada se posmatraju rastvori sa jednim jonom, afiniteti pojedinačnih jona prema pamučnom predivu mogu se svrstati u nizu $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(III)} > \text{As(V)}$.

Kod rastvora binarne smeše jona, efikasnost adsorpcije jona Pb(II) i Cr(III) je približno ista ili veća u poređenju sa rastvorima pojedinačnih jona (Slika 33 (a) i (c)). Ovi rezultati ukazuju da prisustvo ostalih vrsta jona u rastvoru ne utiče na uklanjanje jona Pb(II) i Cr(III) . Kada posmatramo uklanjanje jona Pb(II) iz binarne smeše jona, može se zaključiti da prisustvo ostalih jona neznatno povećava njegovu efikasnost uklanjanja. Takođe, u binarnoj smeši jona, prisustvo jona Cd(II) povoljno utiče na uklanjanje jona Cr(III) i obrnuto, na šta ukazuju dobijene veće vrednosti efikasnosti adsorpcije u odnosu na jednokomponentene rastvore. Kod adsorpcije iz binarne smeše karakteristično je odsustvo konkurencije, što sugerise da se joni vezuju na različitim aktivnim mestima ili su adsorbovani različitim mehanizmima.

Vrednosti efikasnosti adsorpcije svih jona iz četverojonske smeše su niže u odnosu na rastvore pojedinačnih jona i binarne smeše, što se i moglo očekivati usled smanjenog broja aktivnih mesta na adsorbentu (Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015), postojanja veće količine jonskih vrsta u rastvoru, uzajamnih interakcija između jona i kompeticije jona u četverojonskoj smeši.

Na osnovu uporednog pregleda, uzorci otpadnog prediva P su pokazali veće efikasnosti adsorpcije za sve jone metala u odnosu na uzorke P/PES (Slika 34.).

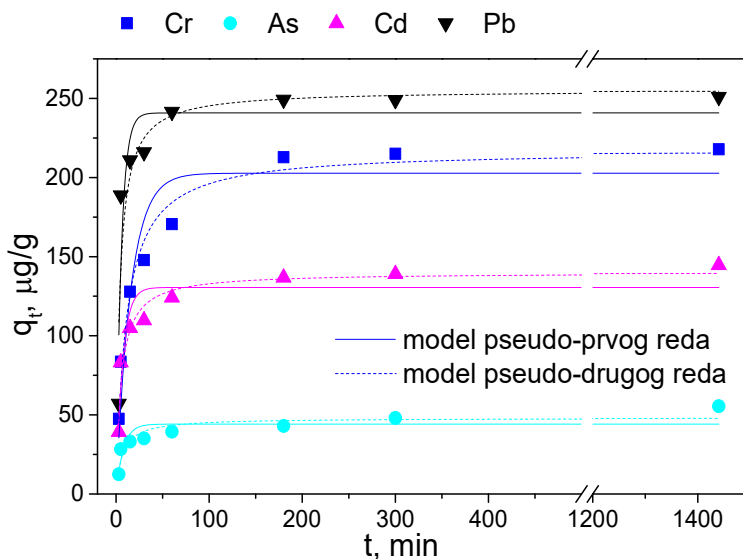


Slika 34. Uporedni pregled efikasnosti adsorpcija svih jona metala na otpadnim predivima P i P/PES

Takođe, obe vrste prediva su pokazale najveću efikasnost uklanjanja za jone olova, a najnižu za jone arsena. Afiniteti pojedinačnih jona prema otpadnom predivu P/PES mogu se svrstati u sledećem nizu $Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V)$.

4.2.2. Kinetika adsorpcije jona teških metala na adsorbentima P i P/PES

Kinetika adsorpcije pojedinačnih jona $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Cr(III)$ i $As(V)$ iz vodenih rastvora, na otpadnom predivu P, izražena kao kapacitet adsorpcije (q_t) u funkciji vremena kontakta (t), prikazana je na Slici 35.



Slika 35. Kinetika adsorpcije jona metala na otpadnom predivu pamuka - eksperimentalni podaci nelinearno fitovani prema kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (0,02 g P, sobna temperatura, rastvor pojedinačnih jona, početna koncentracija $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6)

U cilju boljeg razumevanja i praćenja kinetike adsorpcije, odnosno određivanja mehanizma adsorpcije i koraka koji određuje brzinu procesa, eksperimentalni podaci su analizirani reakcionim kinetičkim adsorpcionim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i difuzionim modelom koji opisuje unutarčestičnu difuziju (Weber-Morrisov model). Model pseudo prvog-reda je korišćen za praćenje kinetike adsorpcije koja se odvija difuzijom kroz granični sloj, dok se model pseudo-drugog reda koristi za praćenje kinetike adsorpcije koja se odvija površinskom hemisorpcijom.

Adsorpcija jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) iz pojedinačnih rastvora, na otpadnom pamučnom predivu je na početku brz proces, jer je u prvih 15 min adsorpcije postignuto oko 60-85% ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta. Najviši ravnotežni adsorpcioni kapacitet je postignut za katjon Pb(II), zatim slede katjoni Cr(III) i Cd(II), dok je kod adsorpcije negativno naelektrisanog jona As(V) dobijena najniža vrednost ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta.

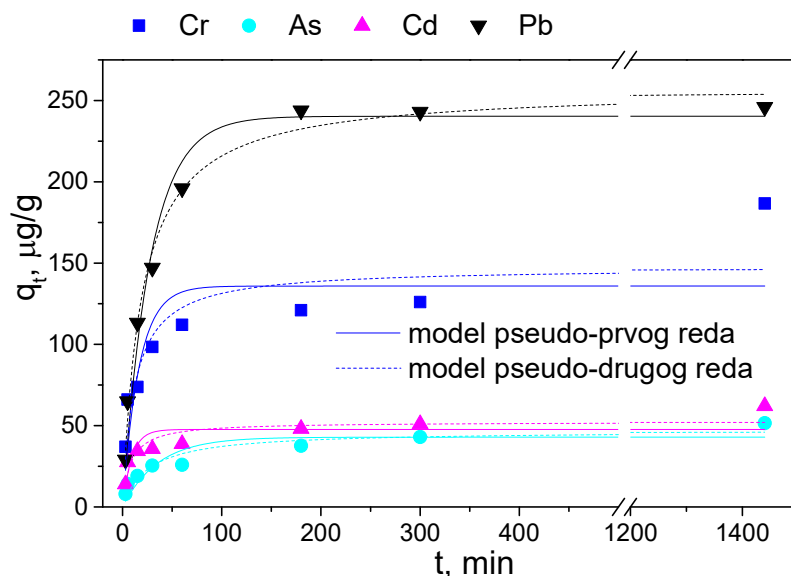
Vrednosti kinetičkih parametara, dobijenih primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i eksperimentalno dobijeni adsorpcioni ravnotežni kapaciteti, prikazani su u Tabeli 10.

Tabela 10. Kinetički parametri za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na predivu P

Jon metala	Parametri pseudo-prvog reda			Parametri pseudo-drugog reda			$q_{e, exp}$ (μg/g)
	R^2	k_1 (1/min)	$q_{e, mod}$ (μg/g)	R^2	$k_2 \times 10^2$ (g/(μg min))	$q_{e, mod}$ (μg/g)	
Pb(II)	0,80378	0,180	240,80	0,79749	0,097	255,20	251,10
Cd(II)	0,84891	0,144	130,50	0,93364	0,135	139,90	144,60
Cr(III)	0,88433	0,064	202,70	0,97371	0,043	217,10	217,80
As(V)	0,69595	0,130	44,20	0,83521	0,327	48,00	55,50

Poređenjem vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta izračunatih modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda ($q_{e, mod}$) i eksperimentalno dobijenih ($q_{e, exp}$) koeficijenata korelacije R^2 za oba modela, kao i konstanti brzina adsorpcije (k_1 i k_2), dobija se uvid u kinetiku adsorpcije jona metala na pamuku. Vrednosti koeficijenta korelacije (R^2) pokazuju da je adsorpcija jona Cd(II), Cr(III) i As(V) na pamuku u saglasnosti sa modelom pseudo-drugog reda, jer su dobijene veće vrednosti R^2 u odnosu na model pseudo-prvog reda. Adsorpcija jona Pb(II) na otpadnom predivu pamuka može se dobro opisati sa oba modela, na šta ukazuju približne vrednosti R^2 (0,80378 za pseudo-prvi i 0,79749 za pseudo-drugi red). Međutim, bolje slaganje vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta dobijenih eksperimentalno i primenom modela pseudo-drugog reda, potvrđuje da je da je adsorpcija svih jona na predivu pamuka u saglasnosti sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, što ukazuje da se vezivanje čestica adsorbata za površinu čvrstog adsorbenta dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza. Vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta $q_{e, mod}$ su bile u sledećem nizu Pb (255,20 μg/g) > Cr (217,10 μg/g) > Cd (139,90 μg/g) > As (48,00 μg/g).

Kinetika adsorpcije jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) iz pojedinačnih rastvora, na otpadnom predivu pamuk/poliestar prikazana je na Slici 36. U poređenju sa predivom pamuka, adsorpcija jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na P/PES je sporiji proces, jer je u prvih 15 min postignuto oko 37-55% ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta. Najviša vrednost ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta postignuta je za katjon Pb(II), zatim sledi katjon Cr(III), dok su kod adsorpcije katjona Cd(II) i negativno naelektrisanog jona As(V) dobijene najniže, približno iste vrednosti.



Slika 36. Kinetika adsorpcije jona metala na otpadnom predivu pamuk/poliestar - eksperimentalni podaci nelinearno fitovani prema kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (0,02 g P/PES, sobna temperatura, rastvor pojedinačnih jona, početna koncentracija 250 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6)

Kinetički parametri za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na predivu pamuk/poliestar prikazani su u Tabeli 11. Vrednosti koeficijenta korelacije (R^2), kao mere slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sa matematičkim modelima, pokazuju da je adsorpcija svih jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na pamuk/poliestru u saglasnosti sa modelom pseudo-drugog reda. Adsorpcija jona Pb(II) na otpadnom P/PES može se dobro opisati i modelom pseudo-prvog reda ($R^2=0,97048$).

Vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta ($q_{e,mod}$), saglasno kinetičkom modelu pseudo-drugog reda za ispitivane jone imaju sledeći redosled: Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V). Ovakvo slaganje sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda ukazuje da su koncentracije i adsorbenta P/PES i adsorbata uključene u korak ograničavanja ukupne brzine adsorpcionog procesa tj. pretpostavlja da se vezivanje čestica adsorbata za površinu čvrstog adsorbenta dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza.

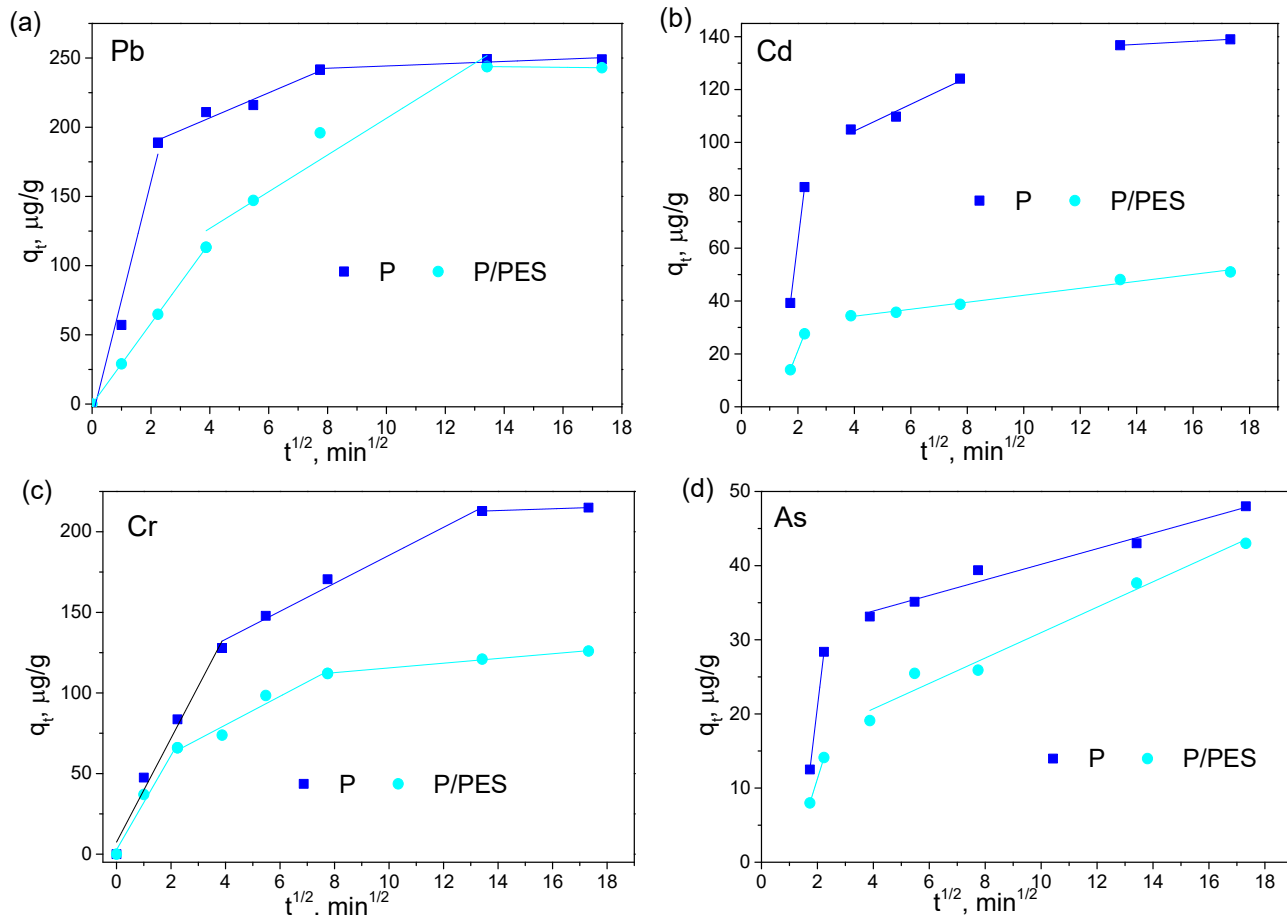
Tabela 11. Kinetički parametri za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na predivu P/PES

Jon metala	Parametri pseudo-prvog reda			Parametri pseudo-drugog reda			$q_{e,exp}$ ($\mu\text{g}/\text{g}$)
	R^2	k_1 (1/min)	$q_{e,mod}$ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	R^2	$k_2 \times 10^2$ ($\text{g}/(\mu\text{g min})$)	$q_{e,mod}$ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	
Pb(II)	0,97048	0,036	240,30	0,98950	0,020	257,20	246,00
Cd(II)	0,64297	0,109	47,70	0,81359	0,242	52,30	62,10
Cr(III)	0,61965	0,060	135,90	0,76067	0,056	147,20	186,70
As(V)	0,77970	0,028	42,90	0,89195	0,083	46,80	51,50

Imajući u vidu da se modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda ne mogu objasniti mehanizmi difuzije na proces adsorpcije jona, eksperimentalni podaci su analizirani i modelom unutarčestične difuzije (Weber-Morrisov model) (jednačina 4). Model unutarčestične difuzije pretpostavlja da je interakcija

između jona metala i aktivnih centara na adsorpcionoj površini brza, trenutna u odnosu na stupanj difuzije (Pholosi et al., 2020). Kako su procesi difuzije kroz granični sloj (film) i/ili pore sorbenta, spori, oni najčešće određuju ukupnu brzinu reakcije, odnosno kontrolišu proces adsorpcije (Omidvar Borna et al., 2016) i odvijaju se jedan za drugim. Unutarčestična difuzija će kontrolisati proces adsorpcije kada se proces odvija velikim brzinama mešanja/protoka, kod velikih čestica adsorbenta, visokih koncentracija adsorbata i niskih afiniteta između adsorbata i adsorbenta (Vadivelan & Vasanth Kumar, 2005). Odnosno, unutarčestična difuzija kontrolise brzinu procesa kada se na grafikonu zavisnosti kapaciteta adsorpcije (q_t) od kvadratnog korena vremena ($t^{1/2}$), dobije prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak (Tan & Hameed, 2017). Ukoliko prava ne prolazi kroz koordinatni početak ili ova zavisnost daje izlomljenu pravu liniju sa dva ili tri linearna dela, unutarčestična difuzija ne kontrolise brzinu adsorpcije ili nije jedini korak od kog zavisi brzina adsorpcije.

Modelom unutarčestične difuzije ispitana je adsorpcija jona olova, kadmijuma, hroma i arsena iz rastvora na otpadnim predivima P i P/PES (Slika 37). Dobijena je multilinearne zavisnost q_t od $t^{1/2}$ (dve ili tri izlomljene linije), koja ukazuje da adsorpcioni procesi prolaze kroz dva ili tri različita koraka.



Slika 37. Model unutarčestične difuzije za adsorpciju jona (a) olova, (b) kadmijuma, (c) hroma i (d) arsena na otpadnim predivima P i P/PES (0,02 g P i P/PES, sobna temperatura, rastvor pojedinačnih jona, početna koncentracija 250 µg/dm³, pH 6)

Prvi strmi linearni deo zavisnosti se odnosi na adsorpciju jona na raspoloživa aktivna mesta spoljašnje površine adsorbenta, koja predstavlja veoma brzi korak (posledica velike brzine mešanja rastvora u

procesu). Drugi linearni deo zavisnosti predstavlja umereno brzi korak, pri čemu se adsorpcija jona na predivima odvija postepeno i odnosi se na unutarčestičnu difuziju. Treći linearni deo zavisnosti se odnosi na završnu fazu, sporu adsorpciju jona do postizanja ravnoteže (posledica niskih zaostalih koncentracija jona u rastvoru i migracije jona iz makropora u mikropore) (M. Vukčević et al., 2014). Drugi i treći korak zavise od strukture korišćenih adsorbenata (poroznosti adsorbenta). S obzirom da linija zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ na grafiku ne prolazi kroz koordinatni početak, može se pretpostaviti da unutarčestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše brzinu adsorpcije, već je od značaja i difuzija kroz granični sloj.

U Tabeli 12. su predstavljeni parametri: konstanta brzine difuzije k_{id} i konstanta modela C_i koja je funkcija debljine graničnog sloja, za sve korake modela unutarčestične difuzije. Konstanta brzine difuzije k_{id} je određena na osnovu nagiba pravih, dok je konstanta modela C_i određena odsečkom na y-osi.

Tabela 12. Parametri unutarčestične difuzije za jone Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na otpadnim predivima P i P/PES

Uzorak	Jon metala	Parametar					
		Korak 1		Korak 2		Korak 3	
		k_{i1}	C_1 (µg/g)	k_{i2}	C_2 (µg/g)	k_{i3}	C_3 (µg/g)
P	Pb(II)	85,26	2,42	9,06	170,5	0,82	236,1
	Cd(II)	87,05	-111,53	5,06	84,08	0,58	129,0
	Cr(III)	32,21	7,51	8,69	98,52	0,55	205,5
	As(V)	31,50	-42,05	29,68	1,05	-	-
P/PES	Pb(II)	29,39	9,68	13,30	73,84	0,22	246,8
	Cd(II)	12,13	-13,00	1,71	13,83	-	-
	Cr(III)	29,13	2,74	8,90	44,55	1,46	100,9
	As(V)	27,02	-32,80	1,32	29,00	-	-

Najveće brzine, odnosno najveće vrednosti konstante brzine difuzije (najveći nagibi) su dobijene za prvi korak (k_{i1}) za pamučno predivo u poređenju sa predivom pamuk/poliestar. U prvom koraku dolazi do transporta jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V), kroz granični difuzioni sloj do spoljašnje površine P i P/PES. On se odvija na početku procesa kada su koncentracije jona metala u rastvoru visoke i dok postoji veliki broj slobodnih aktivnih centara na adsorbentu.

Drugi i treći korak adsorpcije se odvijaju sporije (nagibi odgovarajućih pravih su manje strmi u odnosu na prvi korak), što ukazuje na smanjenje koncentracije jona u rastvoru. Vrednosti k_{i2} u drugom koraku (difuzija unutar čestica) za jone Pb(II), Cd(II) i Cr(III) niže su za predivo pamuk u odnosu na pamuk/poliestar. Ovako dobijene vrednosti su u saglasnosti sa uticajem strukturnih karakteristika adsorbenata na brzinu adsorpcije, odnosno gruba i porozna površina pamuka otežava difuziju jona unutar čestica, dok glatka površina poliestarske komponente u pamuk/poliestru olakšava difuziju metalnih jona na aktivnim mestima (veće vrednosti k_{i2}). Jedino je kod jona As(V) i Cd(II) konstanta brzine difuzije k_{i2} , veća kod prediva pamuka.

U trećem koraku, adsorpcija jona olova, hroma i kadmijuma na uzorku P i adsorpcija jona olova i hroma na uzorku P/PES se odvija malom brzinom (niske vrednosti k_{i3}), sve dok se ne zasite sva dostupna aktivna mesta na površinama P i P/PES tj. uspostavi ravnoteža.

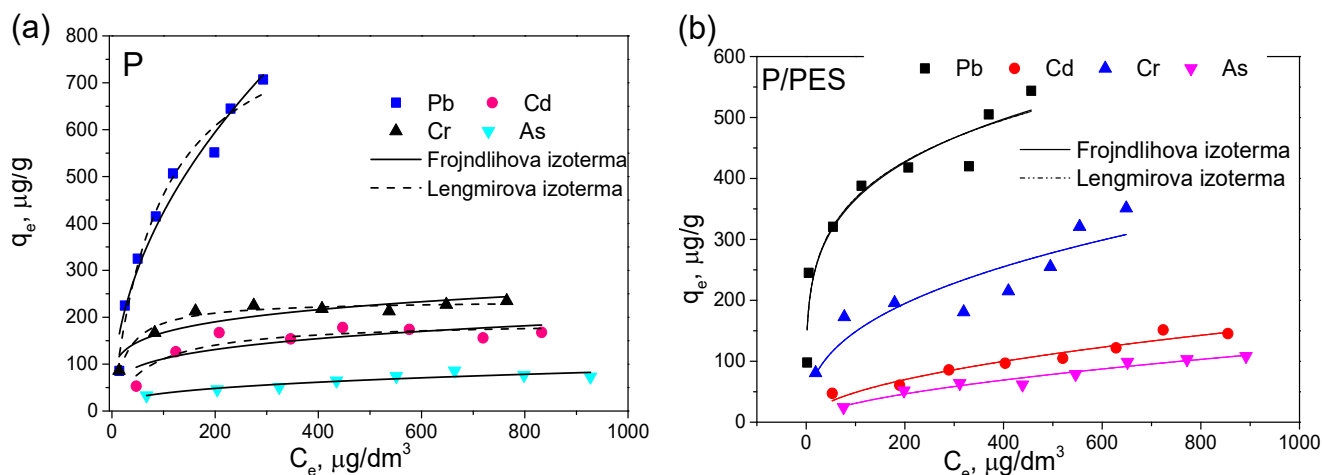
Adsorpcija jona arsena na uzorku P i jona kadmijuma i arsena na uzorku P/PES odvija se u dva koraka.

Ova dva koraka (dve linearne krive), predstavljaju brzo zasićenje uzoraka i pretpostavljaju tešku pristupačnost unutrašnjih pora čestica, ukazujući da se adsorpcija odvija samo na površini adsorbenata i u njihovim makroporama.

Za adsorpciju jona olova, hroma i kadmijuma na uzorku P i adsorpciju jona olova i hroma na uzorku P/PES, vrednosti konstante modela koje su proporcionalne debljini graničnog sloja, su imale sledeći redosled po koracima $C_1 < C_2 < C_3$, što je ukazivalo da je površinska adsorpcija postajala dominantnija sa odvijanjem adsorpcije. To je dovelo do smanjenja brzine difuzije ovih jona, odnosno konstante brzine difuzije po koracima tj. $k_{i1} > k_{i2} > k_{i3}$ (smanjenje brzine adsorpcije od spoljašnje površine do unutrašnjih mikropora i postizanja ravnoteže).

4.2.3. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima P i P/PES

Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost količine jona metala adsorbovanog na površini adsorbenta (q_e) i njegove količine u rastvoru (C_e) u ravnotežnom stanju. Koriste se za određivanje ravnotežnih podataka i maksimalnih adsorpcionih kapaciteta na konstantnoj temperaturi i pH. Eksperimentalno dobijene vrednosti q_e i C_e su ispitane i analizirane sa dva teorijska modela adsorpcionih izoterma: Lengmirovim i Frojndlihovim (Slika 38.). Lengmirov model pretpostavlja postojanje procesa fizičke adsorpcije, dok Frojndlihov model ukazuje na hemijsku adsorpciju (X. Sun et al., 2016).



Slika 38. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima: a) P i b) P/PES (0,02 g prediva, sobna temperatura, početna koncentracija: 250-1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, pH 6)

Rezultati su pokazali da vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta za ispitivane jone, kod prediva P i P/PES, imaju sledeći redosled: Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V). Veće vrednosti adsorpcionih kapaciteta za ispitivane jone dobijene su za predivo P u poređenju sa P/PES, što se može pripisati povoljnijim strukturnim karakteristikama prediva pamuka. Uzorak prediva P ima niže vrednosti indeksa kristalnosti X_k , u odnosu na uzorak P/PES, što ukazuje da uzorak P ima više amorfne oblasti u svojoj strukturi, a time i povoljniju adsorpciju jona teških metala. Pokazalo se da su joni olova konkurentniji u procesu adsorpcije u odnosu na jone Cr(III), Cd(II) i As(V), redom, za oba uzorka prediva. Na osnovu raspodele jona u rastvoru (Slika 27.), dvovalentni joni olova u rastvoru su u obliku Pb^{2+} , pa su stoga pokretniji i sposobniji da difundiraju kroz porozne matrice adsorbenta, u poređenju sa trovalentnim jonima hroma, koji su u obliku CrOH^{2+} .

Takođe, poznato je da se manji joni i metali sa većom elektronegativnošću i manjim hidratiziranim radijusom lakše vezuju za adsorbente (olovo ima najmanji hidratizirani radijus i najveću elektronegativnost i jonski radijus u poređenju sa jonima kadmijuma, hroma i arsena), tako da je stepen adsorpcije jona olova najviši, odnosno da oni imaju najbolji afinitet prema površini uzoraka P i P/PES. Kao što se može videti sa Slike 38, adsorpcioni kapaciteti prediva P i P/PES se povećavaju sa porastom početne koncentracije jona, što je posebno izraženo kod adsorpcije jona Pb(II). Kod adsorpcije hroma, zasićenje kod pamučnog uzorka se postiže povećanjem početnih koncentracija iznad 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok je kod uzorka P/PES zasićenje površine postignuto rastom koncentracije iznad 750 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Dobijeni ravnotežni parametri modela adsorpcionih izoterma (Lengmirov i Frojndlihov) u postupku uklanjanja jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na predivima P i P/PES prikazani su u Tabeli 13. Na osnovu ovih parametara mogu se utvrditi maksimalni adsorpcioni kapaciteti i afiniteti adsorbenata prema jonima metala.

Tabela 13. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima P i P/PES

Uzorak	Jon metala	Lengmirova izoterma			Frojndlihova izoterma		
		Q_0 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	b ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	R^2	K_f ($(\mu\text{g}/\text{g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^{1/n}$)	$1/n_f$	R^2
P	Pb(II)	890,8	0,011	0,97450	44,72	0,488	0,95775
	Cd(II)	191,7	0,014	0,82660	37,66	0,236	0,60247
	Cr(III)	236,2	0,038	0,96170	71,19	0,185	0,81159
	As(V)	72,90	0,006	0,16667	7,58	0,350	0,83194
P/PES	Pb(II)	526,3	0,0357	0,96492	131,01	0,223	0,91011
	Cd(II)	194,9	0,0029	0,85547	4,56	0,515	0,93064
	Cr(III)	361,0	0,0067	0,78541	24,66	0,390	0,78849
	As(V)	162,9	0,0020	0,85688	2,18	0,577	0,9493

Kada se analiziraju vrednosti dobijenih parametara (Tabela 13.), može se zaključiti da se eksperimentalni podaci za predivo pamuk bolje slažu sa Lengmirovom izotermom za jone Pb(II), Cd(II) i Cr(III), a sa Frojndlihovom za jon As(V) (prema vrednostima korelacionih koeficijenata R^2 za oba modela). Na osnovu parametara iz Lengmirovog modela, najveći maksimalni adsorpcioni kapacitet ($Q_0=890,8 \mu\text{g}/\text{g}$) dobijen je za jone Pb(II) na predivu P. Vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta (Q_0), koji odgovaraju kompletnoj pokrivenosti monosloja, imaju sledeći redosled za ispitane jone: Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V).

Parametar $1/n_f$ predstavlja faktor heterogenosti površine adsorbenta i što je njegova vrednost niža to je heterogenost veća. Iako je adsorpcija jona Pb(II), Cd(II) i Cr(III) bolje opisana Lengmirovom izotermom, vrednost parametra $1/n_f < 0,5$, odgovara heterogenoj površini i potvrđuje različite afinitete adsorpcije jona metala na površini pamuka. Joni olova kao konkurentniji, prvi zauzimaju aktivna mesta na površini pamuka, pri čemu ostavljaju heterogeno raspoređene površinske grupe kao slobodna aktivna mesta za adsorpciju ostalih jona iz smeše.

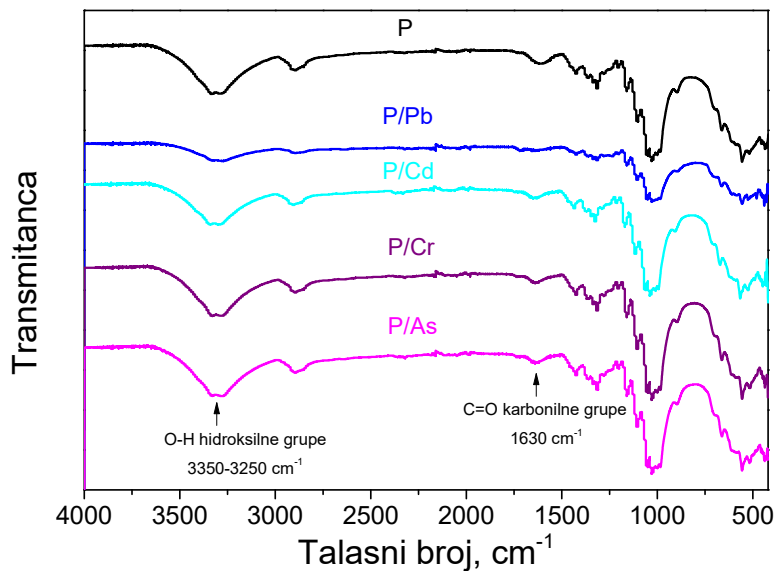
Kod prediva P/PES eksperimentalni podaci za jone Cd(II), Cr(III) i As(V), ukazuju na bolje slaganje sa Frojndlihovim modelom ($R^2=0,93064$; $0,78849$ i $0,9493$), dok je kod jona Pb(II) uočeno bolje slaganje sa Lengmirovim modelom ($R^2=0,96492$). Najveći maksimalni adsorpcioni kapacitet ($Q_0=526,3 \mu\text{g}/\text{g}$) na

predivu pamuk/poliestar dobijen je za jon Pb(II), dok su za ostale ispitivane jone Cd(II), Cr(III) i As(V), vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta bile redom: 194,9, 361,0 i 162,9 $\mu\text{g/g}$. Veće vrednosti odsečka (konstante K_f) ukazuju na veće vrednosti kapaciteta adsorpcije Q_0 , što je pokazano na uzorku P/PES prilikom uklanjanja jona Pb(II).

Podršavanjem eksperimentalnih podataka sa primenjenim izotermnim modelima, Lengmirov model je dao bolje rezultate od Frojndlihovog modela za oba adsorbenta kod jona Pb(II), što ukazuje da su aktivna mesta homogeno raspoređena (Adeniyi & Ighalo, 2019; Huang et al., 2021), na površinama uzoraka P i P/PES. Bolje slaganje sa Lengmirovim modelom je utvrđeno i kod uzorka P za jone Cd(II) i Cr(III). Kod uzorka P/PES za jone Cd(II), Cr(III) i As(V), dobijeno je bolje slaganje sa Frojndlihovim modelom, a kod uzorka P za jon As(V). Upoređujući prediva P i P/PES, veći adsorpcioni kapaciteti za jone metala su dobijeni kod uzorka pamuka, što se može pripisati samoj strukturi prediva. Najveći maksimalni adsorpcioni kapaciteti dobijeni su kod oba prediva za jon Pb(II).

4.2.4. Rezultati FTIR analiza otpadnih prediva P i P/PES nakon adsorpcije jona metala

Nakon adsorpcije jona olova, kadmijuma, hroma i arsena u cilju utvrđivanja promena u sastavu, funkcionalnih grupa odgovornih za vezivanje jona metala i mehanizma adsorpcije izvršena je FTIR analiza prediva pamuk i pamuk/poliester. FTIR spektri prediva pamuka pre i nakon adsorpcije (P/Pb, P/Cd, P/Cr i P/As) su prikazani na Slici 39.

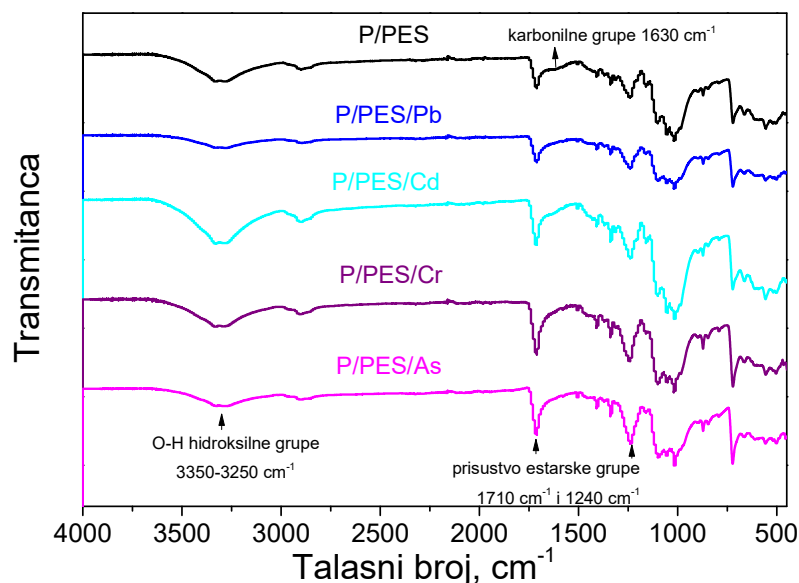


Slika 39. FTIR spektri prediva pamuka pre (P) i nakon adsorpcije jona olova (P/Pb), kadmijuma (P/Cd), hroma (P/Cr) i arsena (P/As)

Nakon adsorpcije jona olova, kadmijuma, hroma i arsena na pamučnom predivu FTIR spektrisu pokazali razlike u prisutstvu i intenzitetu karakterističnih pikova. Najveća razlika u površinskoj hemiji prediva pamuka primećena je nakon adsorpcije jona Pb(II), zbog smanjenja intenziteta posmatranih pikova, pa čak i nestanka pojedinih. Smanjenje intenziteta pika u opsegu 3350-3250 cm^{-1} i nestanak pika na 1630 cm^{-1} ukazuje da su hidroksilne i karbonilne grupe odgovorne za adsorpciju jona olova. Kod adsorpcije jona Cd(II), smanjenje intenziteta pika u opsegu 3350-3250 cm^{-1} (OH) i značajnije smanjenje intenziteta pika oko 1630 cm^{-1} (C=O), ukazuje da se adsorpcija jona kadmijuma odvija pre na karbonilnim nego na

hidroksilnim grupama pamuka. Kod adsorpcije jona Cr(III) i As(V) na predivu pamuka nije došlo do značajnih promena u prisustvu i vrednostima intenziteta pikova (pre i nakon adsorpcije).

FTIR spektri prediva pamuk/poliestar pre i nakon adsorpcije jona metala (P/PES, P/PES/Pb, P/PES/Cd, P/PES/Cr i P/PES/As) su prikazani na Slici 40. Najveća razlika u intenzitetu i prisustvu karakterističnih pikova se može uočiti nakon adsorpcije jona olova, gde je došlo do smanjenja intenziteta pika u opsegu 3350 cm^{-1} - 3250 cm^{-1} , pa se pretpostavlja da su joni olova adsorbovani uglavnom na hidroksilnim grupama. Neznatno smanjenje intenziteta traka oko 1710 cm^{-1} i 1240 cm^{-1} može se pripisati estarskim grupama, koje mogu da učestvuju u adsorpciji jona olova. Nestanak trake na 1630 cm^{-1} nakon adsorpcije ukazuje da karbonilne grupe (C=O) učestvuju u adsorpciji svih jona metala (Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V)).



Slika 40. FTIR spektri prediva pamuk/poliestar pre (P/PES) i nakon adsorpcije jona olova (P/PES/Pb), kadmijuma (P/PES/Cd), hroma (P/PES/Cr) i arsena (P/PES/As)

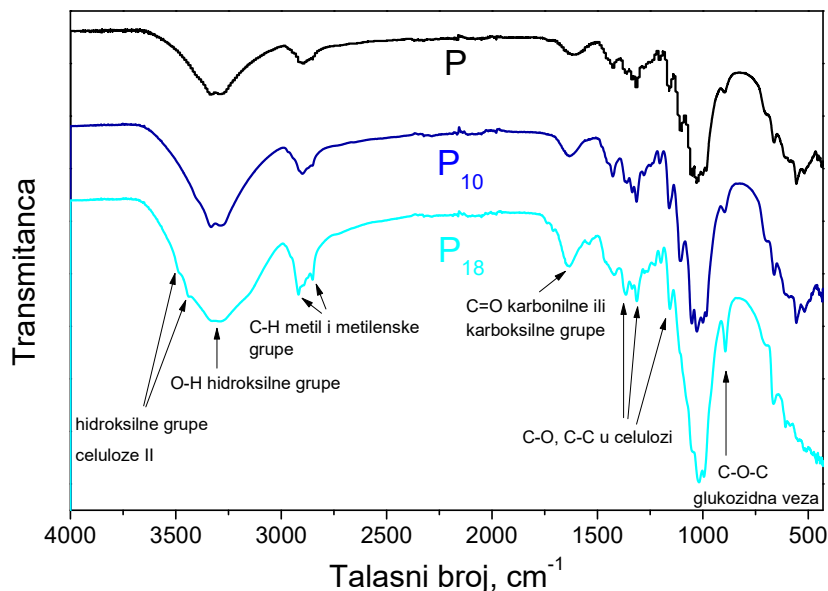
Kod adsorpcije jona Cd(II), Cr(III) i As(V) na predivu pamuk/poliestar nije došlo do značajnih promena u prisustvu i vrednostima intenziteta pikova. Promene koje su primećene u FTIR spektrima nakon adsorpcije ukazuju da kiseonične površinske grupe mogu učestvovati u adsorpciji jona metala, kroz mehanizam kompleksiranja i/ili razmene jona.

4.3. Karakterizacija hemijski modifikovanih otpadnih prediva (P_{10} , P_{18} , P/PES_{10} i P/PES_{18})

4.3.1. Rezultati FTIR analize hemijski modifikovanih otpadnih prediva (P_{10} , P_{18} , P/PES_{10} i P/PES_{18})

Uporedni FTIR spektri nemodifikovanog prediva P i modifikovanih prediva P_{10} i P_{18} prikazani su na Slici 41. Široka traka u opsegu od $3350\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se vibracijama istezanja O-H usled prisustva velikog broja vodoničnih veza u pamuku. Pikovi na 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama CH veza u metil i metilenskim grupama celuloze. Pik na 1630 cm^{-1} kod svih uzoraka može se pripisati aromatičnoj skeletnoj vibraciji ili vibracijama istezanja C=O karbonilne grupe karboksilne kiseline ili hemiceluloze (H. Zhang et al., 2015). Prisutni pikovi na 1365 cm^{-1} , 1316 cm^{-1} ,

1162 cm^{-1} i 1110 cm^{-1} su iz oblasti otiska prsta, uglavnom su karakteristični za polisaharide (celulozu). Karakteristične trake na 1162 cm^{-1} i 1110 cm^{-1} se pripisuju asimetričnim vibracijama istežanja C–O–C u celulozi i vibracijama istežanja C–O u glukoznom prstenu (P. Wang et al., 2020).

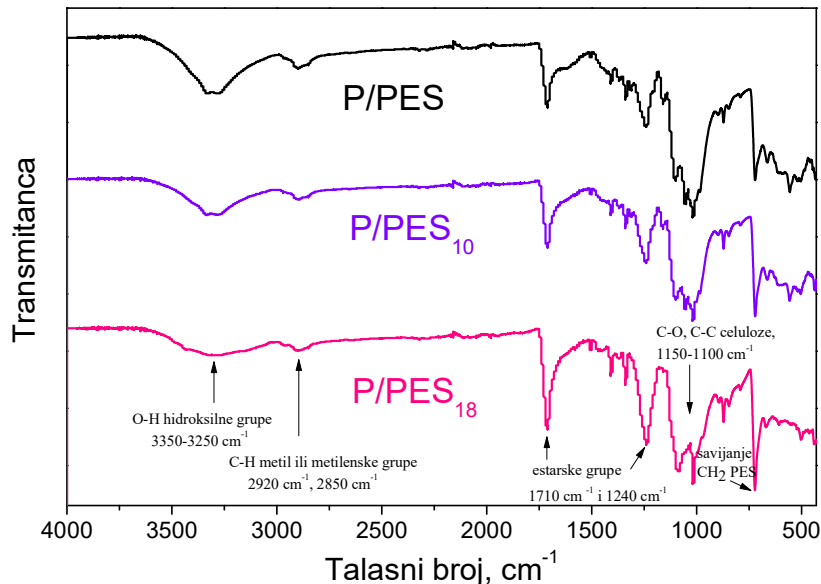


Slika 41. FTIR spektri hemijski modifikovanih prediva (P₁₀ i P₁₈)

Alkalna modifikacija dovodi do promena u morfologiji prediva pamuka i povećanja dostupnosti površinskih funkcionalnih grupa, usled raskidanja intermolekulskih i intramolekulskih veza. Takođe, dolazi i do promena u kristalnim oblastima prediva pamuka (transformacija celuloze I u celulozu II). Kod uzoraka P₁₀ i P₁₈, došlo je do povećanja količine hidroksilnih (savijanje u opsegu 3350–3250 cm^{-1}) i karbonilnih grupa (1635 cm^{-1}) (Oh, Dong, et al., 2005). Pikovi na 3487 cm^{-1} i 3444 cm^{-1} kod uzorka P₁₈, ukazuju na promenu tipa kristalnosti i karakteristični su za celulozu (II). Ove vibracije se pripisuju O–H istežanju intramolekularne vodonične (O(3)H...O(5)) veze (Carrillo et al., 2004), što ukazuje da alkalna modifikacija izaziva transformaciju celuloze (I) u reaktivniju celulozu (II) (Oh, Yoo, et al., 2005; Vukcevic et al., 2012). Proces alkalne obrade sa NaOH kod uzorka P₁₈ povećava amorfnu prirodu celuloze na šta ukazuje povećanje intenziteta pika na oko 897 cm^{-1} , koji se pripisuje istežanju C–O–C β -glikozidne veze celuloze (Abidi et al., 2014).

FTIR spektri nemodifikovanog prediva P/PES i modifikovanih prediva P/PES₁₀ i P/PES₁₈ su prikazani na Slici 42. Na FTIR spektrima se može uočiti široki opseg između 3350 cm^{-1} i 3250 cm^{-1} koji odgovara građenju intramolekularnih ili intermolekularnih vodoničnih veza (vibracije istežanja O–H veze). Pik na 2920 cm^{-1} se pripisuje asimetričnim, a na 2850 cm^{-1} simetričnim vibracijama istežanja C–H veze. Pikovi na 1710 cm^{-1} i 1240 cm^{-1} potiču od vibracije istežanja karbonilne (C=O) estarske grupe (Monier & Abdel-Latif, 2013), a pik na 1505 cm^{-1} potiče od aromatične C–H veze u poliestarskim lancima (Lozano-Escárcega et al., 2019). Pik na oko 1630 cm^{-1} odgovara aromatičnim vibracijama skeleta ili karbonilnim vibracijama istežanja (C=O) u karbonsilnim grupama. Trake u opsegu od 1150 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} se pripisuje istežanju C–O i C–C u celulozi pamuka (Monier et al., 2014) i istežanju C–O–C iz estarske grupe poliestra (Forestier et al., 2020). Pik na 722 cm^{-1} odnosi se na savijanje CH₂ u poliestru (Mohsin et al., 2017). Nakon modifikacije natrijum-hidroksidom (10% i 18%), dolazi do povećanja intenziteta traka na 1710 cm^{-1} i 1240 cm^{-1} kod poliestarske komponente P/PES, odnosno povećanja broja estarskih grupa.

Do promena dolazi i kod traka u opsegu 1150 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} , što je rezultat promena u površinskoj strukturi pamučne komponente.



Slika 42. FTIR spektri hemijski modifikovanih prediva P/PES₁₀ i P/PES₁₈

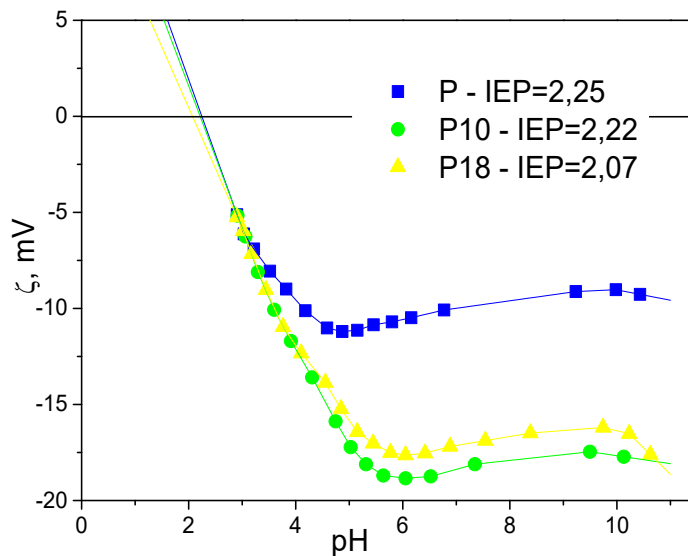
Nakon alkalne modifikacije rastvorom NaOH, kod komponenti pamuka u predivima, smanjuje se vrednost stepena površinske kristalnosti, jer dolazi do povećanja količine celuloze II, nastale u postupku modifikacije.

4.3.2. Elektrokinetička svojstva (IEP-izoelektrična tačka, ζ -zeta potencijal) hemijski modifikovanih otpadnih prediva (P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈)

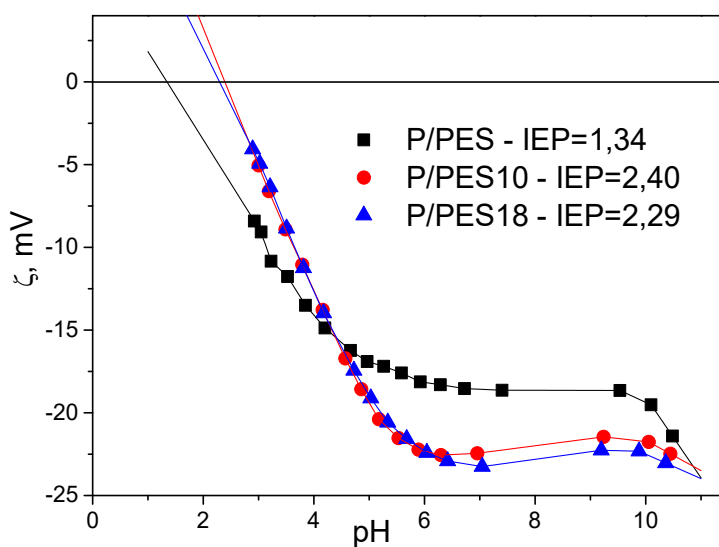
Kod nemodifikovanih vlakana pamuka, funkcionalne grupe (hidroksilne i karboksilne), karakteristične za celulozna vlakna, su prekrivene neceluloznim jedinjenjima prisutnim u vlaknima pamuka. Nakon alkalne obrade pamučnih vlakana pomoću 10% i 18% rastvora NaOH dolazi do: uklanjanja gotovo svih neceluloznih jedinjenja (osim voskova), intrafibrilnog i interfibrilnog bubrenja vlakana, bolje dostupnosti površinskih grupa i povećanja veličine aktivne površine (Stana-Kleinschek et al., 1999). Vrednosti zeta potencijala za uzorak P ($\zeta = -9,08\text{ mV}$ pri pH 10), su nakon alkalne obrade (uzorci P₁₀ i P₁₈) postale još negativnije (Slika 43.).

Dobijene vrednosti izoelektrične tačke za uzorak pamuka (IEP=2,25), nakon alkalne obrade su neznatno pomerene na niže (kiselije) vrednosti (IEP = 2,2 za P₁₀ i IEP = 2,07 za P₁₈), zbog povećane dostupnosti površinskih grupa. Ovako dobijene vrednosti izoelektrične tačke ukazuju da su u oblastima pH vrednosti iznad 2,25 površine ispitivanih uzoraka negativno naelektrisane i sposobne da privlače i vezuju jone metala. Nakon alkalne obrade P/PES vlakana sa 10% i 18% rastvorom NaOH, dobijene vrednosti zeta potencijala za uzorke P/PES₁₀ i P/PES₁₈ su negativnije u odnosu na uzorak P/PES, a time i površine negativno naelektrisane (Slika 44).

Vrednost izoelektrične tačke IEP=1,34 za P/PES, nakon alkalne obrade je pomerena na više vrednosti (IEP=2,4 za P/PES₁₀ i IEP=2,29 za P/PES₁₈).



Slika 43. Zeta potencijal u funkciji pH za uzorke prediva P, P₁₀ i P₁₈

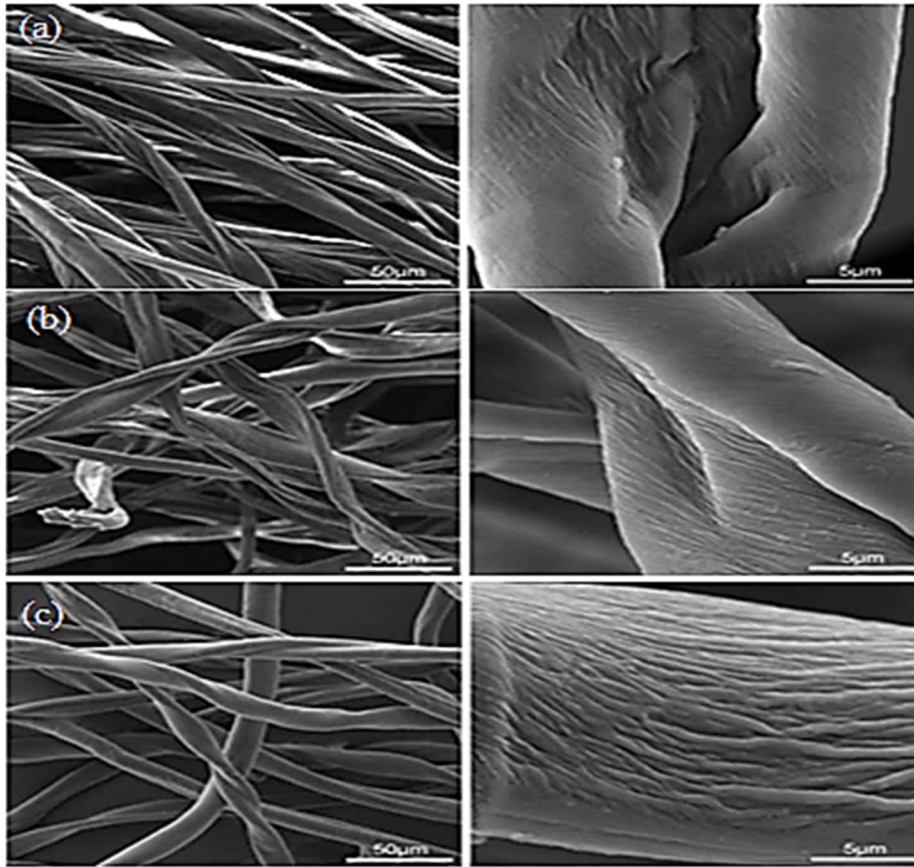


Slika 44. Zeta potencijal u funkciji pH za uzorke prediva P/PES, P/PES₁₀ i P/PES₁₈

4.3.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija hemijski modificovanih otpadnih prediva (P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈)

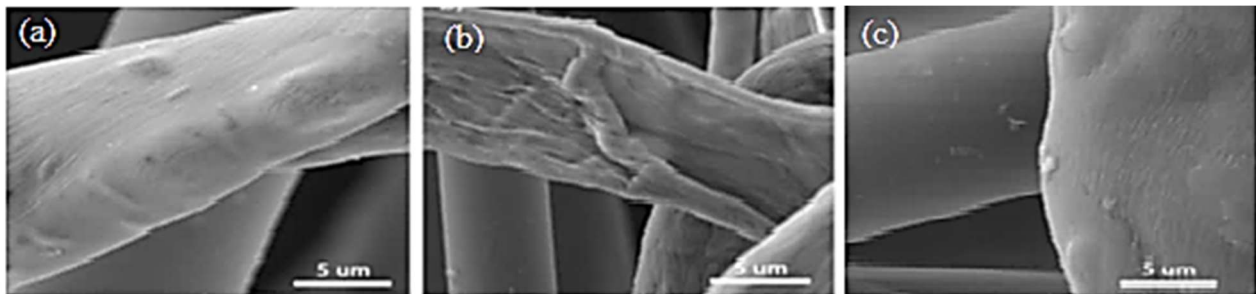
Na Slici 45. su prikazane SEM fotografije prediva pamuka (P) pre i nakon alkalne modifikacije sa 10% i 18% NaOH (P₁₀ i P₁₈). Kao što se može videti na Slici 45 (a), nemodifikovano pamučno predivo je tanko, spiralno uvijeno sa hrapavom površinom. Hemijski modificovan uzorak pamučnog prediva sa 10% NaOH, (P₁₀), ima otvoreniju spiralnu strukturu (Slika 45 (b)), dok uzorak modificovan sa 18% NaOH, (P₁₈), ima najmanje zastupljenu spiralnu strukturu vlakana u poređenju sa P i P₁₀. Hrapavost površine je najizraženija kod uzorka modificovanog sa 18% NaOH (Slika 45 (c)). Nakon modifikacije

sa NaOH, celulozna vlakna postaju deblja (bubre), sa duplo većim prečnikom u odnosu na nemodifikovana vlakna (Ferro et al., 2020). Takođe, alkalna modifikacija pamučnih vlakana pomoću NaOH dovodi do narušavanja orijentisanih celulozних mikrofibrila vlakana (Yue et al., 2013).



Slika 45. SEM fotografije (a) nemodifikovanog (P), (b) modifikovanog sa 10% NaOH (P₁₀) i (c) modifikovanog sa 18% NaOH (P₁₈) prediva pamuka

Struktura i morfologija površine otpadnog prediva pamuk/poliestar pre alkalne modifikacije i nakon modifikacije sa 10% i 18% NaOH (P/PES₁₀ i P/PES₁₈) prikazane su na Slici 46.



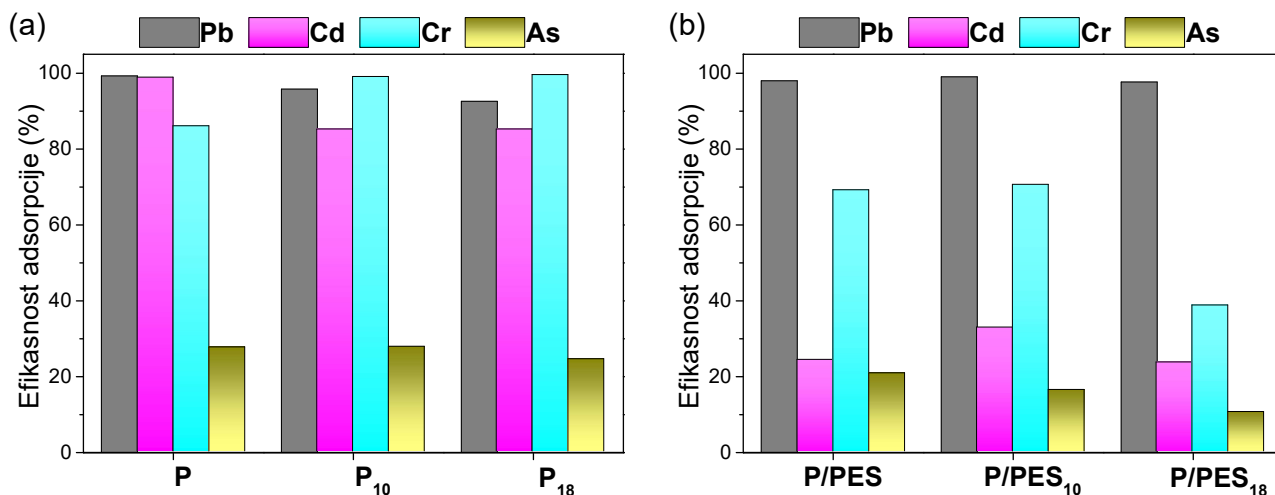
Slika 46. SEM fotografije (a) nemodifikovanog (P/PES), (b) modifikovanog sa 10% NaOH (P/PES₁₀) i (c) modifikovanog sa 18% NaOH (P/PES₁₈) pediva

Nakon tretmana pomoću NaOH, hrapava površina pamučne komponente je postala hrapavija (Slika 46 (b i c)). Poliestarska komponenta u nemodifikovanom uzorku P/PES je cilindričnog izgleda i ravne, glatke površine. Struktura poliestarske komponente nakon modifikacije je ostala očuvana, tj. nije došlo do oštećenja poliestarskih filamenata (Atakan et al., 2019).

4.4. Adsorpcija jona metala na hemijski modifikovanim otpadnim predivima (P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈)

4.4.1. Efikasnost adsorpcije jona teških metala na hemijski modifikovanim adsorbentima (P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈)

Promene u strukturnim i površinskim karakteristikama vlakana prediva pamuka i mešavine pamuk/poliestar koje su izazvane primenjenim alkalnim tretmanima, mogu dovesti do promena u adsorpcionim karakteristikama ispitivanih prediva. Uticaj alkalna modifikacije ispitivanih prediva na njihovu efikasnost u uklanjanju jona teških metala iz vodenih rastvora prikazan je na Slici 47. Efikasnosti adsorpcije jona teških metala na modifikovanim uzorcima prediva (P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈) su ispitane i upoređene sa nemodifikovanim uzorcima (P i P/PES).



Slika 47. Efikasnosti adsorpcije ispitivanih jona na uzorcima (a) P, P₁₀ i P₁₈ i (b) P/PES, P/PES₁₀ i P/PES₁₈

Adsorpcija jona metala izvedena je iz rastvora pojedinačnih jona početne koncentracije 250 µg/dm³. Uočeno je da nakon alkalne obrade prediva pamuka efikasnost adsorpcije jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) opada sa povećanjem koncentracije NaOH, dok u slučaju jona Cr(III), modifikacija natrijum-hidroksidom dovodi do povećanja efikasnosti adsorpcije. Najveća efikasnost adsorpcije je postignuta za jone Pb(II), dok su joni As(V) pokazali najmanji afinitet za površinu pamučnog prediva (Slika 47 (a)). Modifikacija pomoću NaOH nije značajno poboljšala adsorpcionu sposobnost otpadnog pamučnog prediva za ispitivane jone.

Nemodifikovani i modifikovani uzorci otpadnog prediva pamuk/poliestar su pokazali visoku efikasnost adsorpcije za jone Pb(II), dok za adsorpciju Cd(II), Cr(III) i As(V) modifikacija P/PES negativno utiče na efikasnost adsorpcije, naročito sa porastom koncentracije NaOH (Slika 47 (b)).

Ukoliko se uporede efikasnosti adsorpcije nemodifikovanih i modifikovanih uzoraka otpadnih prediva P i P/PES, može se zaključiti da uzorci otpadnog prediva P pokazuju veći afinitet prema ispitivanim jonima od uzoraka P/PES. Primenjena modifikacija uz korišćenje NaOH, dovela je do povećanja efikasnosti uzoraka prediva P za adsorpciju jona Cr(III), kao i do visoke efikasnosti adsorpcije za jone Pb(II) na svim ispitivanim uzorcima.

4.4.2. Kompeticija i međusobni uticaj jona teških metala na proces adsorpcije

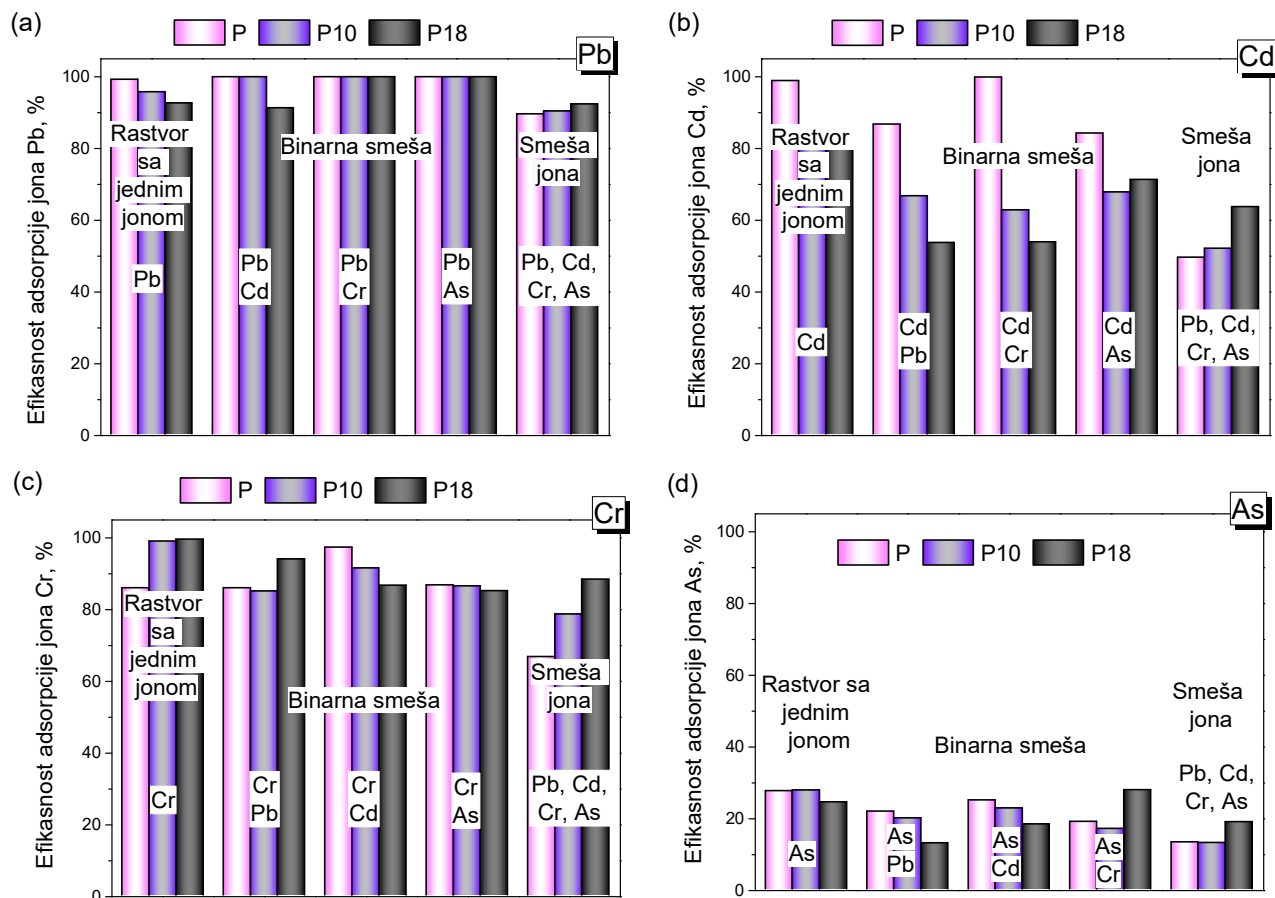
Prethodno ispitivanje zasnovano je na eksperimentima pri kojima je praćena efikasnost adsorpcije nemodifikovanih i modifikovanih prediva za jone Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) iz jednokomponentnih rastvora (rastvora koji sadrži jednu vrstu jona). Međutim, u otpadnim vodama ispuštenim u životnu sredinu mogu se naći istovremeno, i u velikim koncentracijama, kombinacije različitih jona teških metala, kao i anjona: hlorida, nitrata, sulfata i fosfata - tipičnih sastojaka otpadnih voda. Takvo realno stanje u otpadnim vodama može da prouzrokuje različite međusobne uticaje, kompeticiju (konkurenciju, takmičenje) i smetnje prilikom uklanjanja jona teških metala u procesu adsorpcije. Sa ciljem da se postignu realni uslovi, pored rastvora sa jednim jonom, napravljeni su binarni (dvokomponentni) i rastvori smeše četiri jona i ispitane efikasnosti adsorpcije alkalno modifikovanog prediva pamuka, kao i međusobni uticaji i kompeticija jona.

Uopšteno, postoje tri moguća tipa efekta na adsorpciju (ponašanja u sistemu adsorbent-višekomponentni rastvor jona): sinergizam (kada je uticaj jona u smeši veći od svakog pojedinačnog jona), antagonizam (kada je uticaj jona u smeši manji od svakog pojedinačnog jona) i bez interakcije (smeša jona nema uticaja na adsorpciju svakog jona u smeši) (Y. Wu et al., 2013). Svaki prisutni jon iz rastvora smeše se takmiči za mesta vezivanja na adsorbentu. Niz faktora, kako pojedinačnih tako i njihova kombinacija, je odgovoran za favorizovanje adsorpcije jednog metala u odnosu na drugi (koncentracija jona u rastvoru, valenca, elektronegativnost jona metala, atomska težina, hidratizirani radijus, paramagnetične osobine, priroda adsorbenta, itd.). Joni metala sa većim jonskim radijusom (Pb (137 pm) > Cd (103 pm) > Cr (70 pm) > As (58 pm)) (Šućurović, 2017) i većom elektronegativnošću se lakše adsorbuju na površini adsorbenta (D. Q. Melo et al., 2014). Prema elektronegativnosti Pb (2,33) > As (2,18) > Cd (1,69) > Cr (1,66) (Tabela 4.), mogao bi se očekivati i isti raspored selektivnosti adsorpcije jona metala. Što su veće vrednosti hidratiziranih jona, to su joni udaljeniji od površine adsorbenta, a time se i slabije adsorbuju. Na osnovu vrednosti jonskog radijusa hidratiziranog jona, pretpostavka je da bi se prvo mogli adsorbovati joni Pb jer imaju najmanju vrednost hidratiziranog radijusa (401pm), zatim slede joni Cr (408 pm) i Cd (426 pm) (Borhade et al., 2015). Jasno je da postoji više od jednog faktora koji ima važnu ulogu u procesu adsorpcije, pri čemu rezultati eksperimenata sa realnim otpadnim vodama ne mogu predstavljati neko opšte pravilo (postoji dosta odstupanja) i uglavnom važe samo za određene konkretne uslove.

Na Slici 48. su prikazane efikasnosti adsorpcije (%) iz različitih rastvora jona teških metala, na nemodifikovanom (P) i alkalno modifikovanom otpadnom predivu (P₁₀, P₁₈). Najveća efikasnost adsorpcije uočena je za jone Pb(II) u svim adsorpcionim rastvorima, što bi se moglo povezati sa najvećim vrednostima elektronegativnosti i jonskog radijusa u poređenju sa ostalim ispitanim jonima.

Olovo pokazuje najveći afinitet i prvo se vezuje za slobodna aktivna mesta na pamuku (Slika 48 (a)). Ovako dobjeni rezultati su u saglasnosti sa većinom objavljenih radova koji su ispitivali afinitete jona metala prema aktivnim mestima celuloznih adsorbenta (Neris et al., 2019). Sa druge strane, joni As(V) su pokazali najniži afinitet prema površini pamučne prede (Slika 48 (d)), što bi se moglo pripisati odbijanju između negativno naelektrisane površine i negativnih jona arsena.

Efikasnost adsorpcije jona Pb(II) i Cr(III) iz binarne smeše je slična ili čak veća nego kod pojedinačnih jonskih rastvora, što ukazuje da prisustvo drugih vrsta jona (Cd(II) i As(V)) ne utiče na uklanjanje Pb(II) i Cr(III). Prisustvo drugih jona u binarnoj smeši je izazvalo neznatno povećanje stepena adsorpcije Pb(II) (Slika 48 (a)) - efekat sinergizma, dok prisustvo jona Cd(II) povoljno utiče na uklanjanje jona Cr(III) (Slika 48 (c)). Takođe, prisustvo jona Cr(III) ne smanjuje efikasnost uklanjanja jona Cd(II) (Slika 48 (b)). Odsustvo konkurencije između jona u slučaju adsorpcije iz binarne smeše sugerise da se ti joni vezuju na različitim aktivnim mestima ili su adsorbirani različitim mehanizmom.

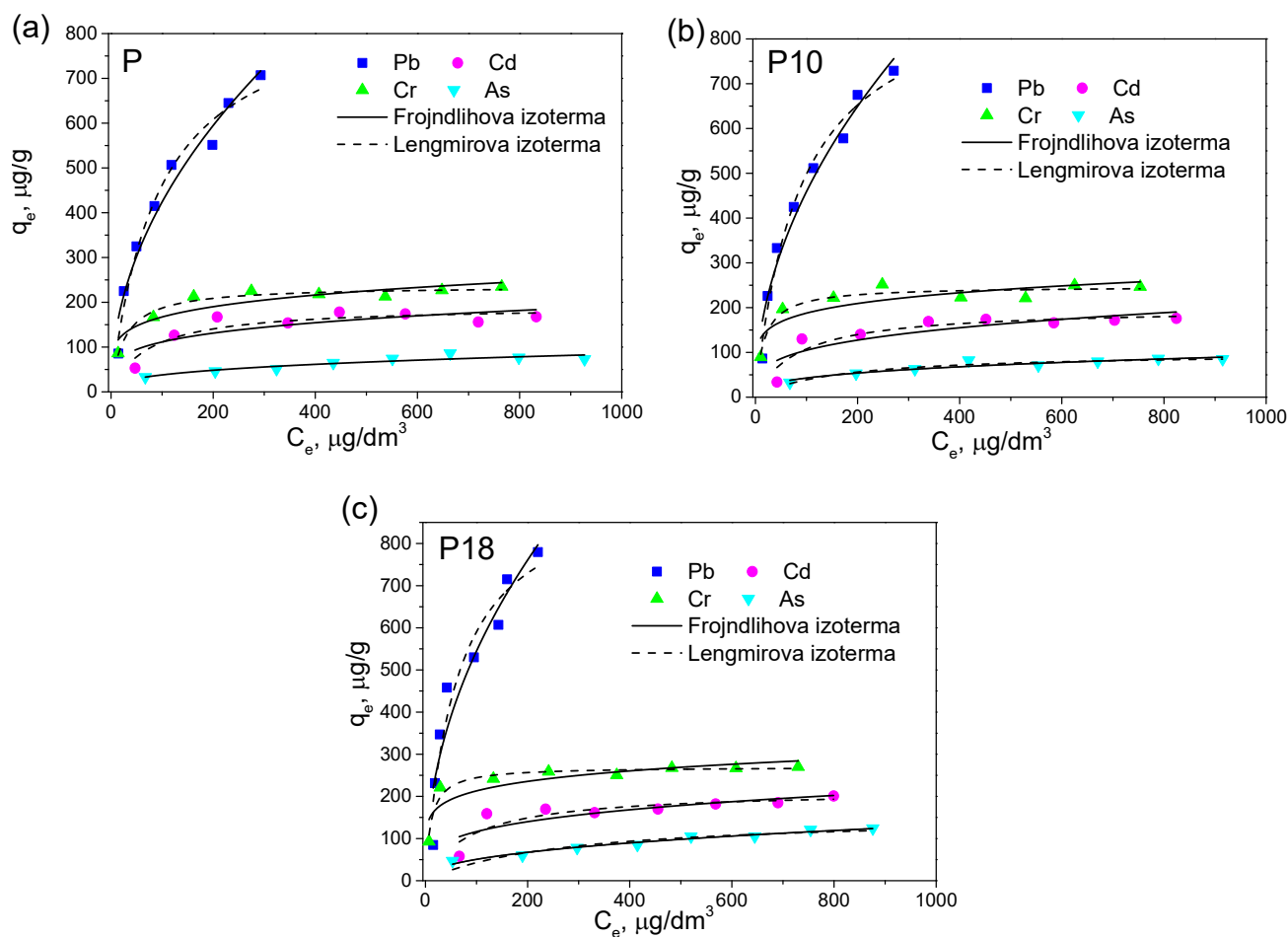


Slika 48. Efikasnost adsorpcije jona: a) olova, b) kadmijuma, c) hroma i d) arsena iz rastvora pojedinačnih jona, binarne smeše i smeše četiri jona na nemodifikovanom (P) i modifikovanom predivu (P₁₀ i P₁₈) (0,02 g adsorbenta, sobna temperatura, početna koncentracija 250 µg/dm³, pH 6)

Kod četvorojonske smeše, efikasnost adsorpcije za sve ispitivane jone je niža u odnosu na rastvor pojedinačnih jona i binarne smeše jona (efekat antagonizma). Ovakav rezultat se i mogao očekivati, zbog veće količine prisutnih jonskih vrsta u adsorpcionom rastvoru, kao i zbog međusobne interakcije i konkurencije između jona u smeši. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da primenjena alkalna modifikacija pamuka (10% i 18% NaOH) prouzrokuje povećanje efikasnosti adsorpcije kod rastvora četvorojonske smeše, što nije primećeno kod rastvora pojedinačnih jona i binarne smeše jona. Niže vrednosti efikasnosti adsorpcije se mogu pripisati nižem gradijentu koncentracije kao pokretačkoj sili za adsorpciju, ili zbog migracije jona duž površine adsorbenata.

4.4.3. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na hemijski modificovanim uzorcima (P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈)

U cilju objašnjenja i analize rezultata dobijenih ispitivanjem uticaja početne koncentracije na uklanjanje jona, kao i adsorpcione ravnoteže između adsorbenata i rastvora ispitivanih jona, primenjeni su modeli Lengmirove i Frojndlihove izoterme. Na Slici 49. su prikazane adsorpcione izoterme jona metala Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na nemodifikovanom i alkalno modificovanim predivima pamuka, a parametri izotermi, dobijeni primenom Lengmirovog i Frojndlihovog modela na eksperimentalne podatke, prikazani su u Tabeli 14.



Slika 49. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima: a) P, b) P₁₀ i c) P₁₈ (0,02 g prediva, sobna temperatura, početna koncentracija: 250-1000 $\mu\text{g/dm}^3$, pH 6)

Adsorpcioni kapaciteti nemodifikovanih (Slika 49 (a)) i hemijski modificovanih uzoraka pamuka (Slika 49 (b i c)), rastu sa porastom početne koncentracije ispitivanih jona, što je posebno izraženo kod adsorpcije jona Pb(II). U slučaju jona Cr(III), Cd(II) i As(V) sa porastom koncentracije dolazi do neznatnog povećanja adsorpcionih kapaciteta. Alkalna modifikacija je dovela do poboljšanja adsorpcionih svojstava pamuka prema svim ispitivanim jonima metala, a najizraženija je kod adsorpcije jona Pb(II) zatim slede joni Cd(II), Cr(III) i As(V), redom. Uklanjanje neceluloznih komponenti iz strukture vlakana prediva primenjenim alkalnim tretmanom dovelo je do povećanja hrapavosti i

specifične površine vlakana, kao i do veće dostupnosti funkcionalnih grupa kao aktivnih mesta za adsorpciju, što je posledično dovelo do povećanja adsorpcionih kapaciteta modifikovanih uzoraka prediva pamuka.

Na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata R^2 (Tabela 14.), ravnotežni podaci dobijeni za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), i Cr(III) bolje se opisuju Lengmirovim izotermnim modelom, kod svih nemodifikovanih i hemijski modifikovanih uzoraka prediva (P, P₁₀ i P₁₈).

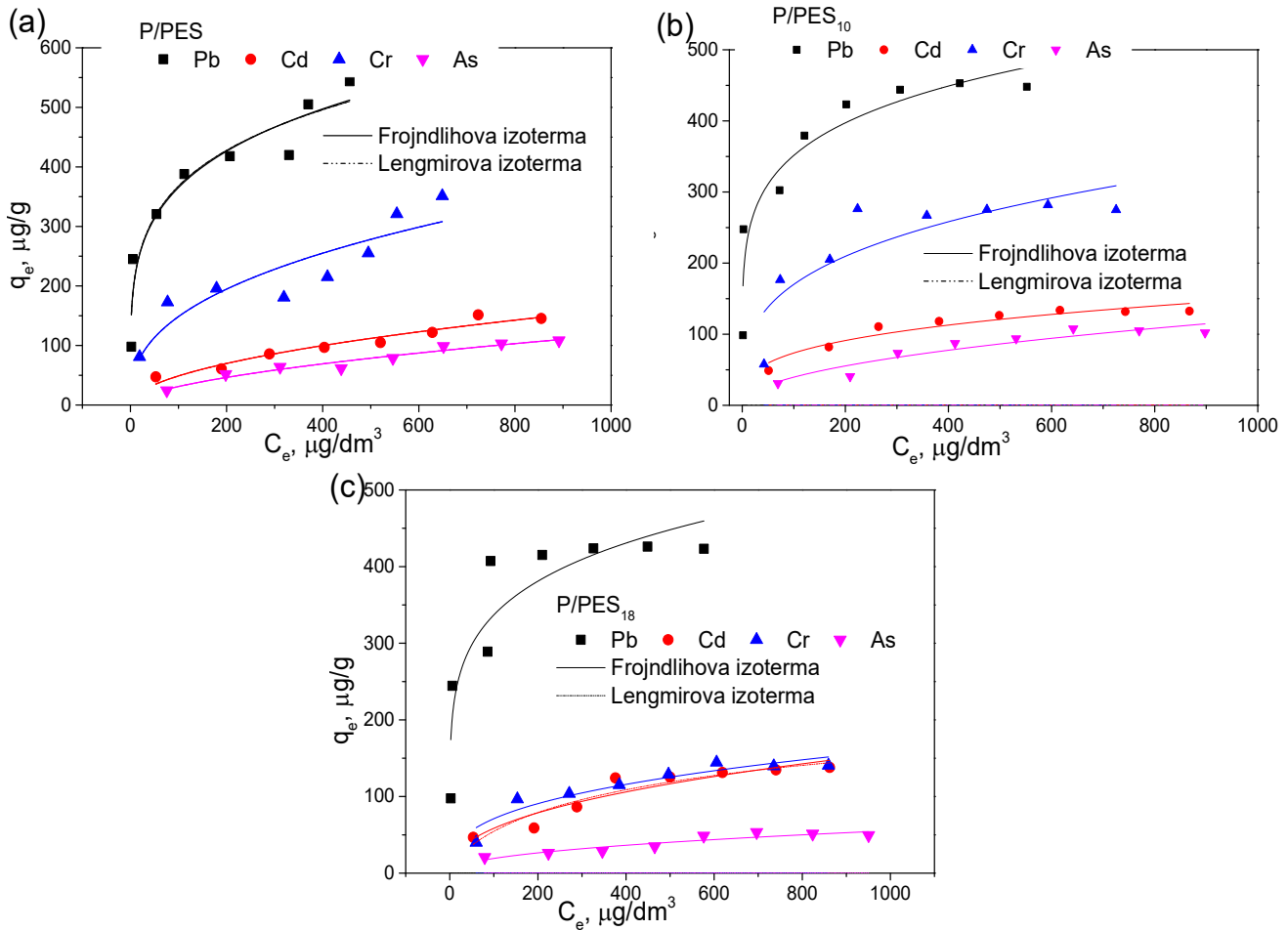
Tabela 14. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona: Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na nemodifikovanom (P) i hemijski modifikovanim predivima (P₁₀ i P₁₈)

Uzorak	Jon metala	Lengmirova izoterma			Frojnclihova izoterma		
		Q_0 ($\mu\text{g/g}$)	b ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	R^2	K_f ($(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^{1/n}$)	$1/n_f$	R^2
P	Pb(II)	890,8	0,011	0,97450	44,72	0,488	0,95775
	Cd(II)	191,7	0,014	0,82660	37,66	0,236	0,60247
	Cr(III)	236,2	0,038	0,96170	71,19	0,185	0,81159
	As(V)	72,9	0,006	0,16667	7,580	0,350	0,83194
P ₁₀	Pb(II)	945,4	0,011	0,97867	45,84	0,500	0,9612
	Cd(II)	198,9	0,012	0,85447	28,44	0,283	0,69595
	Cr(III)	247,5	0,061	0,93108	91,27	0,157	0,70872
	As(V)	99,7	0,006	0,91611	9,281	0,332	0,88242
P ₁₈	Pb(II)	954,7	0,016	0,92364	59,35	0,481	0,9014
	Cd(II)	214,6	0,011	0,75108	34,28	0,266	0,63577
	Cr(III)	270,0	0,096	0,95259	109,3	0,145	0,73523
	As(V)	154,1	0,004	0,85770	7,620	0,411	0,95737

Lengmirov izotermni model ukazuje da prilikom adsorpcije ispitivanih jona na uzorcima najpre dolazi do popunjavanja monosloja na površini adsorbenta (adsorpcija se odvija na homogenoj površini pamučnog prediva). Bolje slaganje ravnotežnih podataka sa Frojnclihovim izotermnim modelom je dobijeno za adsorpciju jona As(V) na P i P₁₈, dok se adsorpcija jona As(V) na P₁₀ dobro uklapa sa oba adsorpciona izotermna modela. Alkalna modifikacija prediva pamuka dovodi do povećanja Lengmirovih maksimalnih adsorpcionih kapaciteta, što je naročito izraženo korišćenjem koncentrovanijeg (18%) rastvora NaOH za modifikaciju. Tako su najveće vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta (Q_0), dobijene za uzorke P₁₈, i to: 954,7 $\mu\text{g/g}$, 214,6 $\mu\text{g/g}$, 270,0 $\mu\text{g/g}$ i 154,1 $\mu\text{g/g}$, za jone Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V), redom. Takođe, najveće vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta su dobijene za jone Pb(II) (890,8 $\mu\text{g/g}$ za P; 945,4 $\mu\text{g/g}$ za P₁₀ do 954,7 $\mu\text{g/g}$ za uzorak P₁₈). S obzirom da joni Pb(II) najpre zauzimaju aktivna mesta na površini adsorbenta, njihova raspodela postaje heterogenija za adsorpciju drugih jona iz smeše, što potvrđuju dobijene vrednosti $1/n_f$.

Adsorpcione izoterme za nemodifikovana (P/PES) i hemijski modifikovana prediva pamuk/poliestar (P/PES₁₀ i P/PES₁₈) za sve ispitivane jone, prikazane su na Slici 50, a parametri izoterma dobijeni slaganjem eksperimentalnih podataka sa Lengmirovim i Frojnclihovim modelom, su prikazani u Tabeli 15.

Povećanje početne koncentracije jona metala dovodi do povećanja ravnotežnih adsorpcijskih kapaciteta nemodifikovanog uzorka P/PES za sve ispitivane jone metala, dok se kod alkalno modifikovanih uzoraka prediva P/PES uočava karakterističan plot, koji ukazuje na zasićenje površine, jer sa povećanjem početne koncentracije ne dolazi do daljnjeg rasta adsorpcijskih kapaciteta. Dobijeni rezultati su pokazali da su adsorpcijski kapaciteti nemodifikovanog (P/PES) i modifikovanih prediva (P/PES₁₀ i P/PES₁₈) veći kod adsorpcije jona Pb(II) u odnosu na ostale jone Cd(II), Cr(III) i As(V), što je posledica najveće konkurentnosti jona olova.



Slika 50. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona: Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na uzorcima: a) P/PES, b) P/PES₁₀ i c) P/PES₁₈ (0,02 g prediva, sobna temperatura, početna koncentracija: 250-1000 µg/dm³, pH 6)

Vrednosti koeficijenta korelacije (R^2) (Tabela 15.) pokazuju da se proces adsorpcije na nemodifikovanom uzorku P/PES može opisati Frojndlihovim modelom, dok eksperimentalni podaci dobijeni za alkalno modifikovana prediva (P/PES₁₀ i P/PES₁₈) pokazuju bolje slaganje sa Lengmirovim modelom za sve ispitivane jone.

Modifikacija prediva P/PES sa natrijum-hidroksidom ima negativan uticaj na proces adsorpcije, jer dovodi do smanjenja maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta (Q_0) za sve ispitivane jone.

Tabela 15. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) na nemodifikovanom P/PES i hemijski modifikovanim predivima (P/PES₁₀ i P/PES₁₈)

Uzorak	Jon metala	Lengmirova izoterma			Frojdlihovalova izoterma		
		Q_0 ($\mu\text{g/g}$)	b ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	R^2	K_f ($(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^{1/n}$)	$1/n_f$	R^2
P/PES	Pb(II)	526,3	0,0357	0,96492	131,01	0,223	0,91011
	Cd(II)	194,9	0,0029	0,85547	4,56	0,515	0,93064
	Cr(III)	361,0	0,0067	0,78541	24,66	0,390	0,78849
	As(V)	162,9	0,0020	0,85688	2,18	0,577	0,9493
P/PES ₁₀	Pb(II)	454,54	0,062	0,99660	155,70	0,177	0,87434
	Cd(II)	153,85	0,009	0,99590	17,77	0,308	0,90659
	Cr(III)	322,88	0,010	0,96360	42,48	0,301	0,70430
	As(V)	151,51	0,003	0,88500	4,26	0,484	0,87599
P/PES ₁₈	Pb(II)	181,82	0,004	0,92720	149,10	0,177	0,80251
	Cd(II)	434,8	0,073	0,99650	8,14	0,428	0,87477
	Cr(III)	172,41	0,006	0,98720	14,02	0,352	0,88289
	As(V)	69,44	0,003	0,87210	2,32	0,459	0,84624

Kako primenjena hemijska modifikacija natrijum-hidroksidom ne dovodi do poboljšanja adsorpcionih karakteristika prediva pamuk/poliestar, a samo neznatno poboljšava adsorpcione karakteristike prediva pamuka, sa tehničke, ekonomske i ekološke strane, za adsorpciju ispitivanih jona, najpovoljnije je koristiti nemodifikovana prediva P i P/PES.

4.5. Desorpcija i ispitivanje mogućnosti ponovne upotrebe otpadnih prediva P i P/PES

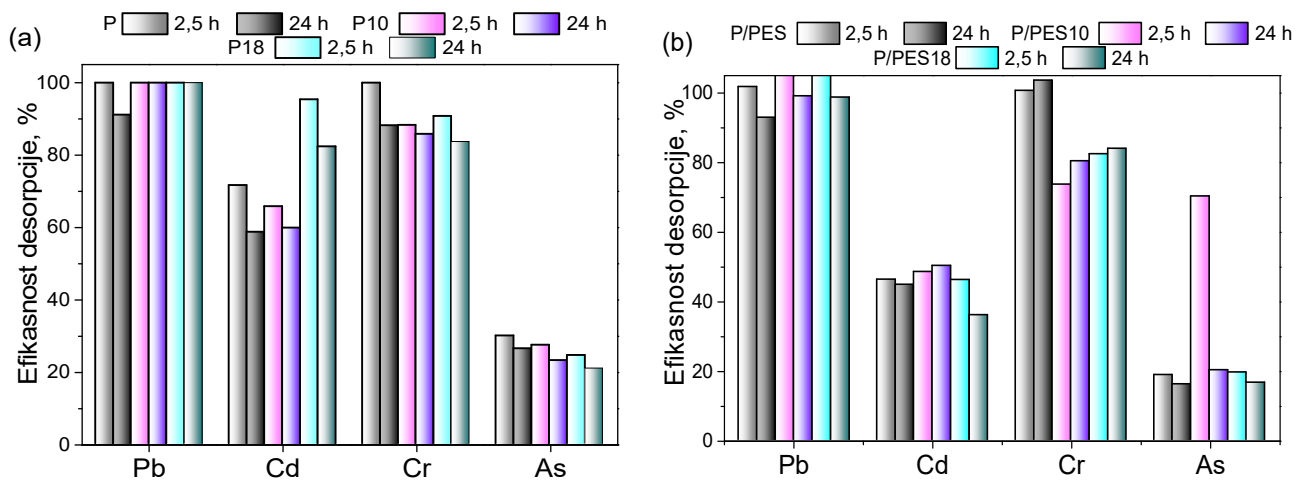
Prilikom primene metode adsorpcije kao tehnike prečišćavanja vode, pored efikasnosti adsorbenta za uklanjanje jona teških metala iz vode, od velikog značaja je i mogućnost desorpcije zagađujućih materija, kao i ponovna upotreba adsorbenta u nekoliko ciklusa adsorpcije/desorpcije. Procesom desorpcije se može steći i uvid u mehanizam adsorpcije. Desorpcija adsorbata vodom sugerise na slabu fiziorepciju, dok desorpcija organskim kiselinama ukazuje da se vezivanje adsorbata za adsorbent vrši hemisorpcijom. Ako do desorpcije dolazi pri upotrebi jakih mineralnih kiselina ili baza, adsorpcija je posledica jonske izmene (A. Roy et al., 2013). U procesu adsorpcije jona metala, aktivna mesta na adsorbentu se posle nekog vremena zasite, postigne se stanje ravnoteže, kada više ne postoji mogućnost vezivanja jona metala na površinu adsorbenta. Da bi se ovi iskorišćeni adsorbenti mogli dalje upotrebljavati za adsorpciju jona iz vodenih rastvora, neophodno je ukloniti vezane jone metala sa površine. Na taj način se oslobađaju zauzeta mesta na površini adsorbenta i ona ponovo postaju slobodna za interakciju sa jonima metala.

Adsorbenti opterećeni teškim metalima, uglavnom predstavljaju opasan otpad koji može da izazove zagađenje životne sredine, pa je veoma bitno sa ekološke strane razmotriti šta se dešava i kako postupiti sa takvim adsorbentima. Nakon procesa desorpcije i razdvajanja faza, dobija se vodeni rastvor u kome se nalaze joni metala (mogu se dalje koristiti za industrijske potrebe) i čvrsta faza koja predstavlja regenerisan adsorbent, koji se nakon pranja, sušenja i kondicioniranja može koristiti u narednom ciklusu adsorpcije. S obzirom da se u eksperimentima koristi mešavina biorazgradivih (pamučnih) i nerazgradivih vlakana (poliastarskih), koja sadrži teške metale, njihovim odlaganjem dolazi do pojave

ekoloških i ekonomskih problema. U najgorem slučaju ona se odlažu kao komunalni otpad i spaljuju, što predstavlja dodatni rizik, jer su poliestri u osnovi derivati nafte, pa umesto da se ekološki uklone iz prirode, sagorevanjem postaju novi izvor zagađenja. Iz tog razloga su desorpcija i ponovna upotreba prediva bolje opcije za očuvanje životne sredine.

U ovom radu je kao sredstvo za desorpciju korišćen 2% rastvor HNO_3 , pri čemu je proces desorpcije testiran u trajanju od 2,5 h i 24 h. Efikasnosti desorpcije metala Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) sa nemodifikovanih i alkalno modifikovanih uzoraka prediva pamuk i pamuk/poliestar su prikazane na Slici 51.

Joni Pb(II) su uglavnom potpuno desorbovani sa površine svih nemodifikovanih i modifikovanih uzoraka prediva pamuka i pamuk/poliestra, posebno kod uzoraka pamuka (100%), što ukazuje da se radi o fizisorpciji (povratnoj, višeslojnoj adsorpciji), gde nastaje elektrostatičko privlačenje tj. dolazi do jonske izmene. Coskun i saradnici (Coskun, R. Soykan, 2009) su korišćenjem 1M HNO_3 , na modifikovanom poliestru, dobili takođe veće vrednosti efikasnosti desorpcije za uklanjanje jona Pb (88%) u odnosu na ostale desorbovane jone (Ni, Cu, Co i Cd), što su pripisali slabijim koordinacionim vezama između jona olova i funkcionalnih grupa adsorbenta.



Slika 51. Efikasnost desorpcije jona metala: Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V) sa uzoraka: a) P, P₁₀ i P₁₈ i b) P/PES, P/PES₁₀ i P/PES₁₈

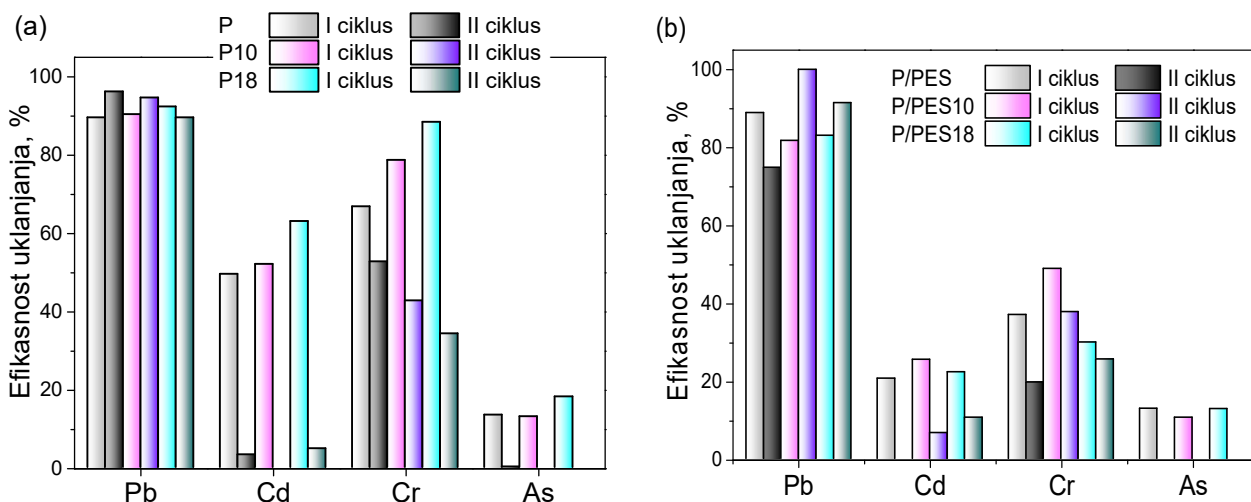
Mehanizam elektrostatičkog privlačenja bi se mogao pripisati i adsorpciji jona Cr(III) (Dinh et al., 2019), na P i P/PES, gde su efikasnosti desorpcije 100%. Niže vrednosti efikasnosti desorpcije za jone hroma (78%-88%) na predivima P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈, sugerišu da su kod adsorpcije hroma moguća dva mehanizma: dominantniji, elektrostatička interakcija i sporedni, hemisorpcija (ireverzibilna, monoslojna adsorpcija), koja se ne može zanemariti (10-25% Cr(III) je nepovratno adsorbovano). Sličnu vrednost efikasnosti desorpcije jona Cr(III) (85%) sa modifikovane kore egzotičnog voća (jackfruit), su u svom eksperimentu dobili i Ranasinghe i saradnici (Ranasinghe et al., 2018), koristeći HCl, HNO_3 i H_2SO_4 kao desorpciona sredstva.

Kod jona Cd(II) najveća vrednost efikasnosti desorpcije je dobijena za uzorak P₁₈ (95%). Za uzorke P i P₁₀, dobijene su niže vrednosti efikasnosti desorpcije, tako da je Cd(II), nepovratno adsorbovan (30% i 35%). Značajno smanjenje desorpcije jona Cd(II) je primećeno kod nemodifikovanih i alkalno modifikovanih uzoraka pamuk/poliestar.

Desorpcija jona As(V) sa svih uzoraka prediva je rezultirala niskim vrednostima efikasnosti tj. ukazivala na postojanje nepovratne adsorpcije tj. hemisorpcije.

Rezultati eksperimenata su pokazali da produženo vreme trajanja desorpcije (24 h), ne povećava količinu desorbovanih jona kod uzoraka pamuka (Slika 51 (a)), jedino je kod uzorka P/PES₁₀ za jon Cd(II) i uzoraka P/PES₁₀ i P/PES₁₈ za jon Cr(III), primenom 2% HNO₃ došlo do neznatnog povećanja efikasnosti desorpcije (Slika 51 (b)).

Ispitana je i mogućnost ponovne upotrebe nemodifikovanih i alkalno modifikovanih otpadnih prediva P i P/PES, kao adsorbenata kroz dva ciklusa adsorpcije/desorpcije, sa 2% rastvorom HNO₃, kao desorpcionim sredstvom, što je prikazano na Slici 52. Rezultati ispitivanja su pokazali da se uzorci prediva P, P₁₀, P₁₈ (Slika 52 (a)) mogu efikasno koristiti za odvajanje Pb(II) iz vode u najmanje dva ciklusa, dok su za uzorke P/PES, P/PES₁₀, P/PES₁₈ (Slika 52 (b)), dobijene niže vrednosti za efikasnosti uklanjanja.



Slika 52. Ponovna upotreba nemodifikovanih i alkalno modifikovanih uzoraka otpadnih prediva pamuk (a) i pamuk/poliestar (b) kroz dva ciklusa adsorpcije/desorpcije

Coskun i Soykan (Coskun & Soykan, 2006) su modifikovana poliestarska vlakna koristili za uklanjanje jona Pb(II) u pet uzastopnih ciklusa adsorpcije/desorpcije, potvrđujući mogućnost višekratne upotrebe ovih vlakana uz smanjenje efikasnosti adsorpcije za 2,5%. Tran i saradnici (Tran & Chao, 2018) su pokazali da efikasnost šest regenerisanih modifikovanih celuloznih adsorbenata za adsorpciju jona Pb(II) opada sa povećanjem broja ciklusa adsorpcije/desorpcije, pa time i njihovo korišćenje nije više ekonomski isplativo (nakon 5 ciklusa). Generalno, uzrok za smanjenje efikasnosti adsorbenata u procesima adsorpcija/desorpcija može biti što se sa adsorbenta uklanjaju samo joni metala vezani slabim vezama, dok se oni vezani jakim vezama ne desorbuju. Takođe, usled višestrukog broja tretmana sredstvima za desorpciju, može doći do oštećenja strukture adsorbenta i smanjenja broja dostupnih funkcionalnih grupa. Kod ostalih jona, Cd(II), Cr(III) i As(V), na svim uzorcima (P, P₁₀, P₁₈, P/PES, P/PES₁₀, P/PES₁₈), su dobijene niže vrednosti efikasnosti uklanjanja, pa ih nije moguće koristiti u više od jednog ciklusa.

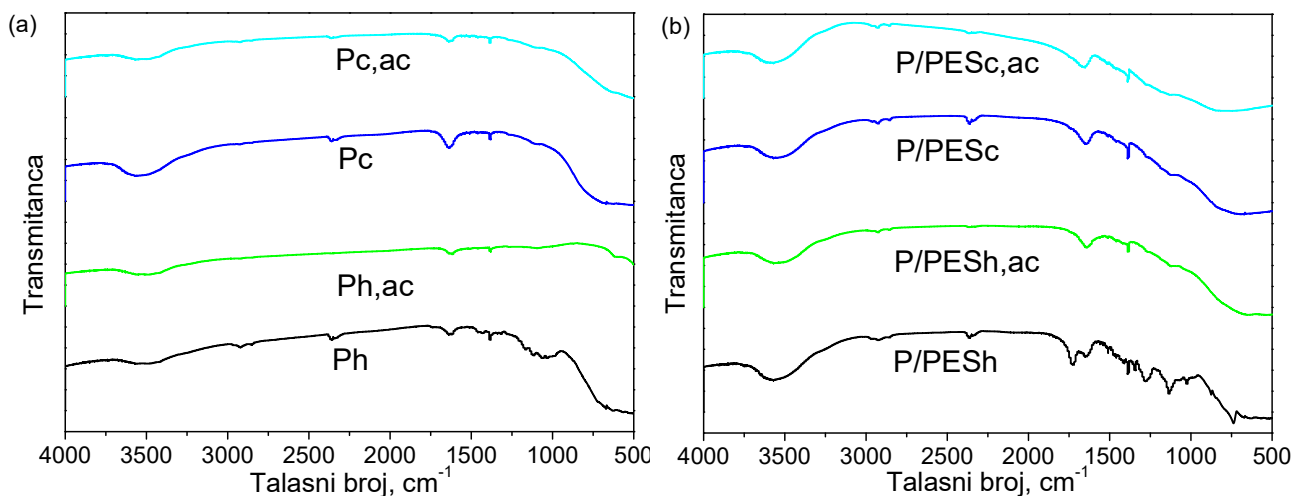
Veoma je važno iz ekoloških i ekonomskih razloga, pratiti životni ciklus materijala koji se koriste kao adsorbenti, posebno kada su oni upotrebljeni za uklanjanje jona teških metala. S obzirom da primenjena hemijska modifikacija P i P/PES sa NaOH nije dala značajno poboljšanje efikasnosti adsorpcije i

potencijalnu ponovnu upotrebu, nemodifikovani P i P/PES bi se mogli koristiti kao jeftini adsorbenti za uklanjanje jona teških metala. Otpadno predivo pamuk je biorazgradivo i ne sadrži nikakve štetne materije osim adsorbovanih teških metala, pa se kao takvo može koristiti za poboljšanje kvaliteta zemljišta kao kompost. Kako su koncentracije jona metala Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V), po toni otpadnog prediva 940 g, 180 g, 260 g i 90 g, redom, može se predložiti priprema komposta u kombinaciji sa đubrivom, u odnosu 1:1000 (Mihajlović et al., 2020). Tako bi se dobila konačna poboljšana kombinacija (kompost-đubrivo), sa optimalnim sadržajem azota i teških metala koja bi bila u dozvoljenim granicama za primenu u poljoprivredi.

4.6. Karakterizacija termički modifikovanih otpadnih prediva Pc, Pc,ac, Ph, Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh, P/PESh,ac

4.6.1. Rezultati FTIR analize termički modifikovanih otpadnih prediva Pc, Pc,ac, Ph, Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh, P/PESh,ac

Termička modifikacija otpadnih prediva pamuk i pamuk/poliestar izvršena je klasičnom i hidrotermalnom karbonizacijom, a FTIR analiza je korišćena za identifikaciju funkcionalnih grupa, karakterističnih za tako dobijene ugljenične materijale. FTIR spektri klasično i hidrotermalno karbonizovanih i aktiviranih prediva pamuka (Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac) su prikazani na Slici 53 (a), a pamuk/poliestra (P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac) na Slici 53 (b).



Slika 53. FTIR spektri termički modifikovanih uzoraka: a) Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac i b) P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac

Kao što se vidi na Slici 53., svi ispitivani uzorci imaju široku traku u oblasti 3650 cm⁻¹-3450 cm⁻¹ koja može poticati od vibracija istezanja O-H veze kod karboksilnih (COOH) ili hidroksilnih (OH) grupa (J. Liu et al., 2019). Međutim, pikovi koji se odnose na O-H veze u svim termički obrađenim uzorcima su oslabljeni u odnosu na pikove prekursora P i P/PES. Sa povećanjem temperature najverovatnije dolazi do dehidracije i gubitka hidroksilnih i karboksilnih grupa (J. Chen & Li, 2020). Postojanje pika na 2920 cm⁻¹ se pripisuje asimetričnim, a na 2850 cm⁻¹ simetričnim vibracijama istezanja C-H veze (karboksilne, metil ili metilenske grupe) (Kharrazi et al., 2020). Takođe, može se uočiti pik na 1640 cm⁻¹ koji potiče

od vibracija savijanja O-H veze ili istežanja alifatične C=C veze, dok pik na 1384 cm⁻¹ potiče od deformacione vibracije C-O veze u karboksilnoj grupi (A. Kalijadis et al., 2015).

Na FTIR spektrima hidrotermalno karbonizovanih uzoraka, Ph i P/PESh, uočava se znatno veći broj traka u opsegu 1800 cm⁻¹-1400 cm⁻¹ u odnosu na hidrotermalno karbonizovane aktivirane uzorke Ph,ac, P/PESh,ac, a najmanji broj traka se uočava kod klasično karbonizovanih uzoraka Pc, Pc,ac, P/PESc, P/PESc,ac. Upoređujući FTIR spektre klasično karbonizovanih i hidrotermalno karbonizovanih uzoraka, možemo pretpostaviti da je veći broj traka kod hidrotermalno karbonizovanih uzoraka posledica nepotpune konverzije celuloznih i neceluloznih komponenti vlakana u ugljenične materijale.

Kako se hidrotermalna karbonizacija izvodi pri blažim uslovima i ne dolazi do potpunog prevođenja prekursora u ugljenični materijal, FTIR spektri ovih uzoraka mogu pokazivati i neke karakteristične trake prekursora (P i P/PES). Tako trake u oblasti 1180-1000 cm⁻¹, uočene kod uzoraka Ph i P/PESh, mogu poticati od istežanja C-O veze (karboksilne grupe, estri, etri). Ove trake su karakteristične jer tokom hidrotermalne karbonizacije, usled hidrolitičke reakcije kod polaznih sirovina dolazi do prekida estarskih i etarskih veza i eliminacije karboksilnih grupa iznad 150 °C (Kasiulienė et al., 2019). Pikovi na 1710 cm⁻¹ i 1240 cm⁻¹ ukazuju na prisustvo estarskih grupa, a pikovi na 870 cm⁻¹ i 720 cm⁻¹ odgovaraju vibracijama savijanja C-H veze benzenovog prstena u poliestarskom lancu. Nakon aktivacije uzorka P/PESh dolazi do nestajanja traka karakterističnih za poliestarsku komponentu (Slika 53 (b)). Takođe, proces aktivacije dovodi do smanjenja intenziteta pikova na 1640 cm⁻¹ i 1384 cm⁻¹ kod uzoraka čiji je prekursor predivo pamuk (Slika 53 (a)).

4.6.2. Rezultati određivanja površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa primenom Bemove titracije

Kvantitativni sastav kiseoničnih kiselih i baznih grupa prisutnih na površini ugljeničnih materijala Ph; P/PESh; Pc; P/PESc; Ph,ac; P/PESh,ac; Pc,ac i P/PESc,ac, određen je Bemovom titracionom metodom (Tabela 16.).

Tabela 16. Kiseonične funkcionalne grupe određene Bemovim titracijama

Uzorak	Bazne grupe, mmol/g	Kisele grupe, mmol/g			Ukupne kisele
		Fenolne	Laktonske	Karboksilne	
Ph	0,983	0,113	2,020	1,649	3,782
Ph,ac	2,134	0,528	2,067	1,345	3,94
Pc	2,327	0,173	2,763	1,797	4,733
Pc,ac	0,713	1,252	1,452	1,235	3,939
P/PESh	0,345	0,215	3,065	1,586	4,866
P/PESh,ac	2,333	1,302	2,142	1,367	4,811
P/PESc	0,890	0,109	3,033	1,247	4,389
P/PESc,ac	0,361	0,608	2,602	0,553	3,763

Ukupne kisele grupe su zastupljenije od baznih za sve uzorke ugljeničnih materijala i kreću se u opsegu 3,763-4,866 mmol/g. Na osnovu ovako dobijenih rezultata se može zaključiti da su površine primenjenih ugljeničnih adsorbenata kisele. Dominantne kisele grupe na površinama ukazuju da su ovi adsorbenti

pogodni za uklanjanje katjona. Od kiselih grupa, kod svih ugljeničnih materijala najzastupljenije su laktonske grupe (najveća količina kod uzorka P/PESh = 3,065 mmol/g, a najmanja kod Pc,ac = 1,452 mmol/g), zatim slede karboksilne (najveća količina kod uzorka Pc = 1,797 mmol/g, a najmanja kod P/PESc,ac = 0,553 mmol/g) i na kraju fenolne (najveća količina kod uzorka P/PESh,ac = 1,302 mmol/g, a najmanja kod P/PESc = 0,109 mmol/g). Najveći sadržaj baznih grupa je dobijen kod uzorka P/PESh,ac = 2,333 mmol/g, a najmanji kod P/PESh = 0,345 mmol/g.

4.6.3. Rezultati određivanja specifične površine i poroznosti

Specifična površina ugljeničnih materijala je veoma značajna za adsorpcioni kapacitet, jer se njenim povećanjem dobija više adsorpcionih mesta za vezivanje jona metala. Rezultati specifične površine, zapremine i prečnika pora termički modifikovanih uzoraka P i P/PES prikazani su u Tabeli 17.

Tabela 17. Karakteristike poroznosti termički modifikovanih uzoraka pamuka i pamuk/poliestra

Parametar	Uzorak							
	Ph	Ph,ac	Pc	Pc,ac	P/PESh	P/PESh,ac	P/PESc	P/PESc,ac
S_{BET} (m ² /g)	0,003	872,2	0,108	885,8	0,640	21,75	0	913,1
S_{ext} (m ² /g)	-	386,1	-	222,5	0,122	19,03	-	157,0
S_{micro} (m ² /g)	-	486,0	-	663,3	0,516	2,72	-	756,1
V_{total} (cm ³ /g)	-	0,532	0,002	0,518	0,010	0,035	-	0,511
V_{micro} (cm ³ /g)	-	0,269	0,001	0,359	0,0004	0,002	-	0,404
D_{mean} (nm)	-	4,82	-	4,57	28,75	8,93	-	4,07

Dobijeni rezultati pokazuju da termička modifikacija karbonizacijom, bilo klasičnom ili hidrotermalnom, ne dovodi do razvoja specifične površine materijala (S_{BET}). Dobijene vrednosti S_{BET} za neaktivirane uzorke (Ph, Pc, P/PESh i P/PESc) su bile u opsegu od 0 - 0,64 m²/g. Pri ovako niskim vrednostima S_{BET} nije moguće odrediti zapreminu pora i srednji prečnik pora (D_{mean}). Od neaktiviranih uzoraka, najveću vrednost $S_{BET} = 0,64$ m²/g, ima P/PESh sa srednjim prečnikom pora 28,75 nm, na osnovu čega se klasifikuje kao mezoporozni materijal (opseg efektivnog prečnika kod mezoporoznih materijala je od 2 nm-50 nm). S druge strane uzorak P/PESc nema specifičnu površinu, što može biti posledica delimičnog topljenja poliestarske komponente (Hanoğlu et al., 2019) i potpunog zatvaranja pora prisutnih na površini karbonizovane pamučne komponente. Primenom procesa aktivacije, povećava se specifična površina i poroznost karbonizovanih uzoraka uz smanjenje srednjeg prečnika pora. Nakon aktivacije sa KOH, kod klasično i hidrotermalnih karbonizovanih uzoraka Ph,ac, Pc,ac i P/PESc,ac došlo je do povećanja specifične površine (872,15 m²/g, 885,76 m²/g i 913,07 m²/g), redom. Objašnjenje za ovakve rezultate može biti u mogućnosti ugradnje jona kalijuma (iz aktivacionog sredstva KOH) u strukturu ugljeničnog materijala, koji dovodi do formiranja različitih jedinjenja (npr. K₂O, K₂CO₃), pri čemu se ona nakon aktivacije, ispiraju i uklanjaju sa površine materijala ostavljajući za sobom slobodnu poroznu površinu (Amen et al., 2020). Iako se na osnovu srednjeg prečnika pora svi materijali mogu klasifikovati kao mezoporozni, uzorci Ph,ac, Pc,ac i P/PESc,ac pokazuju veći udeo mikroporozne površine u ukupnoj specifičnoj površini.

Da aktivacija povećava specifičnu površinu ugljeničnih pamučnih vlakana pokazali su Chiu i Ng (Chiu & Ng, 2012), koji su za karbonizovano pamučno vlakno i aktivirano ZnCl₂, dobili vrednost $S_{BET} = 2060$

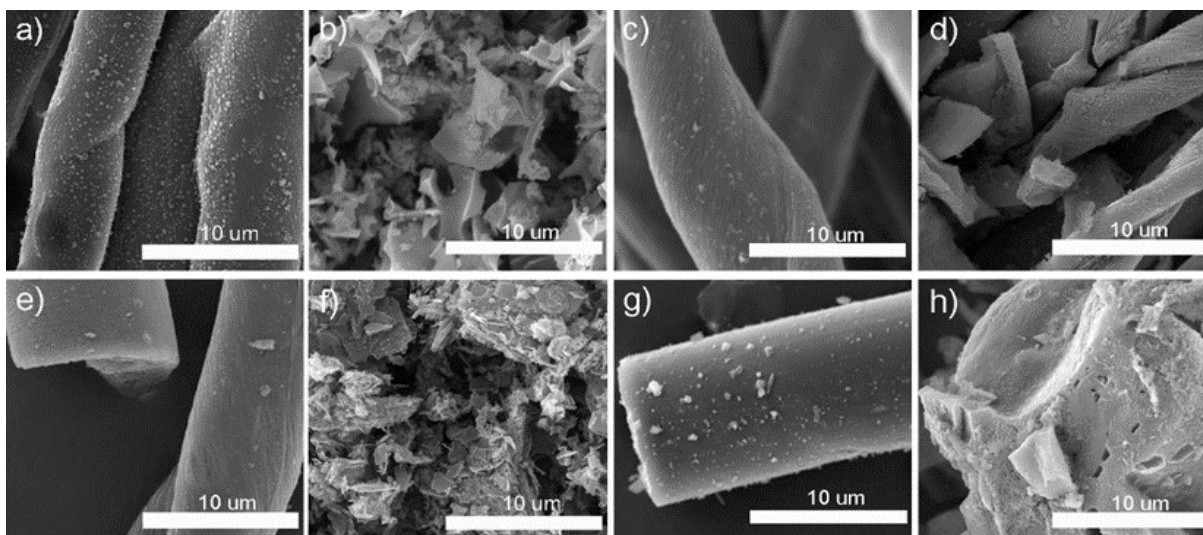
m²/g i zaključili da se radi o mikroporoznom materijalu sa očuvanom vlaknastom strukturom polaznog prekursora.

Boudrahem i saradnici (Boudrahem et al., 2020), su u svojoj studiji pokazali da je otpadna pamučna tkanina, karbonizovana i aktivirana sa H₃PO₄, mikroporozna, sa zadržanim oblikom vlakana prekursora i S_{BET} = 1150 m²/g.

Jedino kod hidrotermalno karbonizovanog i aktiviranog uzorka P/PESh,ac, specifična površina ima nisku vrednost (21,75 m²/g) i verovatno je posledica nepotpuno razgrađene poliestarske komponente u mešavini, koja je prouzrokovala zatvaranje pora. Kod mešavine pamuk/poliestar koja je klasično karbonizovana, a zatim aktivirana sa KOH (P/PESc,ac), dobijena je najveća specifična površina (913,07 m²/g). Ovakav postupak klasične karbonizacije (900 °C, brzinom zagrevanja 5 °C/min) i naknadne aktivacije (KOH:P/PESc,ac=1:2, 900 °C, brzinom zagrevanja 5 °C/min), doveo je do razgradnje poliestarske komponente uz otvaranje pora u postupku hemijske aktivacije pomoću KOH.

4.6.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija termički modifikovanih prediva

Na Slici 54. prikazane su SEM fotografije termički modifikovanih prediva P i P/PES. Nakon izvršene hidrotermalne karbonizacije prekursora prediva pamuka i pamuk/poliestra (Ph i P/PESh) (Slike 54 (a) i (e)), pamučna komponenta ugljeničnog materijala se odlikuje spiralno uvijenim vlaknima, a poliestarska glatkim filamentom. Kod uzorka Ph se na površini uočavaju sferne čestice, koje su karakteristične za hidrotermalno karbonizovane materijale. Nakon aktivacije pomoću KOH, hidrotermalno karbonizovanih uzoraka (Ph,ac i P/PESh,ac) (Slike 54 (b) i (f)), dolazi do razaranja vlaknaste strukture, kako pamučne, tako i poliestarske komponente u uzorcima.



Slika 54. SEM fotografije uzoraka: a) Ph; b) Ph,ac; c) Pc; d) Pc,ac; e) P/PESh; f) P/PESh,ac; g) P/PESc; h) P/PESc,ac

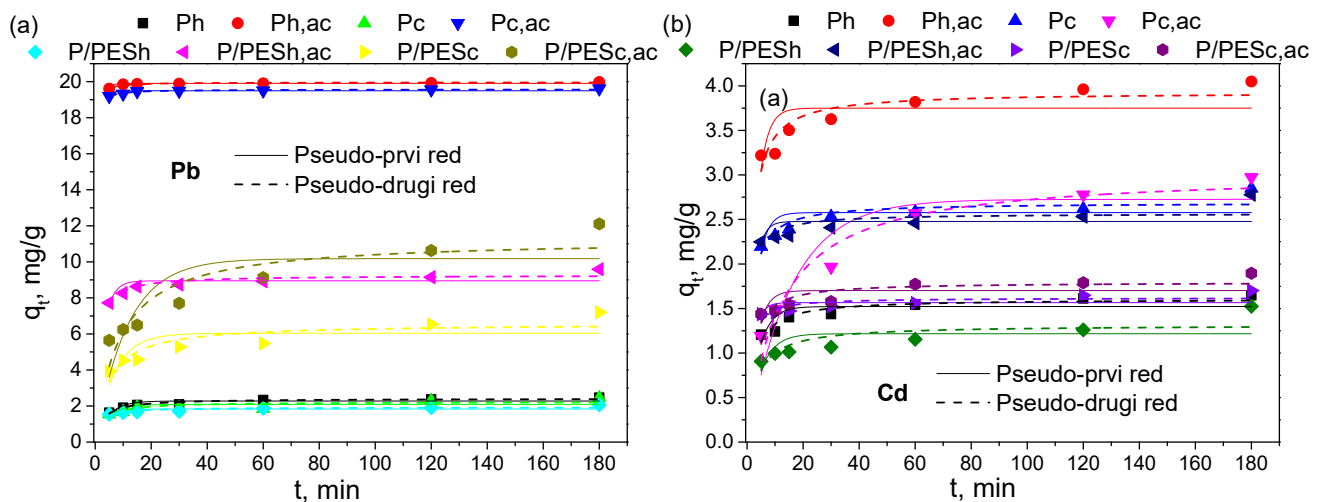
Nakon klasične karbonizacije polaznih materijala (Slike 54 (c) i (g)), ugljenični materijali Pc i P/PESc, su zadržali vlaknastu strukturu obe, pamučne i poliestarske komponente. Slično ponašanje je primećeno i kod uzorka dobijenih nakon aktivacije (Pc,ac i P/PESc,ac) (Slike 54 (d) i (h)), pri čemu na SEM fotografijama uzorka P/PESc,ac nije primećeno prisustvo poliestarske komponente. Ovaj rezultat je najverovatnije posledica primenjenih uslova termičke modifikacije, pri čemu nakon uzastopnih procesa

karbonizacije i aktivacije dolazi do potpune razgradnje i nestajanja karbonizovane poliestarske komponente prediva. Do sličnih zapažanja su došli i Hanoglu i saradnici (Hanoğlu et al., 2019) nakon klasične karbonizacije mešavine vlakana pamuk/poliestar. Oni su pokazali da na temperaturi od 300 °C dolazi do topljenja poliestarske komponente i njenog kondenzovanja na vlaknima pamuka, a nakon karbonizacije na 800 °C, došlo je do nestanka poliestarske komponente u mešavini vlakana i do njene potpune karbonizacije na površini pamučne komponente.

4.7. Adsorpcija jona olova i kadmijuma na termički modifikovanim otpadnim predivima

4.7.1. Kinetika adsorpcije jona olova i kadmijuma na termički modifikovanim adsorbentima

Zavisnost adsorpcije od vremena, kao i slaganje eksperimentalnih podataka sa modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za adsorpciju jona (a) olova i (b) kadmijuma na termički modifikovanim i aktiviranim predivima pamuk i pamuk/poliestar (Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESH i P/PESH,ac) prikazano je na Slici 55. Kinetički parametri su prikazani u Tabeli 18. Kod uzoraka Pc,ac i Ph,ac prilikom uklanjanja jona Pb(II) (Slika 55 (a)), adsorpcija je bila veoma brza, pri čemu je ravnotežna adsorpcija uspostavljena već nakon 15 minuta. Kod svih ostalih uzoraka, ranoteža je uspostavljena nakon 180 minuta. Takođe, uzorci Ph,ac i Pc,ac su se pokazali kao najefikasniji, uklonivši 99,9% i 98,1% jona Pb(II), redom. Kod ostalih uzoraka efikasnost je bila u opsegu 10,2%-60,5%.



Slika 55. Slaganje eksperimentalnih podataka sa modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za adsorpciju jona: a) olova i b) kadmijuma na uzorcima Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESH i P/PESH,ac

Eksperimentalno dobijene vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta za adsorpciju jona Pb(II) prate sledeći niz Ph,ac > Pc,ac > P/PESc,ac > P/PESH,ac > P/PESc > Ph > Pc > P/PESH, dok je za adsorpciju jona Cd(II) taj niz Ph,ac > Pc,ac > Pc > P/PESH,ac > P/PESc,ac > P/PESc > Ph > P/PESH (Tabela 18). Kao što se iz Tabele 18. može videti, najveće vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta su postignute kod uklanjanja jona Pb(II) na uzorcima hidrotermalno i klasično karbonizovanih i aktiviranih prediva pamuka (19,98 mg/g i 19,61 mg/g), a duplo manje kod termički modifikovanih i aktiviranih prediva pamuk/poliestar (9,59 mg/g i 12,11 mg/g). U poređenju sa jonima Pb(II), za jone Cd(II) su dobijene skoro

šest puta niže vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta (1,52 mg/g - 4,05 mg/g). Veće vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta za jone Pb(II) mogu biti posledica većih jonskih radijusa i elektronegativnosti u odnosu na jone Cd(II). Takođe, aktivirani ugljeni materijali (Pc,ac, Ph,ac, P/PESc,ac i P/PESh,ac) imaju veće vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta u poređenju sa neaktiviranim ugljeničnim materijalima (Pc, Ph, P/PESc i P/PESh).

Tabela 18. Kinetički parametri za adsorpciju jona Pb(II) i Cd(II) na uzorcima Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac

Jon metala	Uzorak	Parametri pseudo-prvog reda			Parametri pseudo-drugog reda			
		R^2	k_1 (1/min)	$q_{e,mod}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/(mg min))	$q_{e,mod}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)
Pb(II)	Ph	0,71124	0,216	2,28	0,94000	0,159	2,42	2,46
	Ph,ac	0,85576	0,842	19,91	0,91098	0,607	19,96	19,98
	Pc	0,37743	0,219	2,09	0,62897	0,163	2,23	2,45
	Pc,ac	0,55137	0,831	19,49	0,92393	0,493	19,57	19,61
	P/PESh	0,28953	0,325	1,83	0,70164	0,325	1,93	2,06
	P/PESh,ac	0,54732	0,372	8,95	0,86901	0,100	9,26	9,59
	P/PESc	0,45856	0,147	6,04	0,74652	0,033	6,57	7,20
	P/PESc,ac	0,55807	0,087	10,18	0,78998	0,010	11,28	12,11
Cd(II)	Ph	0,47925	0,255	1,52	0,85098	0,295	1,61	1,65
	Ph,ac	0,31121	0,337	3,75	0,78406	0,175	3,93	4,05
	Pc	0,38318	0,344	2,58	0,77663	0,276	2,69	2,85
	Pc,ac	0,81415	0,065	2,73	0,92868	0,029	3,03	2,97
	P/PESh	0,23811	0,212	1,22	0,56231	0,243	1,31	1,52
	P/PESh,ac	0,10068	0,446	2,48	0,50107	0,417	2,57	2,78
	P/PESc	0,10892	0,468	1,57	0,57988	0,714	1,62	1,70
	P/PESc,ac	0,24399	0,317	1,70	0,69611	0,327	1,80	1,90

Primenom aktivacionog sredstva KOH došlo je do povećanja poroznosti i specifične površine kod svih uzoraka (Tabela 17.), a time i većih kapaciteta adsorpcije u odnosu na neaktivirane uzorke. Veće vrednosti adsorpcionih kapaciteta kod aktiviranih uzoraka su i posledica povećanog sadržaja kiseoničnih ukupnih kiselih grupa na površini uzoraka nakon aktivacije. Došlo je do povećanja sadržaja fenolnih, laktonskih i karboksilnih funkcionalnih grupa (Tabela 16.), koje mogu poslužiti kao glavna adsorpciona mesta za jone metala. Na osnovu dobijene vrednosti koeficijenta korelacije (R^2), može se zaključiti da je adsorpcija jona Pb(II) i Cd(II) na svim termički modifikovanim i aktiviranim uzorcima, u saglasnosti sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, koji ukazuje da se na površini ugljeničnog materijala adsorpcija odvija složenim mehanizmom, i da hemisorpcija može imati najznačajniju ulogu u određivanju ukupne brzine reakcije. Ravnotežni kapaciteti adsorpcije, određeni modelom pseudo-drugog reda ($q_{e,mod}$), bili su u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima ($q_{e,exp}$). Ovaj model pretpostavlja da adsorpcija zavisi u velikoj meri od broja aktivnih mesta na površini materijala (Choudhary & Paul, 2018). U početku su mnoga aktivna mesta dostupna, tako da je brzina adsorpcije velika. Sa povećanjem vremena adsorpcije, aktivna mesta postaju zauzeta, njihov broj se smanjuje, a time i brzina adsorpcije.

Da se adsorpcija teških metala ugljениčnim materijalima odvija i kontroliše različitim mehanizmima (fizička adsorpcija, jonska izmena, elektrostatičko privlačenje, precipitacija, kompleksiranje i interakcija π -katjon), pokazalo je niz istraživača u svojim radovima.

Wang i saradnici (H. Wang et al., 2015), su za karbonizovano i aktivirano sa KMnO_4 drvo hikorije, ispitujući adsorpciju jona Pb(II) , Cu(II) i Cd(II) , zaključili da se uklanjanje jona metala odvijalo uglavnom mehanizmom površinske adsorpcije preko površinskih čestica MnOx i funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik. Fizička adsorpcija, tj. proces difuzije i taloženja jona teških metala u porama ugljениčnih materijala se odvijao bez formiranja hemijskih veza.

Tyagi (Tyagi, 2022) je koristeći karbonizovanu travu *Vetiveria zizanioides* za uklanjanje jona Pb , As , Cu , Ni , Cd i Cr , pokazao da je glavni mehanizam uklanjanja Pb(II) na pH 6 bio elektrostatičko privlačenje pozitivno naelektrisanog jona Pb(II) i negativne površine ugljениčnog materijala, a da su nakon aktivacije sa H_3PO_4 , hidroksilne i karboksilne grupe podlegle površinskom kompleksiranju sa teškim metalima. Prisustvo fenolnih, laktonskih i karboksilnih grupa, koje u svom sastavu sadrže kiseonik, može povećati površinsku oksidaciju ugljениčnog materijala, a time poboljšati mehanizam kompleksiranja metala.

Da je kinetika adsorpcije u saglasnosti sa modelom pseudo-drugog reda, tj. da se adsorpcija pripisuje hemijskom procesu, pokazali su Xia i saradnici (Xia et al., 2019), korišćenjem hidrotermalno karbonizovane i aktivirane sa H_2O_2 piljevine za uklanjanje jona olova. Oni su za aktivirane materijale dobili veće adsorpcione kapacitete u odnosu na neaktivirane što su povezali sa većim sadržajem funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik (hidroksilnih i karboksilnih). Dominantni mehanizam je kompleksiranje sa jonima Pb(II) , ali i interakcija $\text{Pb} - \pi$, što su i potvrdili FTIR spektrima.

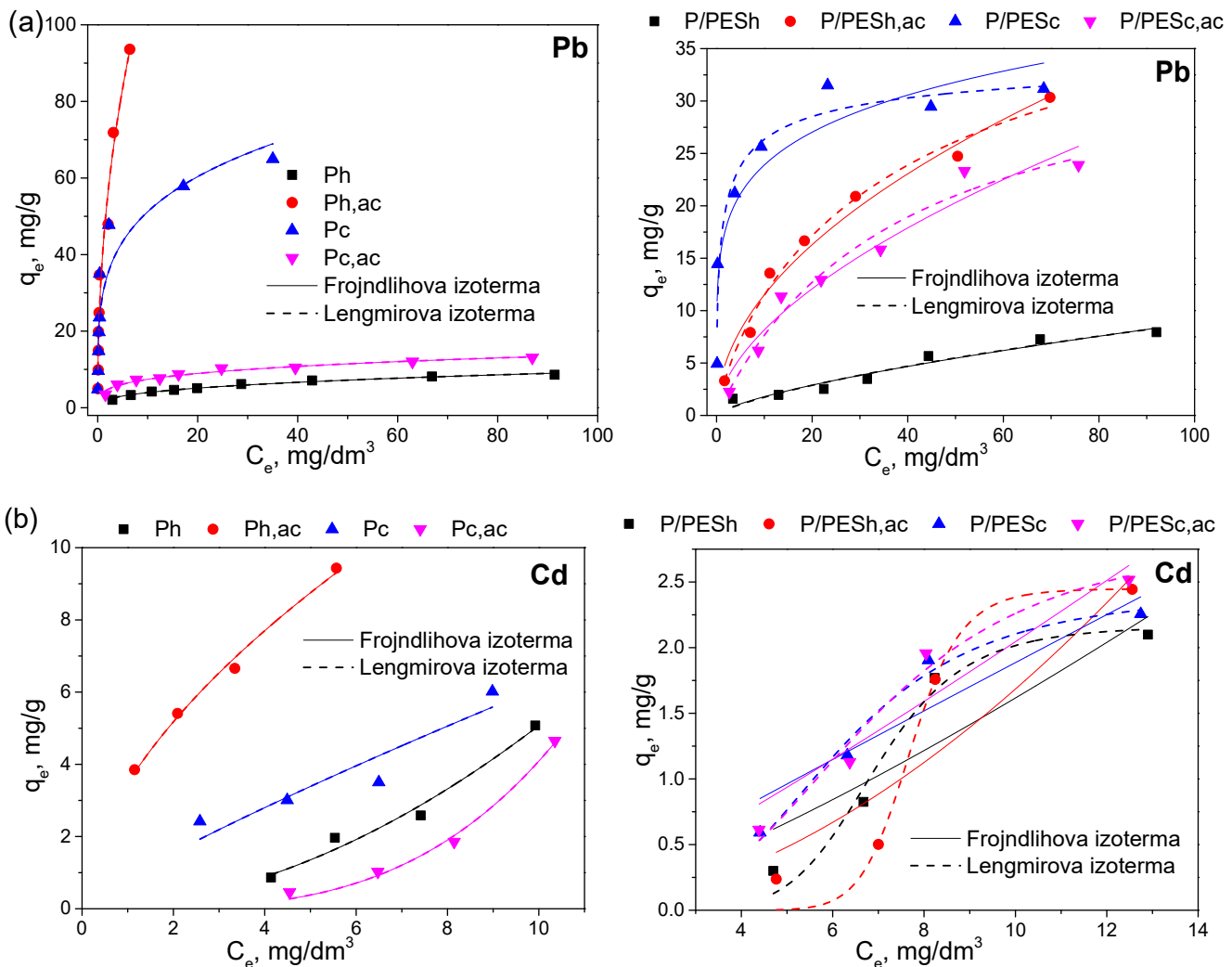
Khoshbouy i saradnici (Khoshbouy et al., 2018) ispitivali su HTC i aktivirane sa HNO_3 , grane drveća, za adsorpciju jona Cd(II) i pretpostavili da primarni mehanizam uklanjanja jona Cd(II) iz rastvora može biti jonska izmena sa koegzistirajućim katjonima (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}). S druge strane, Zhou i saradnici (Z. Zhou et al., 2018) su utvrdili da joni Cd(II) imaju bolji afinitet prema kiseoničnim funkcionalnim grupama, pa je $\text{Cd} - \pi$ interakcija glavni adsorpcioni mehanizam.

Adsorpcija jona Pb(II) na hidrotermalno karbonizovanim i aktiviranim sa KOH kominama grožđa je postignuta mehanizmom jonske razmene, hemisorpcijom i $\text{Pb} - \pi$ interakcijama. Aktivacija KOH je poboljšala adsorpciju jona Pb u odnosu na nemodifikovani materijal. Kinetika adsorpcije, je kao i kod većine ugljениčnih materijala, pratila model pseudo-drugog reda (J. T. Petrović et al., 2016).

4.7.2. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona olova i kadmijuma na termički modifikovanim adsorbentima

Za dobijanje informacija o sistemu, ugljениčni materijal - joni olova i kadmijuma u ravnotežnom stanju, pri konstantnoj temperaturi, korišćene su adsorpcione izoterme. Dobijeni ravnotežni eksperimentalni rezultati su modelovani Lengmirovim i Frojndlihovim adsorpcionim izotermama i prikazani na Slici 56., dok su vrednosti parametara predstavljene u Tabeli 19.

Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih uzoraka rastu sa povećanjem početne koncentracije (Slika 56 (a)). Razlog za ovakav efekat je što se sa povećanjem početne koncentracije jona teških metala adsorpcija odvija ne samo na površini adsorbenta, već i u unutrašnjosti ugljениčnog materijala, povećavajući na taj način adsorpcioni kapacitet. Veća početna koncentracija jona teških metala pojačava pokretačku snagu za prevazilaženje otpora prenosu mase između rastvora i ugljениčnog materijala, čime se povećava verovatnoća sudara između adsorbata i površine adsorbenta (Qiu et al., 2021). Taj porast je posebno izražen kod uzorka Ph,ac prilikom uklanjanja jona Pb(II) (Slika 56 (a)).



Slika 56. Adsorpcione izoterme za adsorpciju jona: a) Pb(II) i b) Cd(II) na ugljeničnim materijalima: Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac

Takođe, može se primetiti da primenjena aktivacija sa KOH povećava adsorpcioni kapacitet kod hidrotermalno karbonizovanog uzorka pamuka (Ph,ac), $Q_0 = 3345,0$ mg/g, u odnosu na neaktiviran uzorak (Ph), $Q_0 = 260,8$ mg/g. Sun i saradnici (K. Sun et al., 2015) su pokazali da aktivacija sa KOH, hidrotermalno karbonizovane piljevine, pšenične slame i stabljike kukuruza, povećava adsorpciju jona Cd(II) za 2-3 puta, jer je došlo do povećanja sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa (posebno karboksilnih). Za razliku od hidrotermalno karbonizovanog uzorka, klasično karbonizovan uzorak pamuka (Pc) ima veću vrednost adsorpcionog kapaciteta za jone Pb(II) u odnosu na aktiviran uzorak sa KOH (Pc,ac).

Kod termički modifikovanih uzoraka pamuk/poliestar (P/PESh, P/PESh,ac, P/PESc i P/PESc,ac), prilikom uklanjanja jona Pb(II), dobijene su mnogo niže vrednosti adsorpcionih kapaciteta u odnosu na termički modifikovan i aktiviran pamuk. Aktivacija hidrotermalno karbonizovanog uzorka pamuk/poliestar nije dovela do povećanja adsorpcionog kapaciteta. Neaktiviran hidrotermalno karbonizovan uzorak pamuk/poliestar (P/PESh) je imao skoro duplo veći adsorpcioni kapacitet za uklanjanje jona Pb(II) u odnosu na aktiviran (P/PESh,ac), bez obzira na njegovu veoma nisku vrednost

specifične površine 0,64 m²/g. Ovakvo ponašanje je najverovatnije posledica visokog udela kiselih kiseoničnih grupa na površini uzorka P/PESh koje mogu biti zaslužne za adsorpciju jona metala. Takođe, aktivacijom klasično karbonizovanih uzoraka pamuk/poliestar došlo je do značajnog povećanja vrednosti specifične površine (za uzorak P/PESc,ac $S_{BET} = 913,07$ m²/g), ali ne i do značajnijeg povećanja adsorpcionih kapaciteta. Da visoka vrednost specifične površine i porozna struktura kod karbonizovanih materijala ne moraju da budu glavni faktori adsorpcije teških metala pokazali su Yu i saradnici (Yu et al., 2018), uklanjajući jone Cu(II) i Pb(II) pomoću karbonizovane slame useva i pretpostavili su da bi prisutne kiseonične funkcionalne grupe mogle u velikoj meri doprineti uklanjanju teških metala.

Tabela 19. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona Pb(II) i Cd(II) na termički modifikovanim predivima

Jon metala	Uzorak	Lengmirova izoterma			Frojdlihova izoterma		
		Q_0 (mg/g)	b (dm ³ /mg)	R^2	K_f ((mg/g)/(mg/dm ³) ^{1/n})	$1/n_f$	R^2
Pb(II)	Ph	260,8	0,006	0,99999	1,683	0,372	0,98237
	Ph,ac	3345,0	0,012	0,99999	40,596	0,448	0,95892
	Pc	1570,9	0,019	0,99998	29,589	0,238	0,85871
	Pc,ac	299,4	0,013	0,99999	3,997	0,269	0,96589
	P/PESh	81,6	0,004	0,94043	0,361	0,694	0,92571
	P/PESh,ac	49,7	0,046	0,98189	3,634	0,501	0,97498
	P/PESc	35,6	0,895	0,90096	15,875	0,178	0,85810
	P/PESc,ac	36,7	0,026	0,95827	2,215	0,566	0,94647
Cd(II)	Ph	1357,0	4,62E-05	0,93807	0,063	1,906	0,96911
	Ph,ac	843,4	0,00414	0,97853	3,480	0,573	0,98945
	Pc	2894,8	2,97E-04	0,61065	0,858	0,853	0,80551
	Pc,ac	2084,0	7,31E-07	0,97801	0,002	3,426	0,98905
	P/PESh	2,2	1,01E-06	0,92372	0,086	1,275	0,71281
	P/PESh,ac	2,4	4,81E-13	0,94990	0,026	1,807	0,76007
	P/PESc	2,4	9,55E-04	0,95490	0,201	0,972	0,80061
	P/PESc,ac	2,9	0,0015	0,93691	0,153	1,127	0,86951

Proces adsorpcije na svim termički modifikovanim i aktiviranim predivima (Pc, Pc,ac, Ph, Ph,ac, P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac), za jone Pb(II), prema dobijenim vrednostima koeficijenta korelacije R^2 (0,90096-0,99999), bolje opisuje Lengmirov model. Lengmirov izotermni model podrazumeva jednoslojnu, homogenu adsorpciju i na osnovu šireg pregleda savremene literature, uglavnom je zastupljen prilikom uklanjanja teških metala kod ugljeničnih materijala čiji su prekursori celulozni materijali (Duan et al., 2020; Anastopoulos et al., 2019). Takođe, ovaj model ukazuje na hemijsku prirodu adsorpcije (Şencan et al., 2015) i pojavu zasićenosti adsorbenta. Od bitnog značaja za adsorpciju teških metala je prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih materijala (fenolne i karboksilne), koje imaju sposobnost da vežu teške metale davanjem jednog elektronskog para kiseonika jonima metala u rastvoru.

Od svih ispitivanih uzoraka, prilikom uklanjanja jona Pb(II), maksimalni adsorpcioni kapacitet je postignut za uzorak Ph,ac ($Q_0 = 3345,0$ mg/g), što se može pripisati relativno velikoj specifičnoj površini $S_{BET} = 872,15$ m²/g (Tabela 17.) i prisustvu kiselih površinskih funkcionalnih grupa (Tabela 16.) pogodnih za adsorpciju jona Pb(II). Takođe i visoka vrednost Frojndlihove konstante, $K_f = 40,596$, ukazuje na visoki adsorpcioni kapacitet, odnosno na veliki afinitet uzorka Ph,ac prema Pb(II) u odnosu na ostale uzorke. Vrednosti bezdimenzionalne konstante heterogenosti $1/n_f$ (za sve uzorke prilikom uklanjanja jona Pb(II)), su u intervalu od 0,178 – 0,694. Kako su vrednosti manje od jedinice, oblik izoterme je konveksan (Slika 56 (a)), što znači da sa porastom početne koncentracije jona Pb(II) raste slobodna energija adsorpcije, a time i jača interakcija između uzoraka i jona Pb(II). S obzirom da za Lengmirov model važi proces hemisorpcije, a dobijene vrednosti $1/n_f < 1$ (0,178 – 0,694) ukazuju na heterogenu površinu adsorbenta, može se pretpostaviti da se mehanizam adsorpcije verovatno odvija kombinacijom fizičke i hemijske adsorpcije, zahvaljujući prisustvu kiseoničnih funkcionalnih grupa koje imaju visoke afinitete za vezivanje jona Pb(II).

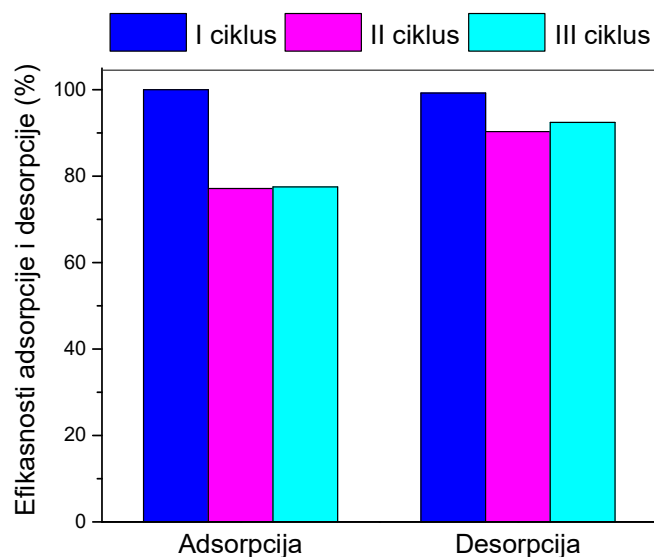
Vrednosti koeficijenta korelacije R^2 pokazuju da proces adsorpcije na termički modifikovanim i aktiviranim predivima (Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac), za jone Cd(II), bolje opisuje Frojndliov izotermni model, koji važi prvenstveno za energetski heterogenu površinu na kojoj su adsorbovani joni u međusobnoj interakciji. Dobro slaganje sa Frojndliovim izotermnim modelom dobili su Yin i saradnici (Yin et al., 2019), uklanjajući jone Cd(II), pomoću karbonizovane zeljaste biljke *Typha orientalis*. Oni su pokazali da se mehanizam adsorpcije može pripisati hemijskim vezivanjima (površinsko kompleksiranje, razmena jona i elektrostatičko privlačenje) i fizičkim mikroporoznim interakcijama.

Rezultati izoterme prilikom uklanjanja jona Cd(II) su pokazali mnogo veće adsorpcione kapacitete kod termički modifikovanih prediva pamuka Pc ($Q_0 = 2894,8$ mg/g), Pc,ac ($Q_0 = 2084,0$ mg/g), Ph ($Q_0 = 1357,0$ mg/g) i Ph,ac ($Q_0 = 843,4$ mg/g) (Slika 56 (b) i Tabela 19) u poređenju sa predivima pamuk/poliestar P/PESh, P/PESh,ac P/PESc i P/PESc,ac, koje se kreću u opsegu $Q_0 = 2,2-2,9$ mg/g. Aktivacija klasično i hidrotermalno karbonizovanih uzoraka pamuka nije dovela do povećanja adsorpcionih kapaciteta prilikom uklanjanja jona Cd(II). Najviši adsorpcioni kapacitet za uklanjanje jona Cd(II) je dobijen kod klasično karbonizovanog neaktiviranog uzorka Pc ($Q_0 = 2894,8$ mg/g), koji se može pripisati velikom sadržaju kiseoničnih funkcionalnih grupa fenolnih, karboksilnih i laktonskih (sadržaj ukupnih kiselih grupa je 4,733 mmol/g), pogodnih za adsorpciju jona Cd(II).

Kod uzoraka (P/PESc, P/PESc,ac, P/PESh i P/PESh,ac), prilikom uklanjanja jona Cd(II), prisutno je bolje slaganje sa Lengmirovim modelom ($R^2=0,92372-0,95490$). Bezdimenzionalna konstanta heterogenosti $1/n_f$ je imala vrednosti približno i veće od jedinice (0,972-1,807), što je ukazivalo da sa porastom koncentracije jona Cd(II) opada slobodna energija za dalju adsorpciju. Vrednosti $1/n_f > 1$ karakteristične su za kooperativnu adsorpciju, gde adsorbovane čestice Cd(II) pospešuju dalju adsorpciju, odnosno kada joni Cd(II) imaju nizak afinitet prema termički obrađenim predivima P/PES. Takav nizak afinitet Cd(II) prema adsorbentu, pri nižim koncentracijama, uzrokuje nisku adsorpciju. Međutim, kada se Cd(II) već adsorbuje, adsorbent/Cd(II) interakcija pospešuje adsorpciju narednih adsorbata iz rastvora. Ovakve vrednosti $1/n_f > 1$ su u saglasnosti sa tipom dobijenih adsorpcionih izoterme, koje prolaze kroz više "platoa" (R. Petrović et al., 2020).

4.8. Mogućnost ponovne upotrebe karbonizovanih materijala

Mogućnost ponovne upotrebe termički modifikovanih prediva ispitana je adsorpcijom jona olova na uzorku Ph,ac koji je pokazao najveći adsorpcioni kapacitet. Postupak adsorpcije/desorpcije u protočnom sistemu je vršen u tri ciklusa, pri čemu je kao desorpcioni reagens korišćena HNO₃. Rezultati efikasnosti adsorpcije (%) i efikasnosti desorpcije (%) za sva tri ciklusa su prikazani na Slici 57.



Slika 57. Efikasnosti adsorpcije i desorpcije jona Pb(II) u tri ciklusa na adsorbentu Ph,ac

Kao što se vidi sa slike, efikasnost adsorpcije jona Pb(II) u prvom ciklusu na uzorku Ph,ac je 100%, dok je efikasnost desorpcije za prvi ciklus 99,23%, što znači da je 0,77% jona olova nepovratno adsorbovano. U drugom i trećem ciklusu dobijene su niže vrednosti efikasnosti adsorpcije (77,16% i 77,53%), ali su efikasnosti desorpcije i dalje bile relativno visoke (90,33% i 92,43%). Na osnovu rezultata može se zaključiti da iako dolazi do smanjenja efikasnosti adsorpcije u odnosu na prvi ciklus, vrednosti su i dalje visoke pa se ovaj materijal može ponovo koristiti. Dobijene visoke vrednosti efikasnosti desorpcije ukazuju na pretpostavku da su joni Pb(II) slabim silama vezani za adsorbente.

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa sličnim istraživanjima i primećen je sličan trend. Gao i saradnici (L. Gao et al., 2021) su karbonizovane stabljike pamuka efikasno koristili za uklanjanje jona Pb(II), u najmanje tri ciklusa. Nakon prvog ciklusa regeneracije, efikasnosti adsorpcije/desorpcije bile su 95,2% / 89,4%, a nakon trećeg ciklusa 85,1% / 62,6%. Kao desorpciono sredstvo koristili su HNO₃, pri čemu je u procesu desorpcije došlo do oslobađanja jona Pb(II) sa površine karbonizovanog materijala, i ono se pritom moglo reciklirati i ponovo koristiti kao sirovina. Ponovnu upotrebu karbonizovanih koštica trešnje su ispitali Pap i saradnici (Pap et al., 2016), kroz tri ciklusa adsorpcije/desorpcije jona Pb(II), Cd(II) i Ni(II), koristeći HNO₃ kao desorpciono sredstvo. U prvom ciklusu, desorbovano je 98% adsorbovanih jona Pb(II), a nakon trećeg ciklusa efikasnost desorpcije bila je oko 90%.

4.9. Uperedni pregled adsorpcionih svojstava korišćenih otpadnih prediva P i P/PES sa rezultatima sličnih istraživanja

Uperedni pregled kapaciteta/efikasnosti adsorpcije korišćenih nemodifikovanih i modifikovanih prediva P i P/PES, prilikom uklanjanja jona metala iz vodenih rastvora, sa rezultatima sličnih istraživanja je prikazan u Tabelama 20. i 21. Poređenje adsorpcionih kapaciteta/efikasnosti otpadnih prediva otežano je usled razlike u samim materijalima, kao i primenjenim eksperimentalnim uslovima (koncentracija jona metala, pH vrednost rastvora, temperatura, doza adsorbena).

Tabela 20. Pregled pamučnih materijala kao adsorbenata teških metala

Adsorbent/modifikacija	Teški metal/ metali	Kapacitet adsorpcije/ efikasnost adsorpcije	Referenca	
Nemodifikovan adsorbent	Otpadna vlakna pamučnog teksasa	Pb(II) Cd(II) Zn(II) As(V)	11,00-30,30 mg/g 4,30-11,20 mg/g 5,40-15,40 mg/g 1,96 i 3,30 mg/g	(Mendoza-Castillo et al., 2015)
	Različiti otpadni delovi pamuka <i>Gossypium hirsutum</i>	Pb(II)	45,01 mg/g	(Riaz et al., 2009)
	Različiti otpadni delovi pamuka <i>Gossypium barbadense</i>	Cd(II)	89,20 %	(Fawzy et al., 2018)
	Otpadno predivo pamuk (P)	Pb(II) Cd(II) Cr(III) As(V)	890,80 µg/g /99,3% 191,70 µg/g /98,9% 236,20 µg/g/86,0% 72,90 µg/g/27,5%	Ovaj rad
Hemijski modifikovan adsorbent	Pamuk modifikovan limunskom kiselinom	Pb(II) Cd(II)	255,00 mg/g 248,00 mg/g	(Nhung & Thanh, 2019)
	Pamuk funkcionalizovan porfirinom (CPT)	Cd(II)	0,8638 mmol/g	(C. Liu et al., 2017)
	Pamučna vlakna funkc. tetraetilenpentaminom i hitozanom (CTPC)	Cu(II) Pb(II) Cr(III)	81,97 mg/g 123,46 mg/g 72,99 mg/g	(Niu et al., 2019)
	Amfiprotski pamuk (AP-pamuk)	Pb(II) Cu(II)	70,60 mg/g 88,90 mg/g	(Xiong et al., 2014)
	Pamučni netkani materijal funkcionalizovan aminom (EDA- GMA-g-NCF)	As(V)	217,39 mg/g	(Korpayev et al., 2018)
	Otpadno predivo pamuka modifikovano sa 10% NaOH (P ₁₀)	Pb(II) Cd(II) Cr(III) As(V)	945,40 µg/g/95,8% 198,90 µg/g/85,2% 247,50 µg/g/99,1% 99,70 µg/g/27,70%	Ovaj rad
	Otpadno predivo pamuka modifikovano sa 18% NaOH (P ₁₈)	Pb(II) Cd(II) Cr(III) As(V)	954,70 µg/g/92,60% 214,60 µg/g/85,20% 270,00 µg/g/99,60% 154,10 µg/g/24,40%	
	Termički modifikovan adsorbent	Karbonizovan pamučni otpad/KOH (CDPC)	Cd(II) Pb(II) Co(II) Sr(II)	8,40 mg/g 21,20 mg/g 12,50 mg/g 6,80 mg/g
Karbonizovan pamučni otpad/KOH/HNO ₃ (CDPCO)		Cd(II) Pb(II) Co(II) Sr(II)	40,20 mg/g 111,10 mg/g 71,40 mg/g 33,30 mg/g	
Karb. stabljika pamuka (550 °C, 5 °C/min, 2 h)		Pb(II)	146,78 mg/g	(L. Gao et al., 2021)
Ph			260,80 mg/g	
Ph,ac			3345,00 mg/g	
Pc		Pb(II)	1570,90 mg/g	
Pc,ac			299,40 mg/g	
Ph			1357,00 mg/g	Ovaj rad
Ph,ac			843,40 mg/g	
Pc		Cd(II)	2894,80 mg/g	
Pc,ac		2084,00 mg/g		

Adsorpcioni kapaciteti nemodifikovanog otpadnog prediva pamuka korišćenog u ovom radu su imali niže vrednosti za Pb (890,80 µg/g), Cd (191,70 µg/g), Cr (236,20 µg/g) i As (72,90 µg/g), u poređenju sa otpadnim pamučnim teksasom za izabrane jone Pb (11,00-30,30 mg/g), Cd (4,30-11,20 mg/g), Zn (5,40-15,40 mg/g) i As (1,96 i 3,30 mg/g). Glavni mehanizam vezivanja između pamučnog otpada teksasa i ovih jona metala je bio elektrostatičko privlačenje (Mendoza-Castillo et al., 2015). Sličnu vrednost adsorpcionog kapaciteta prilikom uklanjanja jona Pb(II), pomoću različitih otpadnih delova pamuka *Gossypium hirsutum* su dobili Riaz i saradnici (Riaz et al., 2009). Kod svih navedenih nemodifikovanih pamučnih materijala (Tabela 20.) adsorpcija izabranih jona metala je odgovarala uvek Lengmirovom modelu, a kod uklanjanja jona Cd(II) pomoću pamuka *Gossypium barbadense* (Fawzy et al., 2018) i uklanjanja Pb(II) (ovaj rad), podjednako dobro i Frojndlihovom izotermnom modelu. Takođe, najveće efikasnosti uklanjanja su postignute kod jona Pb(II), a kinetika adsorpcije jona metala je najbolje opisana modelom pseudo-drugog reda. Modifikacija pamučnih materijala pomoću različitih hemijskih reagenasa izazvala je promene u morfologiji, dovela do povećanja količine i dostupnosti površinskih funkcionalnih grupa, hrapavosti površine i povećanja amorfnih oblasti celuloze. Sve ovo je ukazivalo na povoljnije uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Niu i saradnici (Niu et al., 2019) su za adsorpciju jona Cu(II), Pb(II) i Cr(III) koristili vlakna pamuka, najpre oksidovana natrijum-perjodatom, a zatim funkcionalizovana tetraetilenpentaminom i hitozanom (CTPC) i dobili maksimalne adsorpcione kapacitete 81,97 mg/g za Cu(II), 123,46 mg/g za Pb(II) i 72,99 mg/g za Cr(III). Razliku u adsorpcionim kapacitetima su pripisali elektronegativnosti, radijusu i atomskoj težini metala. Nakon modifikacije pamučnog materijala pomoću NaOH i limunske kiseline, na površini je došlo do formiranja većeg broja karboksilnih grupa pogodnih za adsorpciju Pb(II) i Cd(II) (Nhung & Thanh, 2019). Modifikacija pamuka u cilju dobijanja amfiprotskog pamuka je uticala na slabljenje inter- i intramolekulskih veza u celuloznom lancu, što bi moglo da znači smanjenje kristalnosti pamučnih vlakana. Lengmirovi maksimalni adsorpcioni kapaciteti su bili za olovo 70,6 mg/g i 88,9 mg/g za bakar. Kinetiku adsorpcije je opisivao model pseudo-drugog reda. Svi rezultati su ukazivali da se amfiprotski pamuk pokazao kao svestran, efikasan, ekonomičan i ekološki prihvatljiv adsorbent, perspektivan za praktičnu primenu u tretmanu otpadnih voda kontaminiranih bojama ili jonima teških metala (Xiong et al., 2014). Hemijski modifikovan netkani pamučni materijal se pokazao veoma efikasnim za brzo uklanjanje As(V) sa visokim kapacitetom adsorpcije. Eksperimentalni podaci su bili u saglasnosti sa Lengmirovim izotermnim modelom i maksimalnim adsorpcionim kapacitetom 217,39 mg/g, a kinetiku adsorpcije je pratio model pseudo-drugog reda (Korpayev et al., 2018). U ovom radu, modifikacija otpadnog prediva pamuka je neznatno povećala adsorpcione kapacitete u odnosu na nemodifikovan adsorbent, prilikom uklanjanja jona Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V).

Vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta klasično karbonizovanih i aktiviranih prediva pamuka korišćenih u ovom radu za uklanjanje jona Pb(II) i Cd(II) dostižu visoke vrednosti u poređenju sa karbonizovanim otpadnim pamukom aktiviranim sa KOH/HNO₃ za uklanjanje jona Cd(II), Pb(II), Co(II) i Sr(II) (H. Chen et al., 2015), kao i karbonizovanim stabljikama pamuka za uklanjanje Pb(II) (L. Gao et al., 2021). Visoki adsorpcioni kapaciteti prikazanih karbonizovanih prediva pamuka pripisuju se postojanju kiseoničnih funkcionalnih grupa, kao i povećanju aktivne površine, stvaranju pora, što je postignuto aktivacijom materijala. Rezultati su ukazivali da je kinetiku adsorpcije pratio model pseudo-drugog reda, da je u većini slučajeva Lengmirov model bolje opisivao proces adsorpcije i da je dominantni mehanizam bio hemisorpcija.

Veoma mali broj istraživača bavio se ispitivanjem upotrebe mešavine pamuk/poliestar za adsorpciju jona metala. Uglavnom su to bila ispitivanja pojedinačnih prediva pamuka ili poliestra. U Tabeli 21. dat je pregled nemodifikovanih i modifikovanih poliestarskih i pamuk/polestarskih prediva koja su korišćena kao adsorbenti teških metala.

Tabela 21. Pregled poliestarskih i pamuk/polestarskih prediva kao adsorbenata teških metala

Adsorbent/modifikacija	Teški metal/ metali	Kapacitet adsorpcije/ efikasnost adsorpcije	Referenca				
Nemodifikovan adsorbent	Sirova PES vlakna	Pb(II) Cr(VI)	10,82% 3,28%	(Racho et al., 2017)			
	Sirova mešavina P/PES	Pb(II) Cr(VI)	22,38% 3,94%				
	Otpadno predivo P/PES	Pb(II) Cd(II) Cr(III) As(V)	526,30 µg/g/98,01% 194,90 µg/g/24,30% 361,00 µg/g/69,08% 162,90 µg/g/20,72%	Ovaj rad			
Hemijski modifikovan adsorbent	Amidoksimirana poliestarska vlakna	Cu(II) Ni(II) Co(II) Pb(II) Cd(II)	0,0936 mmol/g 0,1858 mmol/g 0,1434 mmol/g 0,3299 mmol/g 0,1171 mmol/g	(CosŞkun, R. Soykan, 2009)			
		Poliestarska vlakna modifikovana metakrilnom kiselinom	Cu(II) Pb(II)		89,10 % 91,60 %	(Abdouss et al., 2013)	
			Graft kopol. (PES+akrilna kiselina/etilendiamin)		Pb(II) Cr(VI)		53,81% 23,63%
		Graft kopol. (P/PES+akrilna kiselina/etilendiamin)			Pb(II) Cr(VI)	55,34% 31,88%	
					Poliestarska vlakna modifikovana natrijum-sulfodimetil izoftalatom (10%)	Cr(III)+Pb(II) Cr(III)+Cd(II) Pb(II)+Cd(III) Cr(III)+Pb(II)+ Cd(II)	0,1289+0,0737 0,1662+0,0156 0,1593+0,0167 0,1256+0,073+ 0,0056 (mmol/g)
	Poliestarska vlakna modifikovana natrijum-sulfodimetil izoftalatom (16%)	Cr(III)+Pb(II) Cr(III)+Cd(II) Pb(II)+Cd(III) Cr(III)+Pb(II)+ Cd(II)	0,1357+0,0774 0,1705+0,0202 0,1653+0,024 0,1322+0,0736+ 0,111 (mmol/g)				
		Otpadno predivo modifikovano sa 10% NaOH (P/PES ₁₀)	Pb(II) Cd(II) Cr(III) As(V)	454,54 µg/g/99,06% 153,85 µg/g/32,8% 322,88 µg/g/70,59% 151,51 µg/g/16,28%		Ovaj rad	
			Otpadno predivo modifikovano sa 18% NaOH (P/PES ₁₈)	Pb(II) Cd(II) Cr(III) As(V)			181,82 µg/g/97,70% 434,80 µg/g/23,56% 172,41 µg/g/38,64% 69,44 µg/g/10,48%
	Termički modifikovan adsorbent	Karbonizovani pamuk/(H ₃ PO ₄)	Pb(II)	361,54 mg/g		(Carraro et al., 2019)	
		Karbonizovani P/PES/(H ₃ PO ₄)		385,77 mg/g			
P/PESh		Pb(II)	81,60 mg/g	Ovaj rad			
P/PESh,ac			49,70 mg/g				
P/PESc			35,60 mg/g				
P/PESc,ac		Cd(II)	36,70 mg/g				
P/PESh			2,20 mg/g				
P/PESh,ac			2,40 mg/g				
P/PESc			2,40 mg/g				
P/PESc,ac	2,90 mg/g						

Nemodifikovano otpadno predivo P/PES korišćeno u ovom radu je pokazalo sledeće afinitete prema jonima metala: Pb (98,01%) > Cr (69,08%) > Cd (24,3%) > As (20,72%). Vrednost efikasnosti adsorpcije za jon Pb(II) veća je u poređenju sa ispitivanjem koje su Racho i saradnici (Racho et al., 2017) sprovedi koristeći sirova vlakna PES (10,82%) i P/PES (22,38%) za uklanjanje jona olova, pri čemu su hidroksilne

grupe celuloze i karbonilne grupe poliestra, tačnije kiseonik (koji je bogat elektronima), bile odgovorne za vezivanje katjona metala na površini.

Hemijska modifikacija prediva P/PES pomoću 10% i 18% NaOH (ovaj rad), izazvala je promene u morfologiji prediva i dovela do povećanja količine i dostupnosti funkcionalnih grupa, ali je imala negativan uticaj na proces adsorpcije u odnosu na nemodifikovana prediva. Kod ostalih sličnih poliestarskih materijala (Tabela 21.) hemijska modifikacija je imala pozitivan uticaj, odnosno povećala je vrednosti kapaciteta/efikasnosti adsorpcije za ispitivane jone. Modifikacije su vršene različitim hemijskim sredstvima (natrijum-sulfodimetil izoftalatom, kalemljenje metakrilnom kiselinom a zatim tretiranje formaldehidom, akrilnom kiselinom i etilen diaminom i dr.). Adsorpcioni mehanizmi su uglavnom bili zasnovani na: formiranju kompleksa između jona metala i novonastalih funkcionalnih grupa nakon modifikacije (Abdouss et al., 2013; Coskun, R. Soykan, 2009) i jonskoj razmeni (Y. H. Park et al., 1997).

Carraro i saradnici (Carraro et al., 2019) su kao polaznu sirovinu za dobijanje ugljeničnih materijala koristili otpadni teksas koji je sastavljen od vlakana pamuka i mešavine pamuk/poliestar (75%/25%). Vlakna su modifikovali termički, karbonizacijom na 500 °C. Ugljenični materijali su zatim aktivirani pomoću H₃PO₄ i korišćeni za uklanjanje jona Pb(II). Tako dobijeni materijali su imali velike specifične površine (1 714 m²/g za ugljenični materijal čiji je prekursor pamuk i 1 743 m²/g za ugljenični materijal dobijen od pamuk/poliestra), dobro razvijenu mezoporoznu strukturu, zapreminu pora skoro 4 puta veću od polaznih materijala, kisele grupe na površini oba materijala i visoke vrednosti adsorpcionih kapaciteta (361,54 mg/g za pamučni ugljenični materijal; 385,77 mg/g za pamuk/poliestarski ugljenični materijal). U ovom radu klasično (na 900 °C) i HTC (na 180 °C), karbonizovana i aktivirana sa KOH mešavina P/PES (50%/50%) je pokazala niske afinitete prema jonima Pb(II) a još niže prema jonima Cd(II), u poređenju sa istraživanjem koje su sproveli Carraro i saradnici. Kinetiku adsorpcije je kod oba istraživanja pratio model pseudo-drugog reda koji je ukazivao na hemijsku prirodu interakcija adsorbent/adsorbat, a Lengmirov izotermni model je bolje opisao eksperimentalne podatke i ukazivao na monoslojnu adsorpciju jona na površinama modifikovanih i aktiviranih vlakana.

5. ZAKLJUČAK

Otpadna prediva, pamuk i pamuk/poliestar (50%/50%), nastaju u velikim količinama u proizvodnim procesima u tekstilnoj industriji. S obzirom da je danas velika potražnja za jeftinim, dostupnim i ekološkim adsorbentima, ovi otpadni celulozni materijali su upotrebljeni kao polazne sirovine za dobijanje efikasnih adsorbenata za uklanjanje jona teških metala Pb(II), Cd(II), Cr(III) i As(V). Navedena prediva su u cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika podvrgnuta hemijskoj (10% i 18% rastvorom NaOH) i termičkoj modifikaciji (klasična i hidrotermalna karbonizacija) za dobijanje ugljeničnih materijala. Za postizanje većih adsorpcionih kapaciteta urađena je i naknadna hemijska aktivacija termički modifikovanih materijala.

Sa ciljem utvrđivanja adsorpcionih karakteristika nemodifikovanih otpadnih prediva pamuk (P) i pamuk/poliestar (P/PES), sprovedena su detaljna ispitivanja, pri čemu su na osnovu dobijenih rezultata izvedeni sledeći zaključci:

- Otpadno predivo P ima višu vrednost sposobnosti zadržavanja vode, sorpcije joda, nižu vrednost indeksa kristalnosti u odnosu na otpadno predivo P/PES, a time i veću dostupnost za jone metala.
- Negativna vrednost zeta potencijala kod ispitivanih otpadnih prediva ukazuje da je površina uzorka negativno naelektrisana i sposobna da privlači i vezuje jone metala.
- Različita struktura korišćenih otpadnih prediva, spiralno uvijena pamučna vlakna koja imaju hrapavu površinu sa uzdužnim pukotinama i cevasta, ravna i glatka površina poliestarske komponente imaju veliki uticaj na brzinu adsorpcije. Gruba i porozna površina pamuka otežava difuziju jona unutar čestica, dok glatka površina poliestarske komponente u pamuk/poliestru olakšava difuziju jona metala na aktivnim mestima.
- Kod jednokomponentnih rastvora, afiniteti pojedinačnih jona prema pamučnom predivu mogu se svrstati u nizu $Pb(II) > Cd(II) > Cr(III) > As(V)$. Kod adsorpcije iz binarne smeše karakteristično je odsustvo konkurencije, što sugerise da se joni vezuju na različitim aktivnim mestima ili su adsorbovani različitim mehanizmima. Vrednosti efikasnosti adsorpcije svih jona iz četvorjonske smeše su niže u odnosu na rastvore pojedinačnih jona i binarne smeše. Na osnovu uporednog pregleda, uzorci otpadnog prediva P su pokazali veće efikasnosti adsorpcije za sve jone metala u odnosu na uzorke P/PES.
- Kinetika adsorpcije jona Cd(II), Cr(III) i As(V) na otpadnom predivu pamuka najbolje je opisana modelom pseudo-drugog reda, dok se kinetika adsorpcije jona Pb(II) može dobro opisati i sa modelom pseudo-prvog i sa modelom pseudo-drugog reda. Vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta ($q_{e,mod}$), prate sledeći niz: $Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V)$. Adsorpcija svih jona na predivu P/PES u saglasnosti je sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, dok vrednosti $q_{e,mod}$ za ispitivane jone imaju sledeći redosled: $Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V)$. Na osnovu rezultata dobijenih primenom Veber-Morisovog modela može se pretpostaviti da unutarčestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše brzinu adsorpcije, već je od značaja i difuzija kroz granični sloj.
- Poređenjem eksperimentalnih podataka sa primenjenim izotermnim modelima, Lengmirov model je dao bolje rezultate za oba adsorbenta (P i P/PES), kod jona Pb(II), što ukazuje da su aktivna mesta na površinama homogeno raspoređena. Vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta (Q_0), prate sledeći niz: $Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V)$. Kod prediva P/PES, eksperimentalni podaci za jone Cd(II), Cr(III) i As(V), ukazali su na bolje slaganje sa Frojndlihovim modelom i heterogenu adsorpciju. Promene koje su primećene u FTIR spektrima nakon adsorpcije ukazuju da površinske kiseonične grupe mogu biti odgovorne za adsorpciju jona metala, kroz mehanizam kompleksiranja i/ili razmene jona.

Sa ciljem utvrđivanja adsorpcionih karakteristika hemijski modificovanih otpadnih prediva pamuk (P) i pamuk/poliestar (P/PES), kao i efikasnosti desorpcije i mogućnosti njihove ponovne upotrebe, sprovedena su detaljna ispitivanja, pri čemu su na osnovu dobijenih rezultata izvedeni sledeći zaključci:

- Alkalna modifikacija (10% i 18% rastvorom NaOH) izazvala je promene u morfologiji ispitivanih prediva i dovela do povećanja količine i dostupnosti površinskih funkcionalnih grupa, usled raskidanja intermolekulskih i intramolekulskih veza, kao i transformacije celuloze I u celulozu II, a time i povećanja amorfnih oblasti celuloze pogodnih za adsorpciju. Usled modifikacije dolazi do otvaranja spiralne strukture i povećanja hrapavosti površine pamučne komponente, pri čemu su promene izraženije sa povećanjem koncentracije NaOH, dok je struktura poliestarske komponente u P/PES, nakon obrade alkalijom, ostala očuvana.
- Na osnovu dobijenih vrednosti zeta potencijala (koje su negativnije od nemodifikovanih uzoraka) i izoelektrične tačke, može se zaključiti da su površine uzoraka P₁₀, P₁₈, P/PES₁₀ i P/PES₁₈ negativno naelektrisane i sposobne da privlače i vezuju jone metala.
- Primenjena alkalna modifikacija pamuka (10% i 18% NaOH) dovela je do povećanja efikasnosti adsorpcije kod rastvora četvorjonske smeše (kod svih jona), što nije primećeno kod rastvora sa jednim jonom i binarnom smešom jona (osim kod uklanjanja jona Cr(III)). Niže vrednosti efikasnosti adsorpcije se mogu pripisati nižem gradijentu koncentracije kao pokretačke sile za adsorpciju ili zbog migracije jona duž površine adsorbenata.
- Eksperimentalni ravnotežni podaci dobijeni za adsorpciju jona Pb(II), Cd(II), i Cr(III) mogu se bolje opisati Lengmirovim izotermnim modelom, kod alkalno modificovanih uzoraka P₁₀ i P₁₈, što ukazuje na monoslojnu i homogenu adsorpciju. Bolje slaganje podataka sa Frojndlihovim izotermnim modelom je dobijeno za adsorpciju jona As(V) na uzorku P₁₈, dok se adsorpcija jona As(V) na P₁₀ dobro uklapa sa oba adsorpciona izotermna modela. Proces adsorpcije na alkalno modificovanim predivima P/PES₁₀ i P/PES₁₈, bolje opisuje Lengmirov izotermni model. Vrednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta (Q_0), prate sledeći niz: Pb(II) > Cr(III) > Cd(II) > As(V).
- Rezultati ispitivanja desorpcije primenom HNO₃, pokazali su da su joni Pb(II) nakon 2,5h uglavnom potpuno desorbovani, sa površine svih nemodifikovanih i modificovanih uzoraka prediva P i P/PES. Produženo vreme trajanja desorpcije (24h), ne povećava količinu desorbovanih jona kod uzoraka pamuka. Uzorci prediva P, P₁₀, P₁₈ se mogu efikasno koristiti za odvajanje Pb(II) iz vode u najmanje dva ciklusa (adsorpcija/desorpcija), dok su za uzorke P/PES, P/PES₁₀, P/PES₁₈, dobijene niže vrednosti efikasnosti uklanjanja. Kod ostalih jona Cd(II), Cr(III) i As(V), na svim uzorcima (P, P₁₀, P₁₈, P/PES, P/PES₁₀, P/PES₁₈) su dobijene niže vrednosti efikasnosti uklanjanja što sugerise na nepovratnu adsorpciju, pa ih nije moguće koristiti u više od jednog ciklusa.

Sa ciljem utvrđivanja adsorpcionih karakteristika termički modificovanih otpadnih prediva pamuk (P) i pamuk/poliestar (P/PES), kao i efikasnosti desorpcije i mogućnosti njihove ponovne upotrebe, sprovedena su detaljna ispitivanja, pri čemu su na osnovu dobijenih rezultata izvedeni sledeći zaključci:

- Na FTIR spektrima klasično i hidrotermalno karbonizovanih, kao i aktiviranih uzoraka P i P/PES, uočavaju se trake očekivane za ugljenične materijale. Kako se hidrotermalna karbonizacija izvodi pri blažim uslovima i ne dolazi do potpunog prevođenja prekursora u ugljenični materijal, FTIR spektri ovih uzoraka pokazuju i neke karakteristične trake prekursora (P i P/PES), koje potiču od karboksilne, estarske, etarske grupe, benzenovog prstena. Proces aktivacije dovodi do smanjenja intenziteta pikova kod uzoraka čiji je prekursor predivo pamuka, dok je aktivacija uzorka P/PESH dovela do nestajanja traka karakterističnih za poliestarsku komponentu.
- Rezultati Bemove titracione metode pokazali su da je kod primenjenih ugljeničnih materijala veća zastupljenost kiseoničnih kiselih grupa (laktanske, karboksilne i fenolne) od baznih, pa se može

zaključiti da su površine ugljeničnih adsorbenata kisele, što ukazuje da su adsorbenti pogodniji za uklanjanje katjona.

- Rezultati dobijeni određivanjem specifične površine i poroznosti pokazali su da primenom karbonizacije, bilo klasične ili hidrotermalne, ne dolazi do razvoja specifične površine materijala (S_{BET}). Naknadnom aktivacijom sa KOH, (uzorci Ph,ac, Pc,ac i P/PESc,ac) dolazi do značajnijeg povećanja specifične površine. Najveća vrednost specifične površine od 913,07 m²/g dobijena je kod uzorka P/PESc,ac, što je posledica otvaranja pora usled razgradnje poliestarske komponente tokom postupka aktivacije sa KOH na 900°C.
- SEM fotografije hidrotermalno i klasično karbonizovanih prediva P i P/PES prikazuju uglavnom očuvanu vlaknastu strukturu prekursora, sa pojavom sfernih čestica na površinama koje su karakteristične za hidrotermalnu karbonizaciju. Nakon aktivacije, kod hidrotermalno tretiranih uzoraka (Ph,ac i P/PESh,ac) dolazi do razaranja vlaknaste strukture, kako pamučne tako i poliestarske komponente u uzorcima, dok aktivacija klasično karbonizovanih uzoraka (Pc,ac i P/PESc,ac) dovodi najverovatnije do razgradnje i nestajanja karbonizovane poliestarske komponente prediva.
- Adsorpcija jona Pb(II) i Cd(II) na svim termički modifikovanim i aktiviranim uzorcima je u saglasnosti sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, odnosno adsorpcija se odvija složenim mehanizmom i hemisorpcija može imati najznačajniju ulogu u određivanju ukupne brzine reakcije. Najveće vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta su postignute kod uklanjanja jona Pb(II) na uzorcima čiji je prekursor otpadni pamuk, a duplo manje kod prekursora P/PES. U poređenju sa jonima Pb(II), za jone Cd(II) su dobijene skoro šest puta niže vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta. Takođe, aktivirani ugljenični materijali imaju veće vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta u poređenju sa neaktiviranim ugljeničnim materijalima.
- Proces adsorpcije jona Pb(II), na svim termički modifikovanim i aktiviranim predivima, bolje opisuje Lengmirov izotermni model. Najveći maksimalni adsorpcioni kapacitet je postignut za uzorak Ph,ac ($Q_0 = 3\ 345,0$ mg/g). Aktivacija je kod hidrotermalno tretiranog prediva pamuka dovela do povećanja vrednosti Q_0 , što nije bio slučaj kod klasično karbonizovanih prediva pamuka. Proces adsorpcije jona Cd(II) na uzorcima Pc, Pc,ac, Ph i Ph,ac bolje opisuje Frojndlihov izotermni model, dok je za uzorke P/PESh, P/PESh,ac P/PESc i P/PESc,ac, to bio Lengmirov model. Mnogo veće vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ($Q_0 = 843,4-2\ 894,8$ mg/g) su dobijene kod termički modifikovanih i aktiviranih prediva pamuka u poređenju sa P/PES ($Q_0 = 2,2-2,9$ mg/g). Aktivacija klasično i hidrotermalno karbonizovanih uzoraka pamuka nije dovela do povećanja adsorpcionih kapaciteta prilikom uklanjanja jona Cd(II). Najveći adsorpcioni kapacitet za uklanjanje jona Cd(II) je dobijen kod klasično karbonizovanog neaktiviranog uzorka Pc ($Q_0 = 2894,8$ mg/g), koji se može pripisati velikom sadržaju kiseoničnih funkcionalnih grupa fenolnih, karboksilnih i laktonskih, pogodnih za adsorpciju jona Cd(II).
- Nakon analize tri ciklusa adsorpcije/desorpcije u protočnom sistemu, na uzorku Ph,ac, korišćenjem HNO₃ kao desorpcionog reagensa, može se zaključiti da iako dolazi do smanjenja efikasnosti adsorpcije u odnosu na prvi ciklus, vrednosti su i dalje visoke (oko 80%) pa se ovaj materijal može ponovo koristiti. Dobijene visoke vrednosti efikasnosti desorpcije ukazuju na pretpostavku da su joni Pb(II) slabim silama vezani za adsorbente.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je napravljen dobar korak u razvoju i mogućnosti korišćenja novih jeftinih, prirodnih, lako dostupnih adsorbenata na bazi otpadnih pamučnih prediva (nemodifikovanih, hemijski i termički modifikovanih i aktiviranih), za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Veliki doprinos u zaštiti životne sredine postiže se pored efikasnog uklanjanja jona metala iz vodenih rastvora i kroz zbrinjavanje velikih količina otpadnih pamučnih prediva i njihovog

iskorišćenja nakon upotrebe. S obzirom da je otpadno predivo P biorazgradivo i ne sadrži štetne materije osim adsorbovanih teških metala, može se predložiti priprema komposta u kombinaciji sa đubrivom u odnosu 1:1 000. Tako bi se dobila konačna poboljšana kombinacija (kompost-đubrivo), sa optimalnim sadržajem azota i teških metala, koja bi bila na dozvoljenom nivou za primenu u poljoprivredi. Takođe, korišćenjem otpadnih pamučnih prediva za prečišćavanje otpadnih voda iz tekstilne industrije, postaju resursi sistema cirkularne ekonomije sa ciljem realizacije održivog razvoja.

Rezultati ovih istraživanja predstavljaju značajan doprinos u rešavanju problematike uklanjanja jona teških metala iz vode, korišćenjem otpadnih materijala kao adsorbenata i mogu da posluže kao primer za praktičnu primenu ovih materijala u prečišćavanju otpadnih voda koje sadrže različite teške metale.

6. LITERATURA

- Abbar, B., Alem, A., Marcotte, S., Pantet, A., Ahfir, N. D., Bizet, L., & Duriatti, D. (2017). Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺) from aqueous solution by flax fibres. *Process Safety and Environmental Protection*, *109*, 639–647. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.05.012>
- Abdić, Memić, M., Šabanović, E., Sulejmanović, J., & Begić, S. (2018). Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *15*(12), 2511–2518. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1645-7>
- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, *160*, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>
- Abdolali, Atefeh, Ngo, H. H., Guo, W., Zhou, J. L., Du, B., Wei, Q., Wang, X. C., & Nguyen, P. D. (2015). Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies. *Bioresource Technology*, *193*, 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.123>
- Abdouss, M., Shoushtari, A. M., Shamloo, N., & Haji, A. (2013). Modified PET fibres for metal ion and dye removal from aqueous media. *Polymers and Polymer Composites*, *21*(4), 251–258. <https://doi.org/10.1177/096739111302100407>
- Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, *87*(2), 963–979. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>
- Abidi, N., Cabrales, L., & Haigler, C. H. (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, *100*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>
- Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, *149*(1–3), 249–262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.029>
- Adekunle, K. F. (2015). Surface Treatments of Natural Fibres—A Review: Part 1. *Open Journal of Polymer Chemistry*, *05*(03), 41–46. <https://doi.org/10.4236/ojpcem.2015.53005>
- Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2019). Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(3), 103100. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103100>
- Afroze, S., & Sen, T. K. (2018). A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. *Water, Air, and Soil Pollution*, *229*(7), 225. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>
- Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., & Patel, C. M. (2020). A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, *38*(July), 101602. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>

- Aghmih, K., Bouftou, A., & El Bouchti, M. (2022). Synthesis and application of functionalized ionic liquids-based imidazolium as solvent for cotton fibre cellulose dissolution. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04974-z>
- Ahmad, I., Akhtar, M. J., Jadoon, I. B. K., Imran, M., Imran, M., & Ali, S. (2017). Equilibrium modeling of cadmium biosorption from aqueous solution by compost. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(6), 5277–5284. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8280-y>
- Ahmed, M. J. (2016). Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>
- Ai, S., Huang, Y., Xie, T., & Huang, C. (2020). Facile Carboxylation of Sugarcane Bagasse and the Adsorption Mechanism for Cadmium Ions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(18), 8795–8804. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00037>
- Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vo, D. V. N., Arun, J., & Gopinath, K. P. (2021). Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Issue 0123456789). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7>
- Al-Kaabi, M. A., Zouari, N., Da'na, D. A., & Al-Ghouti, M. A. (2021). Adsorptive batch and biological treatments of produced water: Recent progresses, challenges, and potentials. *Journal of Environmental Management*, 290(III), 112527. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112527>
- Alcañiz-Monge, J., Linares-Solano, A., & Rand, B. (2001). Water adsorption on activated carbons: Study of water adsorption in micro- and mesopores. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(33), 7998–8006. <https://doi.org/10.1021/jp010674b>
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Ali, S., Rizwan, M., Shakoor, M. B., Jilani, A., & Anjum, R. (2020). High sorption efficiency for As(III) and As(V) from aqueous solutions using novel almond shell biochar. *Chemosphere*, 243, 125330. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125330>
- Alimohammadi, M., Saeedi, Z., Akbarpour, B., Rasoulzadeh, H., Yetilmezsoy, K., Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M., & McKay, G. (2017). Adsorptive Removal of Arsenic and Mercury from Aqueous Solutions by Eucalyptus Leaves. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(11). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3607-y>
- Alongi, J., Carosio, F., & Kiekens, P. (2016). Recent advances in the design of water based-flame retardant coatings for polyester and polyester-cotton blends. *Polymers*, 8(10), 1–23. <https://doi.org/10.3390/polym8100357>
- Alqus, R. W. (2017). *Characterisation of carbohydrate-graphene interactions using molecular simulation*. Doctoral dissertation, Faculty of Biology, Medicine and Health, University of Manchester.
- Altowayti, W. A. H., Othman, N., Shahir, S., Alshalif, A. F., Al-Gheethi, A. A., AL-Towayti, F. A. H., Saleh, Z. M., & Haris, S. A. (2021). Removal of arsenic from wastewater by using different technologies and adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03660-0>

- Ambaye, T. G., Vaccari, M., van Hullebusch, E. D., Amrane, A., & Rtimi, S. (2020). Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>
- Amen, R., Bashir, H., Bibi, I., Shaheen, S. M., Niazi, N. K., Shahid, M., Hussain, M. M., Antoniadis, V., Shakoor, M. B., Al-Solaimani, S. G., Wang, H., Bundschuh, J., & Rinklebe, J. (2020). A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: The significance of modification and redox reactions. *Chemical Engineering Journal*, 396(April). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125195>
- Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Hosseini-Bandegharaei, A., Giannakoudakis, D. A., Robalds, A., Usman, M., Escudero, L. B., Zhou, Y., Colmenares, J. C., Núñez-Delgado, A., & Lima, É. C. (2019). Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 295, 111684. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111684>
- Anpilova, A. Y., Mastalygina, E. E., Khrameeva, N. P., & Popov, A. A. (2020). Methods for Cellulose Modification in the Development of Polymeric Composite Materials (Review). *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 14(1), 176–182. <https://doi.org/10.1134/S1990793120010029>
- Arim Lemos, A. (2018). *Removal and recovery of Cr(III) from liquid effluents by sorption on chemically modified pine bark*. Doctoral dissertation, Department of Chemical Engineering, University of Coimbra.
- Arora, A., Nandal, P., Singh, J., & Verma, M. L. (2020). Nanobiotechnological advancements in lignocellulosic biomass pretreatment. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.003>
- Arora, N. K., & Chauhan, R. (2021). Heavy metal toxicity and sustainable interventions for their decontamination. *Environmental Sustainability*, 4(1), 1–3. <https://doi.org/10.1007/s42398-021-00164-y>
- Arslan, M. (2010). Preparation and use of amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of chromium(VI) from aqueous solution. *Fibers and Polymers*, 11(3), 325–330. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0325-0>
- Ashori, A., Ornelas, M., Sheshmani, S., & Cordeiro, N. (2012). Influence of mild alkaline treatment on the cellulosic surfaces active sites. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1293–1298. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.008>
- ASTM Standard D2402-07. (2012). Standard test method for water retention of textile fibers (centrifuge procedure). *ASTM Internal*, 1–4.
- Atakan, R., Bical, A., Celebi, E., Ozcan, G., Soydan, N., & Sarac, A. S. (2019). Development of a flame retardant chemical for finishing of cotton, polyester, and CO/PET blends. *Journal of Industrial Textiles*, 49(2), 141–161. <https://doi.org/10.1177/1528083718772303>
- Ayala, J., & Fernández, B. (2020). Industrial waste materials as adsorbents for the removal of As and other toxic elements from an abandoned mine spoil heap leachate: a case study in Asturias. *Journal of Hazardous Materials*, 384(June 2019), 121446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121446>
- Babeker, T. M. A., & Chen, Q. (2021). Heavy Metal Removal from Wastewater by Adsorption with

- Hydrochar Derived from Biomass: Current Applications and Research Trends. *Current Pollution Reports*, 7(1), 54–71. <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00172-2>
- Bădescu, I. S., Bulgariu, D., Ahmad, I., & Bulgariu, L. (2018). Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. *Journal of Environmental Management*, 224(April), 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.066>
- Bădescu, I. S., Bulgariu, D., & Bulgariu, L. (2017). Alternative utilization of algal biomass (*Ulva* sp.) loaded with Zn(II) ions for improving of soil quality. *Journal of Applied Phycology*, 29(2), 1069–1079. <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0997-y>
- Baimenov, A., Berillo, D. A., Pouloupoulos, S. G., & Inglezakis, V. J. (2020). A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102088. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102088>
- Bashir, A., Malik, L. A., Ahad, S., Manzoor, T., Bhat, M. A., Dar, G. N., & Pandith, A. H. (2019). Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 729–754. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>
- Basso, D., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2013). Hydrothermal carbonization of waste biomass: progress report and prospects. *21st European Biomass Conference and Exhibition, June*, 1478–1487.
- Basu, M., Guha, A. K., & Ray, L. (2017). Adsorption of Lead on Cucumber Peel. *Journal of Cleaner Production*, 151, 603–615. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.028>
- Bellare, A., Cohen, R. E., & Argon, A. S. (1993). Development of texture in poly(ethylene terephthalate) by plane-strain compression. *Polymer*, 34(7), 1393–1403. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90851-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90851-Z)
- Belton, P. S., Tanner, S. F., Cartier, N., & Chanzy, H. (1989). High-Resolution Solid-State ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Tunicin, an Animal Cellulose. *Macromolecules*, 22(4), 1615–1617. <https://doi.org/10.1021/ma00194a019>
- Bergna, D., Hu, T., Prokkola, H., Romar, H., & Lassi, U. (2020). Effect of Some Process Parameters on the Main Properties of Activated Carbon Produced from Peat in a Lab-Scale Process. *Waste and Biomass Valorization*, 11(6), 2837–2848. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00584-2>
- Bhatia, S. K., Jagtap, S. S., Bedekar, A. A., Bhatia, R. K., Patel, A. K., Pant, D., Rajesh Banu, J., Rao, C. V., Kim, Y. G., & Yang, Y. H. (2020). Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technological improvements, and challenges. *Bioresource Technology*, 300, 122724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2009). Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater-A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1–2), 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.09.003>
- Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N., & Das, S. K. (2008). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost

adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 529–541.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.021>

- Blagojev, N. (2019). *Modelovanje i optimizacija kontinualne biosorpcije jona teških metala iz vode*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145–149.
- Borhade, A. V., Kshirsagar, T. A., Dholi, A. G., & Agashe, J. A. (2015). Removal of heavy metals Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solutions using synthesized azide cancrinite, Na₈[AlSiO₄]₆(N₃)_{2.4}(H₂O)_{4.6}. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60(3), 586–593. <https://doi.org/10.1021/je500698x>
- Boudrahem, N., Aissani-Benissad, F., Boudrahem, F., Vial, C., Audonnet, F., & Favier, L. (2020). Preparation and characterization of activated carbon developed from cotton cloth residue activated with phosphoric acid: Adsorption of clofibrilic acid. *Water Science and Technology*, 82(11), 2513–2524. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.524>
- Bozorgi, M., Abbasizadeh, S., Samani, F., & Mousavi, S. E. (2018). Performance of synthesized cast and electrospun PVA/chitosan/ZnO-NH₂ nano-adsorbents in single and simultaneous adsorption of cadmium and nickel ions from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(18), 17457–17472. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1936-z>
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148(August 2017), 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
- Cao, Y., He, M., Dutta, S., Luo, G., Zhang, S., & Tsang, D. C. W. (2021). Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152(October), 111722. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111722>
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Carraro, P. S., Spessato, L., Crespo, L. H. S., Yokoyama, J. T. C., Fonseca, J. M., Bedin, K. C., Ronix, A., Cazetta, A. L., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2019). Activated carbon fibers prepared from cellulose and polyester-derived residues and their application on removal of Pb²⁺ ions from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111150>
- Carrillo, F., Colom, X., Suñol, J. J., & Saurina, J. (2004). Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40(9), 2229–2234. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003>
- Carvajal-Flórez, E., & Santiago-Alonso Cardona-Gallo. (2019). Technologies applicable to the removal of heavy metals from landfill leachate. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(16), 15725–15753. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04888-7>

- Chai, Y., Bai, M., Chen, A., Peng, L., Shao, J., Shang, C., Peng, C., Zhang, J., & Zhou, Y. (2022). Thermochemical conversion of heavy metal contaminated biomass: Fate of the metals and their impact on products. *Science of the Total Environment*, 822, 153426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153426>
- Chandrasekar, M., Ishak, M. R., Sapuan, S. M., Leman, Z., & Jawaid, M. (2017). A review on the characterisation of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption. *Plastics, Rubber and Composites*, 46(3), 119–136. <https://doi.org/10.1080/14658011.2017.1298550>
- Chao, H. P., & Chang, C. C. (2012). Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents. *Adsorption*, 18(5–6), 395–401. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9418-y>
- Chatterjee, A., & Schiewer, S. (2014). Effect of competing cations (Pb, Cd, Zn, and Ca) in fixed-bed column biosorption and desorption from citrus peels. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1854-0>
- Chen, H., Wang, X., Li, J., & Wang, X. (2015). Cotton derived carbonaceous aerogels for the efficient removal of organic pollutants and heavy metal ions. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(11), 6073–6081. <https://doi.org/10.1039/c5ta00299k>
- Chen, J., & Li, S. (2020). Characterization of biofuel production from hydrothermal treatment of hyperaccumulator waste (*Pteris vittata* L.) in sub- And supercritical water. *RSC Advances*, 10(4), 2160–2169. <https://doi.org/10.1039/c9ra09410e>
- Chen, Y., Chen, Q., Zhao, H., Dang, J., Jin, R., Zhao, W., & Li, Y. (2020). Wheat Straws and Corn Straws as Adsorbents for the Removal of Cr(VI) and Cr(III) from Aqueous Solution: Kinetics, Isotherm, and Mechanism. *ACS Omega*, 5(11), 6003–6009. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04356>
- Chen, Z., Hay, J. N., & Jenkins, M. J. (2012). FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *European Polymer Journal*, 48(9), 1586–1610. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.06.006>
- Cheng, L., Ji, Y., & Shao, Q. (2021). Facile modification of hydrochar derived from cotton straw with excellent sorption performance for antibiotics: Coupling DFT simulations with experiments. *Science of the Total Environment*, 760, 144124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144124>
- Chettra, S. K. (2006). *Microscopy and surface chemical investigations of dyed cellulose*. Doctoral dissertation, University of Nottingham.
- Chikri, R., Elhadiri, N., Benchanaa, M., & El maguana, Y. (2020). Efficiency of sawdust as low-cost adsorbent for dyes removal. *Journal of Chemistry*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8813420>
- Chiu, K. L., & Ng, D. H. L. (2012). Synthesis and characterization of cotton-made activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment. *Biomass and Bioenergy*, 46, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.023>
- Choudhary, B., & Paul, D. (2018). Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2335–2343. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.028>
- Chowdhury, Z. Z. (2013). *Preparation, Characterization and Adsorption Studies of Heavy Metals Onto*

Activated Adsorbent Materials Derived From Agricultural Residues. Doctoral dissertation, Faculty of science, Department of chemistry, University of Malaya Kuala Lumpur.

- Clark. (2011). *Cellulosic fibres Properties of cotton fibre, Handbook of Textile and Industrial Dyeing : Principles, Processes and Types of Dyes*. Woodhead Publishing Limited.
- Cloirec, P. Le, & Faur, C. (2006). Chapter 8 Adsorption of organic compounds onto activated carbon - applications in water and air treatments. *Interface Science and Technology*, 7(C), 375–419. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80017-7](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80017-7)
- Contescu, C., Adhikari, S., Gallego, N., Evans, N., & Biss, B. (2018). Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Journal of Carbon Research*, 4(3), 51. <https://doi.org/10.3390/c4030051>
- Čorak, I., Pušić, T., & Tarbuk, A. (2019). Enzimi za hidrolizu poliestera. *Tekstil*, 68(7–9), 142–151. <https://hrcak.srce.hr/file/365248>
- Coskun, R. Soykan, C. (2009). Preparation of Amidoximated Polyester Fiber and Competitive Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution onto This Fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1798–1807. <https://doi.org/10.1002/app.29668>
- Coskun, R., & Soykan, C. (2006). Lead(II) adsorption from aqueous solution by poly(ethylene terephthalate)-g-acrylamide fibers. *Journal of Polymer Research*, 13(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10965-005-9000-3>
- Coşkun, R., Soykan, C., & Saçak, M. (2006). Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber. *Reactive and Functional Polymers*, 66(6), 599–608. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.10.012>
- Credou, J., & Berthelot, T. (2014). Cellulose: From biocompatible to bioactive material. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(30), 4767–4788. <https://doi.org/10.1039/c4tb00431k>
- Dai, D., & Fan, M. (2011). Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 55(2), 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.12.009>
- Danish, M., & Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87(February), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- Das, N., & Das, D. (2013). Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *Journal of Rare Earths*, 31(10), 933–943. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(13\)60009-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(13)60009-5)
- De Farias, J. G. G., Cavalcante, R. C., Canabarro, B. R., Viana, H. M., Scholz, S., & Simão, R. A. (2017). Surface lignin removal on coir fibers by plasma treatment for improved adhesion in thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 165, 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.042>
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials : A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>

- Demirel, B., Yaraş, A., & Elçiçek, H. (2011). Crystallization Behavior of PET Materials. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt*, 13(1), 26–35.
- Dhali, K., Daver, F., Cass, P., & Adhikari, B. (2021). Isolation and characterization of cellulose nanomaterials from jute bast fibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106447. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106447>
- Dinh, V. P., Huynh, T. D. T., Le, H. M., Nguyen, V. D., Dao, V. A., Hung, N. Q., Tuyen, L. A., Lee, S., Yi, J., Nguyen, T. D., & Tan, L. V. (2019). Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium(III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RSC Advances*, 9(44), 25847–25860. <https://doi.org/10.1039/c9ra04296b>
- Djahedi, C. (2015). *Deformation of cellulose allomorphs studied by molecular dynamics*. Licentiate thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Dodevski, V. M. (2017). *Sinteza, karakterizacija i primena aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih od ploda platana*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Donelli, I., Freddi, G., Nierstrasz, V. A., & Taddei, P. (2010). Surface structure and properties of poly(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1542–1550. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.011>
- Drobot, M., Gradinaru, L. M., Ciobanu, C., & Vasilescu, D. S. (2015). Effect of chemical treatment of poly(ethylene terephthalate) surfaces on mechanical and water-sorption properties. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 77(3), 131–140.
- Druet, J., El Achari, A., & Isaad, J. (2015). Efficient removal of heavy metals from aqueous solution by chitosan-coated geotextiles based on polyethylene terephthalate. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11), 8855–8876. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1933-5>
- Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 37(130), 101339. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>
- El-Azazy, M., El-Shafie, A. S., Issa, A. A., Al-Sulaiti, M., Al-Yafie, J., Shomar, B., & Al-Saad, K. (2019). Potato Peels as an Adsorbent for Heavy Metals from Aqueous Solutions: Eco-Structuring of a Green Adsorbent Operating Plackett-Burman Design. *Journal of Chemistry*, 2019(II). <https://doi.org/10.1155/2019/4926240>
- Elbasiouny, H., Darwesh, M., Elbeltagy, H., Abo-alhamd, F. G., Amer, A. A., Elsegaiy, M. A., Khattab, I. A., Elsharawy, E. A., Ebehiry, F., El-Ramady, H., & Brevik, E. C. (2021). Ecofriendly remediation technologies for wastewater contaminated with heavy metals with special focus on using water hyacinth and black tea wastes: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09236-2>
- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Mohammad, S. H., & Elshoubaky, G. A. (2021). A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 4(November 2020), 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>
- Enaime, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., & Lübken, M. (2020). Biochar for wastewater treatment-conversion technologies and applications. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(10).

<https://doi.org/10.3390/app10103492>

- Ertas, M., Acemioğlu, B., Alma, M. H., & Usta, M. (2010). Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.041>
- Fang, J., Gao, B., Chen, J., & Zimmerman, A. R. (2015). Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chemical Engineering Journal*, 267, 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>
- Fawzy, M., Nasr, M., Nagy, H., & Helmi, S. (2018). Artificial intelligence and regression analysis for Cd(II) ion biosorption from aqueous solution by *Gossypium barbadense* waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), 5875–5888. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0922-1>
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., & Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>
- Feofilova, E. P., & Mysyakina, I. S. (2016). Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 52(6), 573–581. <https://doi.org/10.1134/S0003683816060053>
- Fernández-López, J. A., Angosto, J. M., Roca, M. J., & Doval Miñarro, M. (2019). Taguchi design-based enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke. *Science of the Total Environment*, 653, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.343>
- Ferro, M., Mannu, A., Panzeri, W., Theeuwens, C. H. J., & Mele, A. (2020). An integrated approach to optimizing cellulose mercerization. *Polymers*, 12(7), 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym12071559>
- Festucci-Buselli, R. A., Otoni, W. C., & Joshi, C. P. (2007). Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 19(1), 1–13. <https://doi.org/10.1590/s1677-04202007000100001>
- Fidel, R. B., Laird, D. A., & Thompson, M. L. (2013). Evaluation of Modified Boehm Titration Methods for Use with Biochars. *Journal of Environmental Quality*, 42(6), 1771–1778. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.07.0285>
- Fina, L. J., & Koenig, J. L. (1984). Studies of chain folding in solution-crystallized poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*, 3, 2572–2579.
- Finny, A. S., Popoola, O., & Andreescu, S. (2021). 3d-printable nanocellulose-based functional materials: Fundamentals and applications. *Nanomaterials*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/nano11092358>
- Forestier, E., Guigo, N., Combeaud, C., Billon, N., & Sbirrazzuoli, N. (2020). Conformational Change Analysis of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) and Poly(ethylene terephthalate) under Uniaxial Stretching. *Macromolecules*, 53(19), 8693–8703. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00691>

- French, A. D., & Santiago Cintrón, M. (2013). Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose*, 20(1), 583–588. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y>
- Freundlich, H. (1906). Adsorption in solutions. *Phys. Chemie*, 57, 384–410.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>
- Furukawa, M., Kawakami, N., Tomizawa, A., & Miyamoto, K. (2019). Efficient Degradation of Poly(ethylene terephthalate) with *Thermobifida fusca* Cutinase Exhibiting Improved Catalytic Activity Generated using Mutagenesis and Additive-based Approaches. *Scientific Reports*, 9(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52379-z>
- Gao, L., Li, Z., Yi, W., Li, Y., Zhang, P., Zhang, A., & Wang, L. (2021). Impacts of pyrolysis temperature on lead adsorption by cotton stalk-derived biochar and related mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105602. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105602>
- Gao, R., Xiang, L., Hu, H., Fu, Q., Zhu, J., Liu, Y., & Huang, G. (2020). High-efficiency removal capacities and quantitative sorption mechanisms of Pb by oxidized rape straw biochars. *Science of the Total Environment*, 699, 134262. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134262>
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239–259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019>
- Ge, Y., & Li, Z. (2018). Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(5), 7181–7192. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.18b01345>
- Ge, Y., Li, Z., Xiao, D., Xiong, P., & Ye, N. (2014). Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for the removal of copper (II) from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1765–1771. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.030>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), 3–8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(August 2017), 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- Grancarić, A. M., Ristić, N., Tarbuk, A., & Ristić, I. (2013). Electrokinetic phenomena of cationised cotton and its dyeability with reactive dyes. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 21(6), 106–110.
- Grishanov, S. (2011). Structure and properties of textile materials. In M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (Vol. 1, pp. 28–63). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857093974.1.28>
- Guo, S., Wang, Y., Wei, X., Gao, Y., Xiao, B., & Yang, Y. (2020). Structural analysis and heavy metal adsorption of N-doped biochar from hydrothermal carbonization of *Camellia sinensis* waste.

Environmental Science and Pollution Research, 27(15), 18866–18874.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08455-3>

- Gurgel, L. V. A., Júnior, O. K., Gil, R. P. de F., & Gil, L. F. (2008). Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, 99(8), 3077–3083.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.072>
- Gwon, J. G., Lee, S. Y., Doh, G. H., & Kim, J. H. (2010). Characterization of Chemically Modified Wood Fibers Using FTIR Spectroscopy for Biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 3212–3219. <https://doi.org/10.1002/app.31746>
- Hamzaoui, M., Bestani, B., & Benderdouche, N. (2018). The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *Journal of Material and Environmental Sciences*, 9(4), 1110–1118.
- Hanoğlu, A., Çay, A., & Yanık, J. (2019). Production of biochars from textile fibres through torrefaction and their characterisation. *Energy*, 166, 664–673.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.123>
- Hao, L., Zheng, T., Jiang, J., Hu, Q., Li, X., & Wang, P. (2015). Removal of As(III) from water using modified jute fibres as a hybrid adsorbent. *RSC Advances*, 5(14), 10723–10732.
<https://doi.org/10.1039/c4ra11901k>
- Haule, L. V. (2013). *Investigation into the potential re-use of waste cotton textile garments through Lyocell processing technology (ReCell)*. Doctoral dissertation, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- Ho, Yuh Shan, & Ofomaja, A. E. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 137–142.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.020>
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91, 156–173.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>
- Hotová, G., Slovák, V., Zelenka, T., Maršálek, R., & Parchaňská, A. (2020). The role of the oxygen functional groups in adsorption of copper (II) on carbon surface. *Science of the Total Environment*, 711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135436>
- <https://www.alamy.com/polyethylene-terephthalate-pet-pete-polyester-plastic-chemical-structure-image66803662.html>. (n.d.). *Strukturna formula PET*.
- <https://www.epa.gov/lead/learn-about-lead>. (n.d.). *Learn about Lead, U.S. Environmental Protection Agency*.
- <https://www.epa.gov/wqc/aquatic-life-criteria-cadmium>. (2022). *Aquatic Life Criteria – Cadmium, United States Environmental Protection Agency*.
- Hu, Y., Chen, J., Fang, L., Zhang, Z., Ma, W., Niu, Y., Ju, L., Deng, J., Zhao, T., Lian, J., Baruch, K.,

- Fang, D., Liu, X., Ruan, Y. ling, Rahman, M. ur, Han, J., Wang, K., Wang, Q., Wu, H., ... Zhang, T. (2019). *Gossypium barbadense* and *Gossypium hirsutum* genomes provide insights into the origin and evolution of allotetraploid cotton. *Nature Genetics*, 51(4), 739–748. <https://doi.org/10.1038/s41588-019-0371-5>
- Huang, Z., Wu, P., Yin, Y., Zhou, X., Fu, L., Wang, L., Chen, S., & Tang, X. (2021). Preparation of cotton fibers modified with aromatic heterocyclic compounds and study of Cr(VI) adsorption performance. *Cellulose*, 28(17), 11037–11049. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04217-7>
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
- Imran, M., Suddique, M., Shah, G. M., Ahmad, I., Murtaza, B., Shah, N. S., Mubeen, M., Ahmad, S., Zakir, A., & Schotting, R. J. (2019). Kinetic and equilibrium studies for cadmium biosorption from contaminated water using *Cassia fistula* biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(7), 3099–3108. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1872-y>
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/c5py00263j>
- Ivanovska, A. (2020). *Uticao hemijskog modifikovanja na strukturu i svojstva jute*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Ivanovska, A., Cerovic, D., Maletic, S., Jankovic Castvan, I., Asanovic, K., & Kostic, M. (2019). Influence of the alkali treatment on the sorption and dielectric properties of woven jute fabric. *Cellulose*, 26(8), 5133–5146. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02421-0>
- Jagtøyen, M., & Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 36(7–8), 1085–1097. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00082-7)
- Jain, S. N., & Gogate, P. R. (2017). Adsorptive removal of acid violet 17 dye from wastewater using biosorbent obtained from NaOH and H₂SO₄ activation of fallen leaves of *Ficus racemosa*. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.009>
- Jamshaid, A., Hamid, A., Muhammad, N., Naseer, A., Ghauri, M., Iqbal, J., Rafiq, S., & Shah, N. S. (2017). Cellulose-based Materials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater-An Overview. *ChemBioEng Reviews*, 4(4), 240–256. <https://doi.org/10.1002/cben.201700002>
- Jevremović, N. (2021). *Uticao pesticida na strukturu polimera pri ubrzanom starenju poli(etilen tereftalata)*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Jiang, Q., Xie, W., Han, S., Wang, Y., & Zhang, Y. (2019). Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar by polyethyleneimine or H₃PO₄: An analysis of surface property and interface mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583(August), 123962. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123962>
- Jiang, W., Cai, Q., Xu, W., Yang, M., Cai, Y., Dionysiou, D. D., & O’Shea, K. E. (2014). Cr(VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite. *Environmental Science and Technology*, 48(14), 8078–8085. <https://doi.org/10.1021/es405804m>

- Jiang, Y., Lawrence, M., Hussain, A., Ansell, M., & Walker, P. (2019). Comparative moisture and heat sorption properties of fibre and shiv derived from hemp and flax. *Cellulose*, *26*(2), 823–843. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2145-0>
- Jiao, C., Zhang, Z., Tao, J., Zhang, D., Chen, Y., & Lin, H. (2017). Synthesis of a poly(amidoxime-hydroxamic acid) cellulose derivative and its application in heavy metal ion removal. *RSC Advances*, *7*(44), 27787–27795. <https://doi.org/10.1039/c7ra03365f>
- Jin, H., Capareda, S., Chang, Z., Gao, J., Xu, Y., & Zhang, J. (2014). Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology*, *169*, 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.103>
- Joseph, L. (2021). *Removal of Heavy Metals Using Novel Adsorbent Materials*. Doctoral dissertation, College of Engineering and Computing, University of South Carolina.
- Jovanović, B., Ljibisavljević, D., & Rajaković, L. (2011). Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na nekonvencionalnim materijalima. *Vodoprivreda*, *43*, 127–150.
- Jovović, V. (1996). *Termodinamičke i transportne osobine polimera*. Doktorska disertacija, Prirodno matematički fakultet, Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S. J., Oh, J., Ryu, J., & Yoon, Y. (2013). Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, *106*, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.028>
- Júnior, O. K., Gurgel, L. V. A., de Freitas, R. P., & Gil, L. F. (2009). Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, *77*(3), 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.016>
- Kabir, M. M., Mouna, S. S. P., Akter, S., Khandaker, S., Didar-ul-Alam, M., Bahadur, N. M., Mohinuzzaman, M., Islam, M. A., & Shenashen, M. A. (2021). Tea waste based natural adsorbent for toxic pollutant removal from waste samples. *Journal of Molecular Liquids*, *322*, 115012. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115012>
- Kalijadis, A., Đorđević, J., Trtić-Petrović, T., Vukčević, M., Popović, M., Maksimović, V., Rakočević, Z., & Laušević, Z. (2015). Preparation of boron-doped hydrothermal carbon from glucose for carbon paste electrode. *Carbon*, *95*, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.016>
- Kalijadis, A. M., Vukčević, M. M., Jovanović, Z. M., Laušević, Z. V., & Laušević, M. D. (2011). Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, *76*(5), 757–768. <https://doi.org/10.2298/JSC091224056K>
- Kasiuliene, A., Carabante, I., Bhattacharya, P., & Kumpiene, J. (2019). Hydrothermal carbonisation of peat-based spent sorbents loaded with metal(loid)s. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(23), 23730–23738. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05653-6>
- Kaur, J., Sengupta, P., & Mukhopadhyay, S. (2022). Critical Review of Bioadsorption on Modified Cellulose and Removal of Divalent Heavy Metals (Cd, Pb, and Cu). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *61*(5), 1921–1954. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04583>

- Kavkler, K., & Demšar, A. (2012). Uporaba FTIR in ramanske spektroskopije pri kvalitativni analizi strukturnih sprememb celuloznih vlaken. *Tekstilec*, 55(1), 19–44.
- Kawai, F., Kawabata, T., & Oda, M. (2019). Current knowledge on enzymatic PET degradation and its possible application to waste stream management and other fields. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(11), 4253–4268. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09717-y>
- Kayranli, B., Gok, O., Yilmaz, T., Gok, G., Celebi, H., Seckin, I. Y., & Mesutoglu, O. C. (2021). Low-cost organic adsorbent usage for removing Ni²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution and adsorption mechanisms. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03653-z>
- Khan, Z. H., Gao, M., Qiu, W., Islam, M. S., & Song, Z. (2020). Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution. *Chemosphere*, 246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125701>
- Kharrazi, S. M., Mirghaffari, N., Dastgerdi, M. M., & Soleimani, M. (2020). A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption. *Powder Technology*, 366, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.065>
- Khoo, R. Z., Chow, W. S., & Ismail, H. (2018). Sugarcane bagasse fiber and its cellulose nanocrystals for polymer reinforcement and heavy metal adsorbent: a review. *Cellulose*, 25(8), 4303–4330. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1879-z>
- Khoshbouy, R., Lejiu, R., Takahashi, F., & Yoshikawa, K. (2018). Effect of acid-assisted hydrothermal carbonization (HTC) process of tree branches using nitric acid on cadmium adsorption. *E3S Web of Conferences*, 67. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186703033>
- Kim, H., Oh, J. H., & Hee Park, C. (2021). Superhydrophobic fabric mixed with polyester and cotton yarns modified by alkaline treatment and thermal aging. *Textile Research Journal*, 91(11–12), 1274–1289. <https://doi.org/10.1177/0040517520977211>
- Kiron, M. (2013). *Physical, Chemical and Morphological Structure of Cotton Fiber*. <https://textilelearner.net/structure-of-cotton-fiber/>
- Knezevic, M., Kramar, A., Korica, M., Dojcinovic, B., & Kostic, M. (2017). Svojstva pamučne pređe posle oksidacije kalijum-permanganatom u kiseloj sredini. *Zastita Materijala*, 58(1), 31–36. <https://doi.org/10.5937/zasmat1701031k>
- Kołodzyńska, D., Krukowska, J., & Thomas, P. (2017). Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, 307, 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088>
- Kondo, T., & Sawatari, C. (1996). A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose. *Polymer*, 37(3), 393–399. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)82908-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)82908-9)
- Korpayev, S., Kavaklı, C., Tilki, S., & Akkaş Kavaklı, P. (2018). Novel cotton fabric adsorbent for efficient As(V) adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(34), 34610–34622. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3407-y>
- Kostić, M., Pejić, B., & Vukčević, M. (2018). *Chemistry of Lignocellulosics: Current Trends* (S. Tatjana (Ed.)). Taylor & Francis Group.

- Kozyatnyk, I., Yacout, D. M. M., Van Caneghem, J., & Jansson, S. (2020). Comparative environmental assessment of end-of-life carbonaceous water treatment adsorbents. *Bioresource Technology*, 302(January), 122866. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122866>
- Kramar, A. D. (2015). *Modifikovanje površine celuloznih vlakana primenom dielektričnog barijernog pražnjenja*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Krishnani, K. K., Choudhary, K., Boddu, V. M., Moon, D. H., & Meng, X. (2021). Heavy metals biosorption mechanism of partially delignified products derived from mango (*Mangifera indica*) and guava (*Psidium guajava*) barks. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12874-1>
- Krstić, S. (2018). *Sinteza, funkcionalizacija i primena aktivnih ugljeničnih mikro i nano materijala*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Kumar, A., Singh, E., Mishra, R., & Kumar, S. (2022). Biochar as environmental armour and its diverse role towards protecting soil, water and air. *Science of the Total Environment*, 806, 150444. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150444>
- Kumar, R., Sharma, R. K., & Singh, A. P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 62–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>
- Kushan, E. (2021). *Liquid to Soft Solid Transition of Cellulose Nanocrystal Suspensions in Presence of Micelle Forming Surfactants*. Doctoral dissertation; Graduate School of Sciences and Engineering; Koc Universitesi.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Bihang till Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., & Ibrahim, H. S. (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029>
- Lata, S., Singh, P. K., & Samadder, S. R. (2015). Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(4), 1461–1478. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>
- Lazić, B. D., Pejić, B. M., Kramar, A. D., Vukčević, M. M., Mihajlovski, K. R., Rusmirović, J. D., & Kostić, M. M. (2018). Influence of hemicelluloses and lignin content on structure and sorption properties of flax fibers (*Linum usitatissimum* L.). *Cellulose*, 25(1), 697–709. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1575-4>
- Li, T., & Takkellapati, S. (2018). The current and emerging sources of technical lignins and their applications. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 12(5), 756–787. <https://doi.org/10.1002/bbb.1913>
- Li, W. C., Law, F. Y., & Chan, Y. H. M. (2017). Biosorption studies on copper (II) and cadmium (II) using pretreated rice straw and rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 8903–8915. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5081-7>

- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M. M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., & Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71–106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Liu, C., Liang, X., Liu, J., Lei, X., & Zhao, X. (2017). Preparation of the porphyrin-functionalized cotton fiber for the chromogenic detection and efficient adsorption of Cd²⁺ ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.013>
- Liu, J., Zhang, S., Jin, C., Shuang, E., Sheng, K., & Zhang, X. (2019). Effect of Swelling Pretreatment on Properties of Cellulose-Based Hydrochar. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(12), 10821–10829. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1.9b01640>
- Liu, Wangcheng, Liu, S., Liu, T., Liu, T., Zhang, J., & Liu, H. (2019). Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 206(October 2018), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.046>
- Liu, Wen, Zhang, J., Jin, Y., Zhao, X., & Cai, Z. (2015). Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from aerobic granular sludge: Efficiency of protein. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1223–1232. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.009>
- Liu, Y., Wang, L., Wang, X., Jing, F., Chang, R., & Chen, J. (2020). Oxidative ageing of biochar and hydrochar alleviating competitive sorption of Cd(II) and Cu(II). *Science of the Total Environment*, 725, 138419. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138419>
- Liu, Z., Wang, Z., Chen, H., Cai, T., & Liu, Z. (2021). Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review. *Environmental Pollution*, 268, 115910. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115910>
- Liyanage, S., & Abidi, N. (2019). Molecular weight and organization of cellulose at different stages of cotton fiber development. *Textile Research Journal*, 89(5), 726–738. <https://doi.org/10.1177/0040517517753642>
- Lopičić, Z. (2017). *Proučavanje sorpcionog i energetskeg potencijala otpadne biomase Prunus persica L.* Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Lozano-Escárcega, R. J., Sánchez-Anguiano, M. G., Serrano, T., Chen, J. Y., & Gómez, I. (2019). Synthesis of unsaturated polyester resin from waste cellulose and polyethylene terephthalate. In *Polymer Bulletin* (Vol. 76, Issue 8). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2576-7>
- Lu, X. G., & Guo, Y. T. (2019). Removal of pb (II) from aqueous solution by sulfur-functionalized walnut shell. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12776–12787. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04753-7>
- Luxbacher, T. (2014). *The ZETA Guide - Principle of the streaming potential technique* (Anton Paar GmbH (Ed.)). Anton Paar GmbH.
- Luxbacher, T., Pušić, T., Bukšek, H., & Petrinić, I. (2016). The zeta potential of textile fabrics: a review. *International Textile, Cloting & Design Conference-Magic World of Textiles, Dubrovnik*, 65(October 2016), 346–351.
- Mađerić, S. (2016). *FT-IR analiza polimernih materijala*. Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet,

Split, Sveučilište u Splitu.

- Mamun, A. al. (2018). *Removal of hexavalent chromium from tannery wastewater by coprecipitation with ferrihydrite and sulfate green rust : mechanism elucidation and removal optimization*. Doctoral dissertation, Waseda University, Japan.
- Marković, D. Z. (2018). *Sinteza katjonskih ligno-celuloznih sorbenata i primena za uklanjanje anjonskih polutanata iz vode*. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Niš, Univerzitet u Nišu.
- Marriott, P. E., Gomez, L. D., & McQueen-Mason, S. J. (2016). Unlocking the potential of lignocellulosic biomass through plant science. *New Phytologist*, 209(4), 1366–1381. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/nph.13684>
- Marsh, H., & Rodriguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon Chapter 4. Characterization of Activated Carbon*. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50018-2>
- Martínez-Sanz, M., Pettolino, F., Flanagan, B., Gidley, M. J., & Gilbert, E. P. (2017). Structure of cellulose microfibrils in mature cotton fibres. *Carbohydrate Polymers*, 175, 450–463. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.090>
- Maurya, A., Bhattacharya, A., & Khare, S. K. (2020). Enzymatic Remediation of Polyethylene Terephthalate (PET)-Based Polymers for Effective Management of Plastic Wastes: An Overview. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8(November), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.602325>
- Mayer-Galla. (2012). Polyvinylamine modified polyester fibers-innovative textiles for the removal of chromate from contaminated ground waters. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(35). <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- Melo, D. D. Q., Vidal, C. B., Leandro, A., Santiago, G., Raulino, C., Luz, D., Pierre, L., Mazzeto, S. E., & Ferreira, R. (2015). Removal of toxic metal ions using modified lignocellulosic fibers as eco-friendly biosorbents : mathematical modeling and numerical simulation. *International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS*, 15(6), 14.
- Melo, D. Q., Vidal, C. B., Da Silva, A. L., Teixeira, R. N. P., Raulino, G. S. C., Medeiros, T. C., Fechine, P. B. A., Mazzeto, S. E., De Keukeleire, D., & Nascimento, R. F. (2014). Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(20), 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.40883>
- Mendoza-Castillo, D. I., Rojas-Mayorga, C. K., García-Martínez, I. P., Pérez-Cruz, M. A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., & Montes-Morán, M. A. (2015). Removal of heavy metals and arsenic from aqueous solution using textile wastes from denim industry. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(5), 1657–1668. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0553-8>
- Menéndez-Díaz, J. A., & Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. Activated carbon surfaces in environmental remediation. *Interface Science and Technology*, 7(C), 1–47. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4)
- Merrikhpour, H., & Jalali, M. (2012). Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14(5), 845–855. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0450-0>

- Mihajlović, S., Vukčević, M., Pejić, B., Grujić, A. P., & Ristić, M. (2020). Application of waste cotton yarn as adsorbent of heavy metal ions from single and mixed solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(28), 35769–35781. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09811-z>
- Mikhailovsky, S. V., & Nikolaev, V. G. (2006). Chapter 11 Activated carbons as medical adsorbents. *Interface Science and Technology*, 7(C), 529–561. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80020-7](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80020-7)
- Milanović, J., Mihajlovski, K., Nikolić, T., & Kostić, M. (2016). Antimicrobial cotton fibers prepared by tempo-mediated oxidation and subsequent silver deposition. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50(9–10), 905–914.
- Mitchell, R., Carr, C. M., Parfitt, M., Vickerman, J. C., & Jones, C. (2005). Surface chemical analysis of raw cotton fibres and associated materials. *Cellulose*, 12(6), 629–639. <https://doi.org/10.1007/s10570-005-9000-9>
- Mitić, D.-L. D. (2012). *Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi Lagenaria vulgaris*. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Niš, Univerzitet u Nišu.
- Miyata, Y., Sagata, K., Hirose, M., Yamazaki, Y., Nishimura, A., Okuda, N., Arita, Y., Hirano, Y., & Kita, Y. (2017). Fe-Assisted Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass for Producing High-Grade Bio-Oil. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(4), 3562–3569. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00381>
- Mohsin, M. A., Abdulrehman, T., & Haik, Y. (2017). Reactive Extrusion of Polyethylene Terephthalate Waste and Investigation of Its Thermal and Mechanical Properties after Treatment. *International Journal of Chemical Engineering*, 2017, 15–18. <https://doi.org/10.1155/2017/5361251>
- Mokhena, T. C., & John, M. J. (2020). Cellulose nanomaterials: new generation materials for solving global issues. In *Cellulose* (Vol. 27, Issue 3). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02889-w>
- Monier, M., & Abdel-Latif, D. A. (2013). Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.056>
- Monier, M., Akl, M. A., & Ali, W. M. (2014). Modification and characterization of cellulose cotton fibers for fast extraction of some precious metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 66, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.01.068>
- Motaung, T. E. (2021). Recent applications and innovations of cellulose based materials: a critical review. *Cellulose Chemistry and Technology*, 55, 1–12.
- Mudhoo, A., Garg, V. K., & Wang, S. (2012). Removal of heavy metals by biosorption. *Environmental Chemistry Letters*, 10(2), 109–117. <https://doi.org/10.1007/s10311-011-0342-2>
- Murad, A. B. M. W., Mia, M. A. S., Amin, M., & Nurul. (2018). Removal of chromium from tannery wastewater using non agricultural wastes. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 7(4), 268–277.
- Mutiara, T., Setyaningsih, L., Chafidz, A., Panandita, B. S., & Raharjo, R. (2019). Alkali modified jackfruit wood sawdust as bio adsorbent for removal of Pb(II) ions from wastewaters. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 543(1). <https://doi.org/10.1088/1757->

- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Nagpal, U. M. K., Bankar, A. V., Pawar, N. J., Kapadnis, B. P., & Zinjarde, S. S. (2011). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of heavy metals by leaf powder of paper mulberry (*Broussonetia papyrifera*). *Water, Air, and Soil Pollution*, 215(1–4), 177–188. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0468-z>
- Nanda, S., Dalai, A. K., Berruti, F., & Kozinski, J. A. (2016). Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials. *Waste and Biomass Valorization*, 7(2), 201–235. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9459-z>
- Neris, J. B., Luzardo, F. H. M., da Silva, E. G. P., & Velasco, F. G. (2019). Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 357(April 2018), 404–420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.125>
- Nhung, H. L., & Thanh, N. D. (2019). Cellulose modified with citric acid and its absorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions. 231. <https://doi.org/10.3390/ecsoc-13-00231>
- Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., & Du Laing, G. (2015). Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(1), 1–25. <https://doi.org/10.3390/ijerph13010062>
- Nikolić, T. J. (2011). *Dobijanje biološki aktivnih vlakana na bazi selektivno oksidisane celuloze*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Nikolić, T., Kostić, M., Praskalo, J., Petronijević, Ž., & Škundrić, P. (2011). Sorpciona svojstva pamuka oksidovanog perjodatom. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 17(3), 367–374. <https://doi.org/10.2298/CICEQ110521023N>
- Niu, Y., Hu, W., Guo, M., Wang, Y., Jia, J., & Hu, Z. (2019). Preparation of cotton-based fibrous adsorbents for the removal of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 225(February), 115218. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115218>
- Niu, Y., Ying, D., Li, K., Wang, Y., & Jia, J. (2017). Adsorption of heavy-metal ions from aqueous solution onto chitosan-modified polyethylene terephthalate (PET). *Research on Chemical Intermediates*, 43(7), 4213–4225. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-2866-y>
- Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Griffin, G. J., Mubarak, N. M., Bhutto, A. W., Abro, R., Mazari, S. A., & Ali, B. S. (2017). An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(December 2016), 1289–1299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>
- Noli, F., Kapashi, E., & Kapnisti, M. (2019). Biosorption of uranium and cadmium using sorbents based on Aloe vera wastes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102985. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102985>
- Nurchi, V. M., Djordjevic, A. B., Crisponi, G., Alexander, J., Bjørklund, G., & Aaseth, J. (2020). Arsenic toxicity: Molecular targets and therapeutic agents. *Biomolecules*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/biom10020235>

- O'Sullivan, A. C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4(3), 173–207. <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1018431705579>
- Oh, S. Y., Dong, I. Y., Shin, Y., Hwan, C. K., Hak, Y. K., Yong, S. C., Won, H. P., & Ji, H. Y. (2005). Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340(15), 2376–2391. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>
- Oh, S. Y., Yoo, D. Il, Shin, Y., & Seo, G. (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate Research*, 340(3), 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.11.027>
- Omidvar Borna, M., Pirsaeheb, M., Vosoughi Niri, M., Khosravi Mashizie, R., Kakavandi, B., Zare, M. R., & Asadi, A. (2016). Batch and column studies for the adsorption of chromium(VI) on low-cost Hibiscus Cannabinus kenaf, a green adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.022>
- Owamah, H. I. (2014). Biosorptive removal of Pb(II) and Cu(II) from wastewater using activated carbon from cassava peels. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16(2), 347–358. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0192-z>
- Özhan, A., Şahin, Ö., Küçük, M. M., & Saka, C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl₂ activation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Cellulose*, 21(4), 2457–2467. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0299-y>
- Paaanen, A., Ceccherini, S., Maloney, T., & Ketoja, J. A. (2019). Chirality and bound water in the hierarchical cellulose structure. *Cellulose*, 26(10), 5877–5892. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02525-7>
- Pakade, V. E., Tavengwa, N. T., & Madikizela, L. M. (2019). Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods. *RSC Advances*, 9(45), 26142–26164. <https://doi.org/10.1039/c9ra05188k>
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115(January), 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>
- Pap, S., Radonić, J., Trifunović, S., Adamović, D., Mihajlović, I., Vojinović Miloradov, M., & Turk Sekulić, M. (2016). Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes. *Journal of Environmental Management*, 184, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.089>
- Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86–102. <https://doi.org/10.1007/s12257-009-0199-4>
- Park, Y. H., Lim, J. M., & Park, C. R. A. E. (1997). New Modified Poly (ethylene terephthalate) (MPET)-Based Adsorbent for Heavy Metal Ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(6), 773–778.
- Patel, R. K., Prasad, R., Shankar, R., Khare, P., & Yadav, M. (2021). Adsorptive removal of methylene blue dye from soapnut shell & pineapple waste derived activated carbon. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 13(1), 81–87. <https://doi.org/10.4314/ijest.v13i1.12s>

- Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2017). Fruit peel waste: Characterization and its potential uses. *Current Science*, 113(3), 444–454. <https://doi.org/10.18520/cs/v113/i03/444-454>
- Pelegri, B. L., Ré, F., de Oliveira, M. M., Fernandes, T., de Oliveira, J. H., Oliveira Junior, A. G., Giroto, E. M., Nakamura, C. V., Sampaio, A. R., Valim, A., & de Souza Lima, M. M. (2019). Cellulose Nanocrystals as a Sustainable Raw Material: Cytotoxicity and Applications on Healthcare Technology. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(8), 1–32. <https://doi.org/10.1002/mame.201900092>
- Peng, H., & Guo, J. (2020). Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electro dialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(6), 2055–2068. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01058-x>
- Peng, S. H., Wang, R., Yang, L. Z., He, L., He, X., & Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165(March), 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.084>
- Petrović, J. T., Stojanović, M. D., Milojković, J. V., Petrović, M. S., Šošarić, T. D., Laušević, M. D., & Mihajlović, M. L. (2016). Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 182, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.081>
- Petrović, R., Levi, Z., & Penavin - Škundric, J. (2020). Adsorpcija amonijum jona i amonijaka iz vodene sredine na bentonitu i mordenitu. *Glasnik Hemičara, Tehnologa I Ekologa Republike Srpske*, 11(15), 1–8. <https://doi.org/10.7251/ghte1915001p>
- Pholosi, A., Naidoo, E. B., & Ofomaja, A. E. (2020). Intraparticle diffusion of Cr(VI) through biomass and magnetite coated biomass: A comparative kinetic and diffusion study. *South African Journal of Chemical Engineering*, 32(January), 39–55. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.01.005>
- Pintor, A. M. A., Vieira, B. R. C., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R., & Botelho, C. M. S. (2018). Arsenate and arsenite adsorption onto iron-coated cork granulates. *Science of the Total Environment*, 642, 1075–1089. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.170>
- Poguberović, S. (2016). *Uklanjanje metala iz vode primenom stabilisanog i „zelenom” sintezom produkovanog nano gvožđa (O)*. Doktorska disertacija, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Potthast, A., Rosenau, T., & Kosma, P. (2006). Analysis of oxidized functionalities in cellulose. *Advances in Polymer Science*, 205(1), 1–48. https://doi.org/10.1007/12_099
- Prasad, M., Xu, H. yan, & Saxena, S. (2008). Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.019>
- Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada. (2021). “*Sl. Glasnik RS*”, Br. 56/2010, 93/2019 i 39/2021. <https://www.paragraf.rs/propisi/pravilnik-kategorijama-ispitivanju-klasifikaciji-otpada.html>
- Przepiórski, J. (2006). Chapter 9 Activated carbon filters and their industrial applications. *Interface Science and Technology*, 7(C), 421–474. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80018-9](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80018-9)
- Qiu, B., Tao, X., Wang, H., Li, W., Ding, X., & Chu, H. (2021). Biochar as a low-cost adsorbent for

- aqueous heavy metal removal: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155(February), 105081. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>
- Racho, P., Phalathip, P., & Dejtanon, W. (2017). Modified synthetic fibers a treatment for heavy metal removal in aqueous. *Materials Science Forum*, 890 MSF(March), 133–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.890.133>
- Rahman, N. S. A., Yhaya, M. F., Azahari, B., & Ismail, W. R. (2018). Utilisation of natural cellulose fibres in wastewater treatment. *Cellulose*, 25(9), 4887–4903. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1935-8>
- Rajapaksha, A. U., Selvasembian, R., Ashiq, A., Gunarathne, V., Ekanayake, A., Perera, V. O., Wijesekera, H., Mia, S., Ahmad, M., Vithanage, M., & Ok, Y. S. (2022). A systematic review on adsorptive removal of hexavalent chromium from aqueous solutions: Recent advances. *Science of the Total Environment*, 809, 152055. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152055>
- Ramesh, S., Sundararaju, P., Banu, K. S. P., Karthikeyan, S., Doraiswamy, U., & Soundarapandian, K. (2019). Hydrothermal carbonization of arecanut husk biomass: fuel properties and sorption of metals. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4), 3751–3761. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3888-8>
- Ramírez Calderón, O. A., Abdeldayem, O. M., Pugazhendhi, A., & Rene, E. R. (2020). Current Updates and Perspectives of Biosorption Technology: an Alternative for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Current Pollution Reports*, 6(1), 8–27. <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00135-7>
- Ranasinghe, S. H., Navaratne, A. N., & Priyantha, N. (2018). Enhancement of adsorption characteristics of Cr(III) and Ni(II) by surface modification of jackfruit peel biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 5670–5682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.058>
- Ranjan, D., Talat, M., & Hasan, S. H. (2009). Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue “rice polish.” *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 1050–1059. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.013>
- Rastgoo, M., Montazer, M., Harifi, T., & Mahmoudi Rad, M. (2020). Dual metal oxide loaded cotton/polyester fabric with photo, bio and magnetic properties. *Journal of Industrial Textiles*, 50(2), 170–186. <https://doi.org/10.1177/1528083718823297>
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J. L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., & Schafran, G. (2012). Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*, 109, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.047>
- Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I., & Akash, M. S. H. (2018). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, 119(1), 157–184. <https://doi.org/10.1002/jcb.26234>
- Reshmy, R., Thomas, D., Philip, E., Paul, S. A., Madhavan, A., Sindhu, R., Sirohi, R., Varjani, S., Pugazhendhi, A., Pandey, A., & Binod, P. (2021). Bioplastic production from renewable lignocellulosic feedstocks: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 20(1), 167–187. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09565-1>
- Riaz, M., Nadeem, R., Hanif, M. A., Ansari, T. M., & Rehman, K. ur. (2009). Pb(II) biosorption from

- hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.096>
- Ristić, N. (2010). *Modifikovanje tekstilnog materijala iz binarne mešavine poliestar/prirodno vlakno sa ciljem simultanog bojenja komponenata*. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Rizzo, P., Trotta, D., Musto, P., & Guerra, G. (2018). Vibrational Spectra of Poly(ethylene terephthalate) Chains in the Mesomorphic Form. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 219(3), 1–9. <https://doi.org/10.1002/macp.201700362>
- Rodríguez Correa, C., Stollovsky, M., Hehr, T., Rauscher, Y., Rolli, B., & Kruse, A. (2017). Influence of the Carbonization Process on Activated Carbon Properties from Lignin and Lignin-Rich Biomasses. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(9), 8222–8233. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01895>
- Rongpipi, S., Ye, D., Gomez, E. D., & Gomez, E. W. (2019). Progress and opportunities in the characterization of cellulose – an important regulator of cell wall growth and mechanics. *Frontiers in Plant Science*, 9(March), 1–28. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01894>
- Roy, A., Adhikari, B., & Majumder, S. B. (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of azo dye adsorption from aqueous solution by chemically modified lignocellulosic jute fiber. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(19), 6502–6512. <https://doi.org/10.1021/ie400236s>
- Roy, S., Ghosh, S., Bhowmick, N., & Roychoudhury, P. K. (2016). Study the Effect of Denier and Fiber Cut Length on Zeta Potential of Nylon and Polyester Fibers for Sustainable Dyeing Process. *Journal of Environmental Research And Development*, 11(02), 392–397.
- Rumi, S. S., Liyanage, S., & Abidi, N. (2021). Conversion of low-quality cotton to bioplastics. *Cellulose*, 28(4), 2021–2038. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03661-1>
- Şahan, T., & Öztürk, D. (2014). Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: Application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(5), 819–831. <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0673-8>
- Sahoo, D., Ummalyma, S. B., Okram, A. K., Pandey, A., Sankar, M., & Sukumaran, R. K. (2018). Effect of dilute acid pretreatment of wild rice grass (*Zizania latifolia*) from Loktak Lake for enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, 253(January), 252–255. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.048>
- Salazar-Rabago, J. J., & Leyva-Ramos, R. (2016). Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 169, 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.040>
- Salimi, M., Nejati, B., Karimi, A., & Tavasoli, A. (2016). Hydrothermal gasification performance of Iranian rice straw in supercritical water media for hydrogen-rich gas production. *BioResources*, 11(3), 6362–6377. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.6362-6377>
- Salman, M., Athar, M., & Farooq, U. (2015). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(2), 211–228. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9362-x>

- Sankaran, R., Parra Cruz, R. A., Pakalapati, H., Show, P. L., Ling, T. C., Chen, W. H., & Tao, Y. (2020). Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 298(October 2019), 122476. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122476>
- Šauperl, O., Stana-Kleinschek, K., & Ribitsch, V. (2009). Cotton Cellulose 1, 2, 3, 4 Buthanetetracarboxylic Acid (BTCA) Crosslinking Monitored by some Physical—chemical Methods. *Textile Research Journal*, 79(9), 780–791. <https://doi.org/10.1177/0040517508096222>
- Selvanathan, N., & Subki, N. S. (2015). Dye adsorbent by pineapple activated carbon: H₃PO₄ and NaOH activation. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(20), 9476–9480.
- Şencan, A., Karaboyacı, M., & Kılıç, M. (2015). Determination of lead(II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with ZnCl₂. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3238–3248. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2974-9>
- Shan, R., Shi, Y., Gu, J., Wang, Y., & Yuan, H. (2020). Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(5), 1375–1383. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.02.012>
- Shen, Y. (2020). A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy*, 134(August 2019), 105479. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105479>
- Shirani, Z., Santhosh, C., Iqbal, J., & Bhatnagar, A. (2018). Waste Moringa oleifera seed pods as green sorbent for efficient removal of toxic aquatic pollutants. *Journal of Environmental Management*, 227(April), 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.077>
- Singh, K., & Gautam, M. (2017). Development of inexpensive biosorbents from de-oiled mustard cake for effective removal of As(V) and Pb(II) ions from their aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4728–4741. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.011>
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>
- Singh, S., Kumar, V., Datta, S., Dhanjal, D. S., Sharma, K., Samuel, J., & Singh, J. (2020). Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Science of the Total Environment*, 709, 135895. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135895>
- Šoštarić, T. D. (2016). *Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštica kajsija kao otpadne biomase*. Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Spasojević, D. R. (2017). *Modifikacija alginata, celuloze i ksilana iz ćelijskog zida biljaka, fenolnim jedinjenjima i aminima, za dobijanje hidrogelova*. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Beograd, Univerzitet u Beogradu.
- Stana-Kleinschek, K., Strnad, S., & Ribitsch, V. (1999). Surface characterization and adsorption abilities of cellulose fibers. *Polymer Engineering and Science*, 39(8), 1412–1424. <https://doi.org/10.1002/pen.11532>

- Stjepanović, M. (2019). *Novi trendovi uklanjanja onečišćujućih tvari iz vode*. http://www.kgzsm-si/wp-content/uploads/2019/03/9.-Novi-trendovi-uklanjanja-onečišćujućih-tvari-iz-vode_Stjepanović.pdf
- Subramanian, R., Kononov, A., Kang, T., Paltakari, J., & Paulapuro, H. (2008). Structure and properties of some natural cellulosic fibrils. *BioResources*, 3(1), 192–203. <https://doi.org/10.15376/biores.3.1.192-203>
- Šučurović, A. (2017). *Kinetika i mehanizam uklanjanja odabranih metala iz vode adsorpcijom na aminofunkcionalizovanom ugljeničnom materijalu*. Doktorska disertacija, Prirodno matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Suhas, Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Singh, R., Chaudhary, M., & Kushwaha, S. (2016). Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, 216, 1066–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>
- Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. M. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*, 6, 100382. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>
- Sulyman, M., Namiesnik, J., & Gierak, A. (2017). Low-cost adsorbents derived from agricultural by-products/wastes for enhancing contaminant uptakes from wastewater: A review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(2), 479–510. <https://doi.org/10.15244/pjoes/66769>
- Sun, K., Tang, J., Gong, Y., & Zhang, H. (2015). Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 16640–16651. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4849-0>
- Sun, X., Wang, Z., Liu, Y., & Yang, G. (2016). Chromium(VI) removal by Fe(III)-loaded succinylated mercerized cellulose from aqueous solution. *BioResources*, 11(2), 3038–3048. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3038-3048>
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tarbuk, A., Grancaric, A. M., & Leskovac, M. (2014). Novel cotton cellulose by cationization during mercerization-part 2: The interface phenomena. *Cellulose*, 21(3), 2089–2099. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0194-6>
- Tausif, M., Jabbar, A., Naeem, M. S., Basit, A., Ahmad, F., & Cassidy, T. (2018). Cotton in the new millennium: advances, economics, perceptions and problems. *Textile Progress*, 50(1), 1–66. <https://doi.org/10.1080/00405167.2018.1528095>
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- Textile Exchange. (2021). *Preferred Fiber & Materials Market Report 2021*. 1–118. https://textileexchange.org/wp-content/uploads/2021/08/Textile-Exchange_PREFERRED-Fiber-and-Materials-Market-Report_2021.pdf
- Tiyek, I., & Gök, M. O. (2020). Influence of fiber dyeing process on inner structure of some cotton

- fibers produced in Turkey. *Cellulose Chemistry and Technology*, 54(6), 571–577.
<https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.57>
- Tomczak, E. (2020). Dynamics modeling of multicomponent metal ions ' removal onto low-cost buckwheat hulls. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09864-0%0ASELECTED>
- Tongye, S., Langan, P., French, A. D., Johnson, G. P., & Gnanakaran, S. (2009). Conformational flexibility of soluble cellulose oligomers: Chain length and temperature dependence. *Journal of the American Chemical Society*, 131(41), 14786–14794. <https://doi.org/10.1021/ja9034158>
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., & Khosravi, A. (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 295–302.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.001>
- Tran, H. N., & Chao, H. P. (2018). Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(13), 12808–12820. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1295-9>
- Tyagi, U. (2022). Enhanced adsorption of metal ions onto *Vetiveria zizanioides* biochar via batch and fixed bed studies. *Bioresource Technology*, 345(December 2021), 126475.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126475>
- Ullah, K., Kumar Sharma, V., Dhingra, S., Braccio, G., Ahmad, M., & Sofia, S. (2015). Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 682–698. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.044>
- Upton, B. M., & Kasko, A. M. (2016). Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chemical Reviews*, 116(4), 2275–2306.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>
- Vadivelan, V., & Vasanth Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>
- Vaghetti, J. C. P., Lima, E. C., Royer, B., da Cunha, B. M., Cardoso, N. F., Brasil, J. L., & Dias, S. L. P. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 270–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.039>
- Van Vinh, N., Zafar, M., Behera, S. K., & Park, H. S. (2015). Arsenic(III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(4), 1283–1294.
<https://doi.org/10.1007/s13762-014-0507-1>
- Varsha, M., Senthil Kumar, P., & Senthil Rathi, B. (2022). A review on recent trends in the removal of emerging contaminants from aquatic environment using low-cost adsorbents. *Chemosphere*, 287(P3), 132270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132270>
- Varshney, V. K., & Naithani, S. (2011). Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. In *Cellulose Fibers: Bioand Nano-Polymer Composites*, Springer, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7>

- Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R. (2015). Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, 160, 283–296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>
- Villen-Guzman, M., Gutierrez-Pinilla, D., Gomez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C., Rodriguez-Maroto, J. M., & Arhoun, B. (2019). Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel. *Environmental Research*, 179(October), 108849. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108849>
- Vučurović, D. (2015). *Model bioprocesa proizvodnje etanola iz među- i nusproizvoda prerade šećerne repe*. Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Vukcevic, M., Kalijadis, A., Radisic, M., Pejic, B., Kostic, M., Lausevic, Z., & Lausevic, M. (2012). Application of carbonized hemp fibers as a new solid-phase extraction sorbent for analysis of pesticides in water samples. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.059>
- Vukčević, M. M., Kalijadis, A. M., Vasiljević, T. M., Babić, B. M., Laušević, Z. V., & Laušević, M. D. (2015). Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.012>
- Vukčević, M., Pejić, B., Kalijadis, A., Pajić-Lijaković, I., Kostić, M., Laušević, Z., & Laušević, M. (2014). Carbon materials from waste short hemp fibers as a sorbent for heavy metal ions - Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport. *Chemical Engineering Journal*, 235, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.047>
- Wakelyn, P. J. (2006). Cotton Fiber Chemistry and Technology. In *International Fiber Science and Technology*. Taylor & Francis Group, LLC. <https://doi.org/10.1201/9781420045888>
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935–3948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>
- Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., & Yang, K. (2015). Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood. *Bioresource Technology*, 197, 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.132>
- Wang, J., Dang, M., Duan, C., Zhao, W., & Wang, K. (2017). Carboxymethylated Cellulose Fibers as Low-Cost and Renewable Adsorbent Materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(51), 14940–14948. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03697>
- Wang, P., Yin, Y., Xu, J., Chen, S., & Wang, H. (2020). Facile synthesis of Cu²⁺-immobilized imprinted cotton for the selective adsorption of bovine hemoglobin. *Cellulose*, 27(2), 867–877. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02816-z>
- Wang, Shengsen, Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y., Ma, L., Harris, W. G., & Migliaccio, K. W. (2015). Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*, 175, 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.104>
- Wang, Suiling, & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366(2–3), 701–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>

- Weerasundara, L., Ok, Y. S., & Bundschuh, J. (2021). Selective removal of arsenic in water: A critical review. *Environmental Pollution*, 268, 115668. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115668>
- Wohlert, M., Benselfelt, T., Wågberg, L., Furó, I., Berglund, L. A., & Wohlert, J. (2021). Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose*, 4, 1–23. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04325-4>
- Wu, J., Wang, T., Wang, J., Zhang, Y., & Pan, W. P. (2021). A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity. *Science of the Total Environment*, 754, 142150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142150>
- Wu, Y., Wen, Y., Zhou, J., Cao, J., Jin, Y., & Wu, Y. (2013). Comparative and competitive adsorption of Cr(VI), As(III), and Ni(II) onto coconut charcoal. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2210–2219. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1066-y>
- Xia, Y., Yang, T., Zhu, N., Li, D., Chen, Z., Lang, Q., Liu, Z., & Jiao, W. (2019). Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis. *Bioresource Technology*, 288(May), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121593>
- Xiong, J., Jiao, C., Li, C., Zhang, D., Lin, H., & Chen, Y. (2014). A versatile amphiprotic cotton fiber for the removal of dyes and metal ions. *Cellulose*, 21(4), 3073–3087. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0318-z>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yamamoto, H., & Horii, F. (1993). CP/MAS ¹³C NMR Analysis of the Crystal Transformation Induced for Valonia Cellulose by Annealing at High Temperatures. *Macromolecules*, 26(6), 1313–1317. <https://doi.org/10.1021/ma00058a020>
- Yang, J., Ching, Y. C., & Chuah, C. H. (2019). Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review. *Polymers*, 11(5), 1–27. <https://doi.org/10.3390/polym11050751>
- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y., & Ming, Z. (2016). Mono/competitive adsorption of Arsenic(III) and Nickel(II) using modified green tea waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.007>
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y. S., Jiang, Y., & Gao, B. (2019). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 366(January), 608–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>
- Yasir, N. (2016). *Textile-engineering-an-introduction*. Textbook, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.
- Yin, W., Zhao, C., & Xu, J. (2019). Enhanced adsorption of Cd (II) from aqueous solution by a shrimp bran modified Typha orientalis biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(36), 37092–37100. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06658-x>
- Younis, A. A. (2016). Evaluation of the flammability and thermal properties of a new flame retardant coating applied on polyester fabric. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(2), 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.04.001>

- Yu, W., Lian, F., Cui, G., & Liu, Z. (2018). N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution. *Chemosphere*, *193*, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.134>
- Yue, Y., Han, G., & Wu, Q. (2013). Transitional properties of cotton fibers from cellulose I to cellulose II structure. *BioResources*, *8*(4), 6460–6471. <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.6460-6471>
- Yunus, Z. M., Al-Gheethi, A., Othman, N., Hamdan, R., & Ruslan, N. N. (2020). Removal of heavy metals from mining effluents in tile and electroplating industries using honeydew peel activated carbon: A microstructure and techno-economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, *251*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119738>
- Yuranova, T., Laub, D., & Kiwi, J. (2007). Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. *Catalysis Today*, *122*(1–2), 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.040>
- Zabed, H., Sahu, J. N., Boyce, A. N., & Faruq, G. (2016). Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *66*, 751–774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.038>
- Zafar, S., Khalid, N., Daud, M., & Mirza, M. L. (2015). Kinetic Studies of the Adsorption of Thorium Ions onto Rice Husk from Aqueous Media : Linear and Nonlinear Approach. *The Nucleus*, *1*(1), 14–19. www.thenucleuspak.org.pk
- Zaidi, N. A. H. M., Lim, L. B. L., & Usman, A. (2018). Enhancing adsorption of Pb(II) from aqueous solution by NaOH and EDTA modified *Artocarpus odoratissimus* leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(6), 7172–7184. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.053>
- Zhang, H., Ming, R., & Yang, G. (2015). Influence of alkali treatment on flax fiber for use as reinforcements in polylactide stereocomplex composites. *Polym Eng Sci*, *55*, 2553–2558. <https://doi.org/10.1002/pen.24147>
- Zhang, J., Shao, J., Jin, Q., Li, Z., Zhang, X., Chen, Y., Zhang, S., & Chen, H. (2019). Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption. *Fuel*, *252*(January), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.096>
- Zhang, L., Li, X., Zhang, S., Gao, Q., Lu, Q., Peng, R., Xu, P., Shang, H., Yuan, Y., & Zou, H. (2021). Micro-FTIR combined with curve fitting method to study cellulose crystallinity of developing cotton fibers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *413*(5), 1313–1320. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03094-6>
- Zhang, T. (2020). *Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate): Effects of Mechanical Stress and Radiation Damage on Hydrolysis*. Master thesis, Worcester Polytechnic Institute.
- Zhao, H., Kwak, J. H., Conrad Zhang, Z., Brown, H. M., Arey, B. W., & Holladay, J. E. (2007). Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, *68*(2), 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.12.013>
- Zhou, N., Chen, H., Xi, J., Yao, D., Zhou, Z., Tian, Y., & Lu, X. (2017). Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, *232*, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>

- Zhou, Z., Xu, Z., Feng, Q., Yao, D., Yu, J., Wang, D., Lv, S., Liu, Y., Zhou, N., & Zhong, M. e. (2018). Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar. *Journal of Cleaner Production*, 187, 996–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.268>
- Zhu, X., Nanny, M. A., & Butler, E. C. (2007). Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185(2–3), 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.06.023>
- Zimmermann, R., Freudenberg, U., Schweiß, R., Küttner, D., & Werner, C. (2010). Hydroxide and hydronium ion adsorption - A survey. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 15(3), 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.01.002>
- Андреевна, Д. А., Эдуардовна, С. Н., Валерьевна, К. М., & Андреевна, Д. Т. (2018). Модифицирование целлюлозосодержащих материалов с использованием метаперiodата натрия. *NovaInfo*, 37–43.
- Никифорова Т. Е., & Козлов В. А. (2011). Способ модифицирования сорбентов на основе целлюлозы для извлечения ионов тяжелых металлов. Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет. <https://patentimages.storage.googleapis.com/34/ac/e5/9c407e1bcb67f5/RU2728150C1.pdf>

Biografija autora

Snežana (Dobrivoja) Mihajlović je rođena 27.12.1970. godine u Vranju, gde je završila Osnovnu školu i prirodno-matematički smer Gimnazije "Bora Stanković". Godine 1989. upisala je Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerziteta u Nišu. Diplomirala je 1998. godine, i stekla zvanje diplomirani inženjer tekstilnog inženjerstva.

Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, smer Inženjerstvo zaštite životne sredine, upisala je školske 2014/2015. godine. U okviru doktorskih studija uspešno je položila sve ispite predviđene planom i programom, sa prosečnom ocenom 9,25.

Od 1998. do 2015. godine bila je zaposlena u fabrici dekorativnih tkanina Simpo-Dekor, kao glavni tehnolog. Od 2015. godine zaposlena je Simpu a.d., Vranje, kao koordinator EMS i OHSAS-a.

Koristi se ruskim i engleskim jezikom, poznaje rad na računaru. Udata je i ima ćerku Janu.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Snežana Mihajlović

Broj indeksa 4040/2014

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Modifikacija i primena otpadnih prediva pamuka za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora

- 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, _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Snežana Mihajlović

Broj indeksa 4040/2014

Studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine

Naslov rada Modifikacija i primena otpadnih prediva pamuka za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora

Mentor Dr Katarina Trivunac, docent 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, _____

Izjava o korišćenju

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

Modifikacija i primena otpadnih prediva pamuka za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima 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)

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

Potpis autora

U Beogradu, _____

1. Autorstvo. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez 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 O PROVERI ORIGINALNOSTI DOKTORSKE DISERTACIJE

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu i nalaze se u izveštaju iz programa iThenticate kojim je izvršena provera originalnosti doktorske disertacije „Modifikacija i primena otpadnih prediva pamuka za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora“, autora Snežane Mihajlović, konstatujem da utvrđeno podudaranje teksta iznosi 9 %. Ovaj stepen podudarnosti je posledica opštih mesta i podataka, 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, izjavljujem da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti.

Beograd, 17.05.2023.

Mentor

Dr Katarina Trivunac, docent

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet