

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Andrija B. Savić

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
PRIMENA ADSORBENATA NA BAZI
MAGNETITA ZA UKLANJANJE
FOSFATA IZ VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Andrija B. Savić

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION
AND APPLICATION OF
MAGNETITE-BASED ADSORBENTS
FOR THE PHOSPHATE REMOVAL
FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Mentori:

1. dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
2. dr Ljiljana Živković, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Članovi komisije:

3. dr Đorđe Janačković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
4. dr Slavica Lazarević, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
5. dr Ivona Janković-Častvan, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije:

Doktorska disertacija je urađena je u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje Instituta za nuklearne nauke Vinča i na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Mentoru prof. dr Radi Petrović zahvaljujem se na razumevanju, stručnoj pomoći i saradnji u toku izrade doktorske disertacije.

Mentoru dr Ljiljani Živković zahvaljujem se na ukazanom poverenju, podršci i pomoći u toku izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se prof. dr Đorđu Janačkoviću, dr Slavici Lazarević i dr Ivoni Janković-Častvan na stručnoj saradnji, dragocenim i korisnim sugestijama.

Koleginici Marjetki Savić Biserčić se zahvaljujem na podršci i pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za atomsku apsorpcionu spektroskopiju.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici na podršci i razumevanju.

SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA ADSORBENATA NA BAZI MAGNETITA ZA UKLANJANJE FOSFATA IZ VODE

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija adsorbenata na bazi magnetita i ispitivanje njihovih adsorptivnih karakteristika za uklanjanje fosfatnih jona iz vode. Sintetisani su nanočestični prahovi magnetita, kompoziti magnetita i ugljeničnog kriogela i modifikovan je prirodni filtracioni materijal na bazi silicijum-dioksida (tuf) oblaganjem nanočesticama magnetita.

Hidrotermalna sinteza uz dodatak polietilen glikola (PEG) pokazala se kao pogodan metod za dobijanje mezoporoznog magnetita velikog kapaciteta uklanjanja fosfata i potencijala za magnetnu separaciju i ponovno korišćenje. Prahovi magnetita sintetisani su bez PEG-a i u prisustvu PEG 400 i 20.000 pri različitim odnosima PEG/voda. Analizirana je kristalna struktura, morfologija, magnetne, teksturalne i kiselo-bazne osobine dobijenih prahova. Uloga PEG-a je bila ključna za formiranje pora, a odnos PEG/voda je bio glavni faktor za povećanje specifične površine i mezoporoznosti magnetita. Na povećanje adsorpcionog kapaciteta za fosfate uticalo je povećanje specifične površine i zapremine pora. Najbolji rezultati su postignuti korišćenjem PEG 20.000, pri odnosu PEG/voda = 3:1. Mezoporozni prah magnetita (prečnika najzastupljenijih pora 11 nm), čestica nano veličina (<10 nm) bio je 9 puta efikasniji od neporoznog praha dobijenog sintezom bez korišćenja PEG-a (maksimalni adsorpcioni kapacitet po Langmuir-u, $q_m = 26,2$ prema $3,0$ mg/g).

Zavisnost adsorpcije od pH vrednosti rastvora, bila je u skladu sa promenama zeta potencijala magnetita. Pomeranje izoelektrične tačke i tačke nultog naelektrisanja u suprotnim smerovima potvrdilo je specifičnu adsorpciju fosfata na magnetitu putem zamene površinskih hidroksilnih i sulfatnih grupa.

Kompoziti magnetit/ugljenični kriogel su sintetisani u cilju dobijanja adsorbenta za istovremenu adsorpciju organskih supstanci i fosfata. Ispitan je uticaj oksidacije kriogela i dodatka hlorovodonične kiseline u rastvor gvožđe(II) i gvožđe(III) jona, pre ko-precipitacije, na adsorpcioni kapacitet kompozita za fosfatne jone. Najbolji rezultati u uklanjanju fosfata su postignuti sa kompozitom sintetisanim sa oksidanim kriogelom i dodatkom HCl.

Prirodni filtracioni materijal tuf (granulacije 0,6-1,9 mm) modifikovan je oblaganjem nanočesticama magnetita. Modifikacija je uticala na povećanje poroznosti, dok je specifična površina uvećana za 35%. Šaržni eksperimenti su pokazali da je tuf modifikovan magnetitom (MMT) 4-5 puta efikasniji u uklanjanju fosfata od nemodifikovanog tufa. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti na osnovu Langmuir-ovog modela iznosili su 0,45 i 1,91 mg/g za tuf i MMT, redom. Unutarčestični kinetički model se pokazao kao najpodesniji za opisivanje adsorpcije fosfata na MMT. Rezultati adsorpcije u koloni su potvrdili rezultate ispitivanja u šaržnim uslovima, pri čemu je efikasnost adsorbenta MMT bila 6 puta veća nego nemodifikovanog tufa.

Ključne reči: magnetit, fosfati, tuf, šaržna adsorpcija, adsorpcija u koloni, modifikacija, adsorpcioni kapacitet, specifična površina, mezoporoznost

Naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK broj:

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF MAGNETITE-BASED ADSORBENTS FOR THE PHOSPHATE REMOVAL FROM WATER

Abstract

The aim of this study was the synthesis and characterization of magnetite-based adsorbents and the investigation of their adsorptive properties for the phosphate removal from water. The nanoparticulate magnetite powders, magnetite composites based on carbon cryogel were synthesized and the natural filtration material, silica-based tuff, was modified by coating with magnetite nanoparticles.

Poly(ethylene) glycol (PEG)-assisted hydrothermal synthesis proved as a convenient route for fabrication of mesoporous magnetite with enhanced capacity for phosphate removal, excellent potential for magnetic separation and good reusability. Powders were synthesized in PEG-free or - assisted conditions (PEGs 400 and 20,000 at varied PEG/water ratio), and characterized in terms of crystalline structure, magnetic, morphological, textural, and acid–base properties. PEG acted as a powerful pore-forming agent, the PEG/water ratio being the key factor in developing the surface area and mesoporosity of magnetite. Uptake capacity for phosphates increased with an increase in surface area and pore volume. PEG 20,000 at a PEG/water ratio of 3:1 gave the best result. This mesoporous (the maximum of the pore size distribution 11 nm), nano-scale (<10 nm) magnetite was ca. 9 times more efficient than nonporous micrometric powder derived from PEG-free synthesis (Langmuir maximum capacity, $q_m = 26.2$ vs. 3.0 mg/g).

The adsorption was pH-dependent, in accord with variations in zeta potential of magnetite. Opposite shifts of isoelectric point and point of zero charge confirmed specific adsorption of phosphates at water/magnetite interface which proceeded via replacement of surface hydroxyls and sulfates.

The magnetite /carbon cryogel composites were synthesized in order to improve the already existing properties for adsorption of organic pollutants with a new possibility of application for phosphate removal. The addition of hydrochloric acid in the solution of iron (II) and iron (III) ions, as well as the effect of surface oxidation of cryogel on the adsorption capacity of obtained composites were

investigated. The best phosphate adsorption results were achieved with magnetite composite synthesized with oxidized cryogel and HCl addition.

Natural filtration material tuff (0.6-1.9 mm grain fraction) was modified by coating with nano-sized magnetite. This modification changed pore structure and specific surface area. Specific surface area was increased by cca 35%. Batch experiments proved that magnetite modified tuff (MMT) was 4-5 times more efficient in removal of phosphates than tuff before modifying. The maximum adsorption capacities of phosphate obtained by the Langmuir equation were 0.45 and 1.91 mg g⁻¹ for tuff and MMT, respectively. The intra-particle diffusion model was the most suitable for describing the adsorption process of phosphate onto MMT. Fixed-bed column data corroborated batch results, i.e. MMT was 6 times superior in phosphate adsorption than tuff.

Key words: magnetite, phosphate, tuff, batch adsorption, column adsorption, modification, adsorption capacity, surface area, mesoporosity

Scientific field: Environmental Engineering

UDC number:

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. POSTUPCI UKLANJANJA FOSFATA IZ VODA.....	5
1.1. PRECIPITACIJA	5
1.2. BIOLOŠKO UKLANJANJE FOSFATA.....	8
1.2.1. DIREKTNA ADSORPCIJA FOSFATA JEDNOĆELIJSKIM ORGANIZMIMA.....	8
1.2.2. UNAPREĐENO BIOLOŠKO UKLANJANJE FOSFATA.....	11
1.2.3. KONSTRUISANI MOČVARNI SISTEMI	13
1.3. ADSORPCIJA FOSFATA NA RAZLIČITIM MATERIJALIMA	14
1.3.1. ADSORPCIJA NA PRIRODNIM MATERIJALIMA.....	14
1.3.2. ADSORPCIJA NA INDUSTRIJSKIM NUS- PRODUKTIMA.....	16
1.3.3. ADSORPCIJA NA SINTETISANIM MATERIJALIMA	18
2. MAGNETIT	25
2.1. METODE SINTEZE MAGNETITA	27
2.1.1. SINTEZA IZ GASNE FAZE	28
2.1.2. METODA SINTEZE IZ TEČNE FAZE	28
2.1.3. METODA SINTEZE IZ DVE FAZE.....	30
2.1.4. SOL-GEL METODA	30
2.1.5. HIDROTERMALNA METODA	31
2.2. ADSORPCIJA FOSFATA NA MAGNETITU	33
2.3. MATERIJALI ZA SINTEZU KOMPOZITNIH MAGNETNIH ADSORBENATA	35
2.3.1. UGLJENIČNI MATERIJALI KORIŠĆENI KAO NOSAČI U SINTEZI MAGNETITA	35
2.3.2. UGLJENIČNI KRIOGEL	38
2.3.3. TUF.....	40
3. ADSORPCIJA NA ČVRSTIM ADSORBENTIMA	42
3.1. MEHANIZMI ADSORPCIJE.....	42
3.2. FAKTORI KOJI UTIČU NA PROCES ADSORPCIJE	43
3.3. KINETIKA ADSORPCIJE	47

3.4.	MODELI ADSORPCIONIH IZOTERMI.....	50
3.5.	ADSORPCIJA U KOLONI I MODELI ADSORPCIJE.....	53
4.	EKSPERIMENTALNA PROCEDURA	58
4.1.	SINTEZA MATERIJALA	58
4.1.1.	SINTEZA MAGNETITA.....	58
4.1.2.	SINTEZA KOMPOZITA NA BAZI MAGNETITA I KRIOGELA.....	59
4.1.3.	MODIFIKACIJA TUFATA OBLAGANJEM MAGNETITOM.....	61
4.2.	KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH MATERIJALA.....	62
4.2.1.	MORFOLOGIJA ČESTICA	62
4.2.2.	RENDGENSKA DIFRAKCIJNA ANALIZA.....	62
4.2.3.	INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)	63
4.2.4.	MAGNETIZACIJA	63
4.2.5.	ENERGETSKI DISPERZIVNA RENDGENSKA SPEKTROSKOPIJA	63
4.2.6.	DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA I TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (DTA-TGA)	63
4.2.7.	ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE	64
4.2.8.	ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA.....	64
4.2.9.	ODREĐIVANJE IZOELEKTRIČNE TAČKE.....	64
4.3.	ADSORPCIJA FOSFATA	65
4.3.1.	ADSORPCIJA FOSFATA NA UZORCIMA MAGNETITA	65
4.3.2.	ADSORPCIJA FOSFATA NA KOMPOZITU UGLJENIČNI KRIOGEL/MAGNETIT	67
4.3.3.	ADSORPCIJA FOSFATA NA TUFU I MAGNETITOM MODIFIKOVANOM TUFU.....	67
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	69
5.1.	KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH UZORAKA MAGNETITA	69
5.1.1.	RENDGENSKA DIFRAKCIJNA ANALIZA UZORAKA MAGNETITA	69
5.1.2.	IZGLED I MAGNETNE OSOBINE.....	70
5.1.3.	MORFOLOŠKE OSOBINE MAGNETITA	72
5.1.4.	INFRACRVENA ANALIZA UZORAKA MAGNETITA.....	74
5.1.5.	SPECIFIČNA POVRŠINA UZORAKA MAGNETITA.....	75
5.2.	ADSORPCIJA FOSFATA NA SINTETISANIM UZORCIMA MAGNETITA	79

5.2.1.	ODREĐIVANJE ADSORPCIONIH IZOTERMI.....	79
5.2.2.	KINETIKA ADSORPCIJE	82
5.2.3.	UTICAJ PH RASTVORA NA ADSORPCIJU I MEHANIZAM ADSORPCIJE, TAČKA NULTOG NAELEKTRISANJA I IZOELEKTRIČNA TAČKA	85
5.2.4.	ADSORPCIONO-DESORPCIONI EKSPERIMENTI	91
5.3.	KARAKTERIZACIJA TUFA I MAGNETITOM MODIFIKOVANOG TUFA	92
5.3.1.	MORFOLOŠKE OSOBINE UZORAKA T I MMT	93
5.3.2.	RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA T I MMT	93
5.3.3.	EDS ANALIZA UZORAKA T I MMT	94
5.3.4.	SPECIFIČNA POVRŠINA UZORAKA T I MMT	96
5.4.	ADSORPCIJA FOSFATA NA UZORCIMA T I MMT.....	99
5.4.1.	ODREĐIVANJE ADSORPCIONIH IZOTERMI.....	99
5.4.2.	KINETIKA ADSORPCIJE	100
5.4.3.	ADSORPCIJA U KOLONI.....	102
5.4.4.	UTICAJ PH RASTVORA NA ADSORPCIJU I MEHANIZAM ADSORPCIJE, ZETA POTENCIJAL.....	111
5.4.5.	ADSORPCIONO-DESORPCIONI EKSPERIMENTI	113
5.5.	KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNOG KRIOGELA I KOMPOZITA UGLJENIČNI KRIOGEL/MAGNETIT.....	114
5.5.1.	MORFOLOŠKE OSOBINE KK I KOMPOZITNIH UZORAKA.....	115
5.5.2.	RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA KOMPOZITNIH UZORAKA	118
5.5.3.	INFRACRVENA ANALIZA KOMPOZITNIH UZORAKA.....	119
5.5.4.	SPECIFIČNA POVRŠINA KOMPOZITNIH UZORAKA	121
5.5.5.	DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA I TERMO- GRAVIMETRIJSKA ANALIZA KOMPOZITNIH UZORAKA.....	126
5.6.	ADSORPCIJA FOSFATA NA KOMPOZITNIM UZORCIMA	129
5.6.1.	ODREĐIVANJE ADSORPCIONIH IZOTERMI.....	129
6.	ZAKLJUČAK	135
	LITERATURA	138

UVOD

Eutrofikacija je proces u kome dolazi do obogaćivanja voda hranljivim materijama (nutrijentima) što izaziva pogoršanje kvaliteta voda usled bujanja biljnih vrsta, naročito algi i cijanobakterija. Sve ovo dovodi do remećenja ekološkog balansa u vodi. Rast algi (poznat pod nazivom *cvetanje vode*) doprinosi smanjenju koncentracije kiseonika u vodi, što u ekstremnim slučajevima dovodi do pomora ribe. Neke vrste algi mogu proizvesti jedinjenja koja izazivaju trovanje kako organizama u vodi tako i životinjskih vrsta koje koriste datu vodu. Alge takođe mogu da utiču negativno na pripremu vode za piće, blokiranjem rada filtera ili prolaskom kroz filtere doprinose lošem ukusu i mirisu vode. Ograničavajući nutrijent u jezerima, rekama i rezervoarima koji dovodi do ubrzavanja procesa eutrofikacije jeste fosfor. Fosfor najčešće dospeva u vodu preko spiranja poljoprivrednih zemljišta, komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Fosfor je dosta prisutan u komunalnim i industrijskim otpadnim vodama u obliku rastvornih fosfata. Stoga je prečišćavanje otpadnih voda i uklanjanje fosfata od presudnog značaja da bi se sprečio proces eutrofikacije.

Za uklanjanje fosfata iz otpadnih voda odavno su u primeni razne metode, na primer hemijske metode koje uz dodavanje različitih vrsta soli dovode do precipitacije, zatim biološki postupci uz pomoć mikroorganizama, kao i kombinacije ovih procesa. Pored navedenih načina uklanjanja fosfata iz otpadnih voda sve više se istražuju i procesi adsorpcije na prirodnim i veštačkim materijalima.

Veliki afinitet oksida(hidroksida) gvožđa prema fosfatima je odavno potvrđen. Međutim, tek u poslednjih nekoliko godina sprovode se opsežna istraživanja gde se za uklanjanje fosfata iz vode kao adsorbenti koriste čist magnetit (Fe_3O_4) i materijali na bazi magnetita.

Poznato je da adsorpcioni kapacitet veoma zavisi od teksturalnih osobina, odnosno od specifične površine i poroznosti adsorbenta. Stoga je istraživački fokus u ovom radu usmeren ka sintezi poroznih čestica magnetita nanometarskih veličina s ciljem da se smanjenjem veličine čestica poveća specifična površina i adsorpcioni kapacitet materijala. Međutim, rad sa ultrafinim česticama takođe dovodi i do neželjenog efekta - otežanog uklanjanja zasićenog adsorbenta iz tretirane vode i ponovnog korišćenja materijala u procesu adsorpcije. Stoga proizilazi da veliki

potencijal za uklanjanje fosfata prilikom tretmana otpadnih voda pružaju nanočestični prahovi magnetita dobrih magnetnih svojstava, zahvaljujući mogućnosti jednostavne i brze separacije iz tečne faze pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja. Takođe, sintezom kompozita na bazi magnetita, novonastali materijali zadržavaju magnetne uz poboljšanje adsorpcionih osobina, dok modifikacijom i oblaganjem materijala magnetitom sprečava se aglomeracija čestica magnetita uz poboljšanje adsorpcionih sposobnosti za uklanjanje fosfata.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza adsorbenata na bazi magnetita i ispitivanje njihovih adsorptivnih karakteristika za uklanjanje fosfatnih jona. Sintetisani su nanočestični prahovi magnetita, kompoziti magnetita i ugljeničnog kriogela, a prirodni filtracioni materijal na bazi silicijum-dioksida, tuf, modifikovan je oblaganjem nanočesticama magnetita.

Nanočestični prah magnetita je pripremljen hidrotermalnom metodom uz korišćenje soli gvožđa (FeSO_4) kao prekursora, sa i bez prisustva polietilen glikola (PEG), kao matrice za definisanje oblika i rasta čestica magnetita. Ispitan je uticaj molarne mase PEG-a i odnosa PEG- H_2O na teksturalne, magnetne i adsorpcione osobine praha magnetita.

Magnetni kompoziti su sintetisani ko-precipitacijom Fe^{2+} i Fe^{3+} jona amonijakom, u prisustvu različitih količina netretiranog i oksidisanog ugljeničnog kriogela. Ispitan je uticaj odnosa ugljenični kriogel/magnetit i modifikacije površine kriogela na aglomeraciju čestica magnetita i adsorpcioni kapacitet kompozitnog materijala za fosfatne jone.

Prirodni filtracioni material, tuf (krupnozrni silikatni materijal), modifikovan je sintezom magnetita metodom ko-precipitacije Fe^{2+} i Fe^{3+} jona amonijakom u prisustvu tufa, u cilju oblaganja istog. Svrha modifikacije jeste poboljšanje filtracionih karakteristika tufa za korišćenje u tercijarnom tretmanu voda za potrebe uklanjanja tragova bioloških nutrijenata, kao što su fosfati.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- hidrotermalna sinteza magnetita uz korišćenje polietilen glikola (PEG)
- ispitivanje uticaja vrste i količine PEG u procesu sinteze na svojstva i adsorpcioni kapacitet dobijenog magnetita

- sinteza magnetnih kompozita na bazi ugljeničnog kriogela i magnetita za uklanjanje fosfatnih jona iz vode
- ispitivanje uticaja vremena kontakta i pH vrednosti rastvora na adsorpcioni kapacitet sintetisanih materijala
- modifikacija prirodnog silikatnog filtracionog materijala – tufa oblaganjem magnetitom radi poboljšanja sposobnosti uklanjanja fosfatnih jona iz vode

TEORIJSKI DEO

1. POSTUPCI UKLANJANJA FOSFATA IZ VODA

Fosfati se mogu podeliti u dve osnovne grupe: organske i neorganske fosfate. Grupi neorganskih fosfata pripadaju ortofosfati (reaktivni fosfati) i polifosfati (kondenzovani fosfati). Fosfati su u otpadnim vodama prisutni u obliku ortofosfata, polifosfata (P—O—P veza dva ili više atoma fosfora) i organskih fosfata (gde su prisutne P—O—C veze).

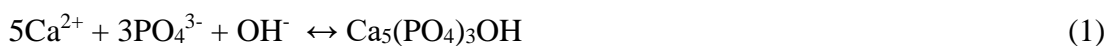
Fosfati se iz otpadnih voda najčešće uklanjaju precipitacijom, biološkim tretmanom ili kombinacijom ova dva procesa. Pored ovih načina, primenjuju se i procesi adsorpcije na prirodnim i sintetisanim materijalima, jonska izmena i fizički postupci (ultrafiltracija i reverzna osmoza).

1.1. PRECIPITACIJA

Precipitacija je fizičko-hemijski proces gde se dodavanjem soli dvovalentnih i trovalentnih metala formiraju slabo rastvorne fosfatne soli, koje se izdvajaju iz vode taloženjem. Uklanjanje fosfata precipitacijom se može primeniti u više faza tretmana otpadnih voda. Primarna precipitacija se odnosi na doziranje hemikalija pre primarnog taložnika i fosfati se uklanjaju sa primarnim muljem. Sekundarna precipitacija se vrši direktnim doziranjem hemikalija u aeracioni bazen (biološki proces sa aktivnim muljem) gde dolazi do izdvajanja fosfata zajedno sa aktivnim muljem. Moguće je i dodavanje hemikalija nakon sekundarnog tretmana otpadnih voda, ali ovaj pristup se ne primenjuje često zbog visokih troškova i stvaranja tercijarnog otpadnog mulja. U praksi se za uklanjanje fosfata iz otpadnih voda najviše primenjuje precipitacija solima gvožđa, aluminijuma i kalcijuma [1].

Precipitacija jedinjenjima kalcijuma

Kreč je najčešće korišćeno jedinjenje kalcijuma za taloženje fosfata, uglavnom zbog niskih troškova i relativno lakog rukovanja. Kreč sa vodom daje Ca(OH)_2 , koji sa fosfatima reaguje prema sledećoj reakciji:



Taloženje se odigrava pri pH od 8,0 do 11,0. Proizvod rastvorljivosti kalcijum-fosfata je manji od proizvoda rastvorljivosti kalcijum-karbonata. Stoga ukupnu količinu potrebnog kreča određuje alkalitet otpadne vode, a ne samo koncentracija fosfata.

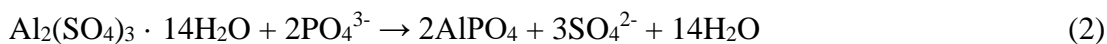
Taloženje kalcijum-fosfata može se odigrati i spontano u nekim sistemima otpadnih voda gde se koriste procesi poboljšanog biološkog uklanjanja fosfora, pod uslovom da sadrže kalcijum u velikim količinama. Da bi došlo do taloženja u neutralnoj sredini, koncentracija fosfata mora biti najmanje 50 mg P/dm³, a koncentracija kalcijuma 100 mg/dm³. Ovo ukazuje da u mnogim slučajevima prečišćavanja ovakvih otpadnih voda, precipitacija kalcijum-fosfata nije značajan mehanizam za uklanjanje fosfora [2].

Precipitacija jedinjenjima gvožđa

Jedinjenja gvožđa(III) se često koriste za uklanjanje fosfata. Dodavanjem soli dvovalentnog i trovalentnog gvožđa otpadnoj vodi koja sadrži fosfate dolazi do stvaranja teško rastvornih gvožđe(II) i gvožđe(III)-fosfata. Kada se dodaju soli dvovalentnog gvožđa kod tretmana otpadnih voda, može doći do oksidacije Fe²⁺ u Fe³⁺ jon, što zavisi od pH, koncentracije rastvorenog kiseonika u vodi (potrebno za oksidaciju 0,15 g O₂/g Fe²⁺), prisutnih katalizatora i inhibitora u vodi. Najčešće se pri tretmanu otpadnih voda koristi gvožđe(III)-hlorid. Pored primene za procese taloženja gvožđe(III)-fosfata, koristi se i kao sredstvo za koagulaciju kod tretmana otpadnih voda. Precipitacija ortofosfata dodavanjem trovalentnog gvožđa izvodi se pri pH 5,3, gde je rastvorljivost gvožđe(III)-fosfata najmanja. Eksperimentalni rezultati su pokazali da je neophodno dodavanje soli gvožđa(III) u višku u odnosu na stehiometrijske količine radi postizanja efikasnog uklanjanja fosfata precipitacijom [3].

Precipitacija jedinjenjima aluminijuma

Najviše korišćena hemikalija za precipitaciju fosfata je aluminijum-sulfat i reakcija se odigrava na sledeći način:



Eksperimentalni rezultati su pokazali da je precipitacija aluminijum-fosfata najefikasnija pri pH 6,3, usled minimalne rastvorljivosti aluminijum-fosfata, i pri

odnosu Al/PO₄ od 1,5 do 3. Indirektan uticaj, prilikom podešavanja pH vrednosti vode, imaju hidrogenkarbonati zbog svog puferskog kapaciteta. Pri tretmanu voda sa malim alkalitetom, usled hidrolize soli aluminijuma dolazi do opadanja pH vode, što zahteva dodavanje alkalija radi postizanja optimalne pH vrednosti za taloženje fosfata. Na povećanje količine aluminijuma-sulfata koja je potrebna za precipitaciju utiče pored koncentracije rastvorenih fosfata i prisustvo koloidnih čestica u vodi. S obzirom da se aluminijum-sulfat koristi kao sredstvo za koagulaciju i flokulaciju, njegovom primenom se destabilišu organske koloidne materije i poboljšava proces taloženja.

Uklanjanje fosfata dodatkom koagulanta aluminijum-sulfata u toku tretmana otpadnih voda je složen proces. Ozacar i Sengil [4] su pokazali da dodatkom aluminijum-sulfata pri nižim koncentracijama fosfata od 20 mg/dm³, fosfati se uklanjaju uglavnom adsorpcijom fosfatnih jona na formiranim Al(OH)₃ flokulama u procesu koagulacije. S druge strane, pri koncentracijama fosfata od 20 mg/dm³ i većim, formira se AlPO₄ i dolazi do taloženja. Za uklanjanje fosfata korišćenjem samo aluminijum-sulfata bilo je neophodno prisustvo aluminijum-sulfata u višku, dok je dodavanje koagulanata, kao što su tanin, sintetički anjonski polielektroliti i glina, značajno smanjilo zahtevanu količinu aluminijum-sulfata.

Aluminijum-hidroksid je veoma značajan kod uklanjanja fosfata. Proces formiranja aluminijum-fosfata je termodinamički favorizovan u odnosu na stvaranje aluminijum-hidroksida, međutim, pri nižim koncentracijama fosfata (< 10 mg/dm³) postoji konkurentnost između formiranja ova dva jedinjenja. Stvaranjem aluminijum-hidroksida sprečava se postizanje odgovarajućeg odnosa Al/PO₄ neophodnog za precipitaciju. Problem može biti prevaziđen recirkulacijom postojećeg precipitata koji sadrži u višku aluminijum-hidroksid.

Precipitacija jedinjenjima magnezijuma

Soli magnezijuma se najmanje koriste za taloženje fosfata u poređenju sa jedinjenjima kalcijuma, aluminijuma i gvožđa. Proces taloženja jedinjenjima magnezijuma se koristi da bi potpomogao digestiju i stabilizaciju mulja tokom anaerobne biološke razgradnje otpadnih voda. Dodavanjem soli magnezijuma uklanjaju se fosfati iz supernatanta anaerobnog procesa i smanjuje ukupna količina fosfata u prečišćenoj otpadnoj vodi.

Za razliku od precipitacije fosfata, dosta zastupljenije je istovremeno uklanjanje amonijaka i fosfata precipitacijom struvita (magnezijum-amonijumfosfata heksahidrata, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) prilikom tretmana otpadnih voda sa visokim sadržajem fosfata i amonijaka. Da bi došlo do spontanog taloženja i formiranja struvita potrebno je da se u otpadnoj vodi uspostavi molarni odnos $1 (\text{Mg}^{2+}) : 1 (\text{NH}_4^+) : 1 (\text{PO}_4^{3-})$ [5].

Pozitivna strana precipitacije jeste što se jednostavnim postupkom uklanjaju fosfati. Doziranjem hemikalija, uz podešavanje pH uslova, dolazi do taloženja fosfata. Međutim lošu stranu precipitacije predstavljaju povećana potrošnja hemikalija i stvaranje velike količine mulja koji imaju velike troškove dispozicije. Takođe, efikasnost precipitacije je mala u slučaju tretmana voda sa relativno niskom koncentracijom fosfata.

1.2. BIOLOŠKO UKLANJANJE FOSFATA

Negativne strane postupka precipitacije (potrošnja hemikalija, odlaganje otpadnog mulja) doprinele su razvoju postupaka biološkog uklanjanja nutrijenata. Za uklanjanje fosfata biološkim postupcima postoje dva pristupa:

- direktna apsorpcija fosfata od strane suspendovanih jednoćelijskih organizama (bakterije i mikroalge)
- unapređeno biološko uklanjanje fosfora

Činjenica da otpadne vode posle primarne i sekundarne prerade sadrže velike količine nutrijenata, usmerila je poslednjih decenija istraživanja ka mikroorganizmima koji troše azot i fosfate u svojim metaboličkim procesima. Fosfati imaju važnu ulogu u metabolizmu mikroalgi i bakterija naročito neorganske forme H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} koje mogu biti ugrađene u organska jedinjenja (DNK, RNK, masti) putem fosforilacije.

1.2.1. DIREKTNA APSORPCIJA FOSFATA JEDNOĆELIJSKIM ORGANIZMIMA

Kod ovog postupka se jednoćelijski organizmi bakterije i mikroalge uzgajaju u otpadnoj vodi (kultivacija) sa ciljem uklanjanja fosfata i drugih nutrijenata. Nakon zasejavanja jednoćelijskih organizama nastupa faza pritajenosti (lag faza), period prilagođavanja na novu sredinu u kome ne dolazi do razmnožavanja. Nakon adaptacije nastupa faza ubrzanog rasta, gde ćelije još uvek nemaju podjednaku fiziološku aktivnost

(ne razmnožavaju se sve podjednako brzo). Treća faza predstavlja fazu ekspanzionalnog rasta (log faza) gde se broj ćelija udvostručava stalnom brzinom dok postoji dovoljan izvor hrane. Zatim dolazi do faze usporenog razmnožavanja zbog povećanog broja ćelija, smanjene količine hranljivih sastojaka i nagomilavanja toksičnih produkata metabolizma. Stacionarna faza nastupa kada se broj živih nalazi u ravnoteži sa brojem mrtvih ćelija. Na kraju dolazi do faze odumiranja kada se potroše rezerve hrane i nagomilaju štetni produkti metabolizma.

Bakterije

U prethodnim dekadama ispitivane su različite vrste bakterija koje su imale ulogu „čistača“, tj. sopstvenom ishranom redukovale su nutrijente u vodi uz povećanje biomase. Korišćenjem cijanobakterije *Phormidium bohneri* u komunalnim otpadnim vodama uklonjeni su fosfati nakon kultivacije u bioreaktoru od 75 h. Dodatkom kalijum-dihidrogenfosfata poboljšana je proizvodnja biomase za 56%, dok se vreme za uklanjanje fosfata nije značajno promenilo. Najveća produkcija biomase *Phormidium bohneri* (23-57 mg suve mase/(dm³·dan)) omogućila je najveću brzinu uklanjanja fosfata (do 20 mg/dm³ na dan) [6]. Termofilna cijanobakterija *Phormidium laminosum*, imobilisana u šupljim celuloznim vlaknima, u bioreaktoru uklanjala je nutrijente u toku sekundarne obrade otpadnih voda pri temperaturi 43°C. Nakon zadržavanja od 48 h koncentracija fosfatnih jona u efluentu je opala u efluentu od 6,62 do 0,02 mg/dm³ [7]. Filamentozna, cyanobacterium (*Phormidium tenue* i *Oscillatoria* O-210), testirana je za uklanjanje nutrijenata na područjima koja su dosta hladnija. Na temperaturama od 15 do 20°C razmnožavanje bakterije je bilo zadovoljavajuće, dok na 5°C rast je bio ograničen. Brzina uklanjanja fosfata na temperaturi od 15°C iznosila je 0,6 mg/(dm³ · dan), međjutim, ovakav rezultat nije se mogao postići na niskim temperaturama jer je rast bakterija bio suviše spor [8].

Kultivacija bakterija sa kraćim vremenom adaptacije može imati prednost u odnosu na duže vreme prilagođavanja u procesu unapređenog biološkog uklanjanja fosfora. Bakterija *Staphylococcus auricularis* sa kratkim periodom prilagođavanja u sekvencijalnim šaržnim reaktorima, pod anaerobnim i aerobnim uslovima, i koncentracijama fosfata 5 i 50 mg/dm³, uklonila je više od 90% fosfata [9].

Od bakterija, u procesima prerade vode, poslednjih godina dosta su istraživane fotosintetske bakterije koje, pored uklanjanja nutrijenata (azot i fosfor), troše organski

ugljenik ili ugljen-dioksid iz vazduha. Purpurna fotosintetska bakterija *Rhodobacter capsulatus*, imobilisana na celuloznim perlama, uklonila je organski ugljenik, amonijum i fosfatne jone iz razblaženog medijuma za period od 26 dana [10]. Primenom purpurne fotosintetske bakterije u preradi komunalne otpadne vode omogućeno je, pod anaerobnim uslovima, generisanje biomase uklanjanjem nutrijenata i organskih materija iz tečne faze [11].

Tri purpurne fotosintetske bakterije, *Rhodobacter sphaeroides* S, *Rhodobacter sphaeroides* NR-3 i *Rhodopseudomonas palustris*, imobilisane na poroznoj keramici pod aerobnim uslovima istovremeno su uklanjale fosfate, nitrata i vodonik-sulfid. Šaržnim tretmanom je uklonjeno 77% fosfata za 48 h, dok kod semi-kontinualnog procesa uklanjanje je trajalo oko 1 mesec [12].

Mikroalge

Više studija je pokazalo da mikroalge mogu uspešno da uklanjaju azot i fosfate u različitim otpadnim vodama. Jedna od često korišćenih mikroalgi u istraživanjima jeste *Chlorella vulgaris*. Jednoćelijske alge *Chlorella vulgaris* i *Scenedesmus dimorphus* nakon 9 dana uklonile su 55% fosfata iz otpadnih voda mlekarske industrije i farme svinja [13]. Efikasnost uklanjanja nutrijenata zavisi i od fizičko-hemijskog sastava otpadnih voda. Otpadne vode iz fabrika skroba imaju jedinstven odnos C:N:P (24:0,14:1) koji pogoduje razvoju mikroalge *Spirulina platensis*, uz pomoć koje je stepen uklanjanja fosfata nakon digestije bio iznad 99% [14]. Takođe, *Spirulina platensis* može efikasno da ukloni nitrata, amonijak i fosfate iz sintetičkih otpadnih voda [15].

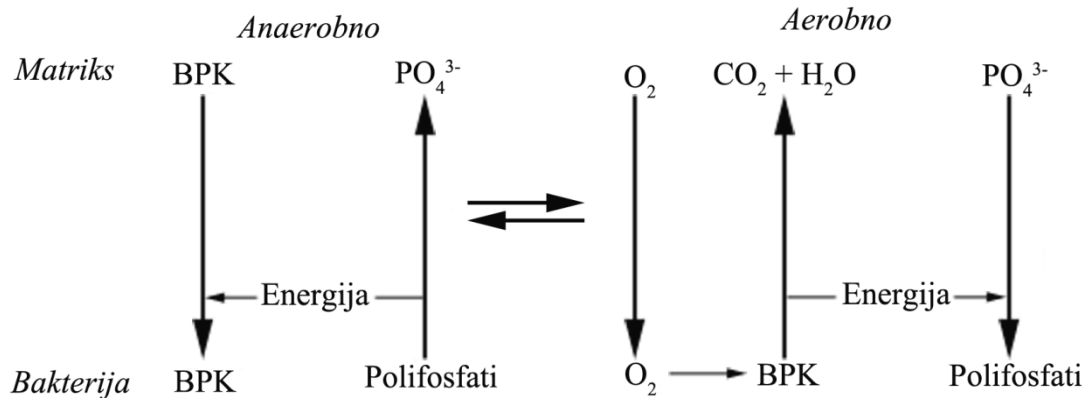
Problem uklanjanja mikroalgi iz vode nakon prerade, rešen je imobilizacijom mikroalgi na gelovima i njihovim uklanjanjem procesom sedimentacije. Tako na primer *Chlorella vulgaris*, imobilisana na dva prirodna polisaharidna gela, korišćena je za tretman komunalnih otpadnih voda. Iako je rast dosta sporiji nego u slučaju suspendovanih ćelija, imobilisane ćelije imaju mnogo veću metaboličku aktivnost. Zbog ovoga se preko 95% amonijum jona i 99% fosfata uklanja iz otpadne vode u roku od 3 dana, dok kod suspendovanih ćelija samo 50% [16,17]. U novijoj studiji ispitivano je uklanjanje neorganskih nutrijenata azota i fosfora i organskog ugljenika dodavanjem *C. vulgaris* u aktivni mulj. Pri odnosu 0,5 (osušeni aktivni mulj)/(osušena imobilisana *C. vulgaris*) fosfati su potpuno uklonjeni nakon dva dana [18].

Pokazano je da korišćenje dve ili više vrsta mikroorganizama, umesto samo jedne vrste, omogućava uklanjanje više zagađujućih supstanci nego što bi to bilo postignuto odvojenim postupcima. Na primer, spoj imobilisanih mikroalgi *Chlorella vulgaris* i *Chlorella sorokiniana* i bakterije *Azospirillum brasilense* u malim alginatnim perlama značajno je poboljšao parametre rasta mikroalgi [19]. Šta više, ova veštačka kombinacija koja nije primećena u prirodi, značajno je povećala uklanjanje amonijum i fosfatnih jona u poređenju sa imobilisanim mikroalgama bez prisustva bakterije kako iz sintetičkih tako i iz gradskih otpadnih voda [20,21].

1.2.2. UNAPREĐENO BIOLOŠKO UKLANJANJE FOSFATA

Srinath je bio prvi koji je primetio fenomen uklanjanja fosfora pomoću aktivnog mulja [22]. Do otkrića je došao sasvim slučajno proučavajući rast pirinča na takozvanim „visećim vrtovima“, gde su usevi pirinča formirani na površini postrojenja za preradu sa aktivnim muljem. Biljke pirinča su imale prekomeran vegetativan rast dok je prinos pirinčanih zrna bio loš, što su klasični pokazatelji nedostatka fosfora. Utvrđeno je da je ova pojava posledica nedostatka rastvorenih fosfata koji bi bili dostupni biljkama. Uzrok manjka fosfata je bio direktna posledica njihovog uklanjanja sa aktivnim muljem.

Kod postrojenja sa aktivnim muljem, sa unapređenim biološkim uklanjanjem fosfora, anaerobna zona je postavljena pre aerobne (slika 1). Pod anaerobnim uslovima fosfati se oslobađaju iz biomase aktivnog mulja i prelaze u rastvor, da bi kasnije naknadna aeracija dovela do toga da se koriste fosfati iz rastvora i više nego što su metaboličke potrebe mikroorganizama. Postrojenja za preradu otpadnih voda mogu u ovakvom načinu rada da uklone od 80% do 90% fosfata i da koncentracija fosfata u efluentu bude manja od 1 mg/dm³ [23].



Slika 1. Predložen mehanizam za biološko uklanjanje fosfora [24].

Mnogi mikroorganizmi akumuliraju višak neorganskih fosfata u obliku polifosfata. Biološki sintetisani polifosfati predstavljaju linearne polimere neorganskih fosfata sa lancima u dužini od 1000 i više strukturnih jedinica. Unapređeno biološko uklanjanje fosfora je prečišćavanje otpadnih voda zasnovano na uklanjanju fosfata pomoću mikroorganizama koji su sposobni da akumuliraju polifosfate unutar svojih ćelija. Ovo uključuje metabolički ciklus mikroorganizama preko nekoliko akumuliranih biopolimera (polifosfata, polihidroksialkanoata (PHA) i glikogena). Ovaj metabolički ciklus izaziva u mikroorganizmima naizmenično dva inkubaciona stanja, prvo stanje gde je otpadna voda bogata ugljenikom, strogo anaerobna inkubacija (bez prisustva kiseonika i nitrata) i drugo siromašno ugljenikom, aerobna inkubacija. U toku prve faze, prisutni mikroorganizmi u mulju troše organsku materiju i izvore ugljenika iz otpadne vode, akumuliraju biopolimere (PHA i glikogen) i oslobađaju ortofosfate iz mulja. Izvor energije za ove procese dolazi uglavnom od hidrolize unutarćelijskih uskladištenih polifosfata. Polifosfati su posebno značajni za vreme anaerobnog procesa kada snabdevaju mikroorganizme potrebnom energijom za trošenje organskog supstrata. Drugi biopolimer, glikogen, služi kao regulator redoks reakcija u ćelijama i daje dodatnu energiju pomažući mikroorganizmima da apsorbuju organsku materiju pod anaerobnim uslovima. Kada se uslovi u bioreaktorima promene u aerobne, mikroorganizmi koriste PHA molekule kao energiju i izvor ugljenika za trošenje čak i veće količine ortofosfata od one koja je oslobođena tokom anaerobnog procesa. Aerobnim procesom ortofosfati se inkorporiraju unutar ćelija mikroorganizama i smanjuje se količina fosfata u otpadnoj vodi. Nakon kompletnog procesa, aktivni mulj

sadrži povećanu količinu biomase i fosfata i može se koristiti za proizvodnju biogasa, dok se mali deo reciklira i vraća ponovo u proces kao inokulum.

Proces sa unapređenim biološkim uklanjanjem fosfora bio je uspešan u dva različita sistema: anaerobni-anoksični sekvencijalni šaržni reaktor sa brzinom uklanjanja fosfata između 30 i 70 mg/dm³/h i anaerobno-aerobni šaržni reaktor, između 15 i 32 mg/dm³/h [25]. Efikasnost uklanjanja fosfata opada ako sadržaj ugljenih hidrata u mulju raste, tako da količina ugljenih hidrata u mulju predstavlja pouzdan pokazatelj kapaciteta mulja za uklanjanje fosfata. Smanjenje količine ugljenih hidrata u mulju je preduslov za efikasno uklanjanje fosfata [26, 27].

1.2.3. KONSTRUISANI MOČVARNI SISTEMI

Konstruisana močvara (*engl. constructed wetland*) predstavlja sistem kontejnerskog tipa, ispunjen određenom vrstom podloge na kojoj rastu makrofiti (vodene biljke). Prerada otpadne vode u ovim sistemima se odvija laganim proticanjem u vertikalnom ili horizontalnom toku. Konstruisani močvarni sistemi mogu biti različitih veličina, od manjih kontejnera do većih bazena ili čak manjih jezera. Ovi sistemi imaju nisku cenu izgradnje i ne zahtevaju komplikovane tehnološke procese, tako da su dosta pogodni za prečišćavanje otpadnih voda i uklanjanje zagađujućih materija. Važan konstrukcioni parametar jeste supstrat ili podloga na kojoj biljke rastu. Koreni vodenih biljaka predstavljaju jedan ogroman biološki filter koji služi za uklanjanje različitih organskih materija. Mikroorganizmi nastanjeni na korenju u otpadnoj vodi razgrađuju zagađujuće materije koje se apsorbuju od strane biljaka. Obično močvarni sistemi nisu napravljeni da uklanjaju nutrijent kao što je fosfor, međutim oni to čine indirektno zato što fosfatni joni predstavljaju nutrijent za biljke. Inače, konstruisani močvarni sistemi mogu biti i unapređeni močvarni sistemi (*engl. engineered wetland*) kod kojih se određeni parametri rada mogu menjati u zavisnosti od promene uslova, kako klimatskih tako i tipa otpadnih voda. Kod unapređenih močvarnih sistema može se kontrolisati protok, recirkulacija vode, doziranje određenih materija radi poboljšanja adsorpcije, zagrevanje u slučaju potrebe, a takođe se mogu kombinovati sa drugim sistemima prerade otpadnih voda.

Podloga konstruisanih močvarnih sistema i biljke koje se koriste predstavljaju dve najbitnije komponente koncepta ovog sistema i značajno utiču na njegove performanse. Same performanse ovih sistema u uklanjanju zagađujućih materija, u koje spadaju i fosfati, mogu biti poboljšane korišćenjem raznih vrsta adsorbenata kao podloge, koji moraju imati visok adsorpcioni kapacitet za fosfate i odgovarajuću hidrauličnu propustljivost. Adsorbenti koji se mogu koristiti kao podloga u konstruisanim močvarnim sistemima su različiti prirodni i sintetisani materijali za adsorpciju fosfata [28].

1.3. ADSORPCIJA FOSFATA NA RAZLIČITIM MATERIJALIMA

1.3.1. ADSORPCIJA NA PRIRODNIM MATERIJALIMA

Istraživanja adsorpcije fosfata na prirodnim materijalima uglavnom su bila usmerena na njihovu primenu u obliku filtracionih materijala, kako za ugradnju u klasične filtracione sisteme tako i za konstruisane močvarne sisteme. Ključni parametri za izbor materijala su njegova dugotrajnost tokom korišćenja, hidraulična propustljivost i adsorpcioni kapacitet za uklanjanje fosfata. Sam proces uklanjanja fosfata u ovakvim sistemima nije isključivo zasnovan na mehanizmu adsorpcije, već uključuje precipitaciju i biološke postupke.

Prirodni materijali koji su korišćeni za adsorpciju fosfata su uglavnom materijali na bazi CaO, zahvaljujući tome istovremeno se odvijaju procesi adsorpcije i precipitacije (poglavlje 1.1). Adsorpcioni kapacitet dolomita, mešovito g kalcijum- i magnezijum-karbonata je iznosio oko 53 mg/g [29]. U novijim istraživanjima na dolomitu je pokazano da se adsorpcija fosfata znatno uspešnije odvija u kiselim uslovima. Maksimalna količina adsorbovanih fosfata na pH 2 iznosila je 227,3 mg/g [30]. Adsorpcioni kapacitet krečnjačkih sedimentnih stena je bio 20 mg/g [31]. Krečnjačke naslage crvenih algi (marl), pokazale su veliki potencijal za korišćenje u konstruisanim močvarnim sistemima, sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom za fosfate od 39,5 mg/g [32]. Mermer, metamorfna stena sačinjena uglavnom od kalcita, u konstruisanom močvarnom sistemu imala je veliki kapacitet akumuliranja fosfata do 25

kg P/m³ [33]. Za glinaste tipove stena škrljce, poreklom iz nižih krečnjačkih grupa karbonskih sistema, utvrđeno je da adsorbuju fosfate uz formiranje taloga na površini. Rezultati šaržnih i eksperimenata sa kolonama pokazali su da vek trajanja škrljaca kao podloge u konstruisanim močvarnim sistemima može biti i do 20 godina [34].

Uklanjanje fosfata na pesku i šljunku je uglavnom posledica adsorpcije i taložnih reakcija sa kalcijumom, aluminijumom i gvožđem. Utvrđeno je da iznad pH 6, fosfati se uklanjaju kombinacijom fizisorpcije na oksidima gvožđa i aluminijum-oksidu, i taloženjem slabo rastvornih kalcijum-fosfata. Na nižim pH vrednostima primat preuzima taloženje gvožđa i aluminijum-fosfata [35,36].

I različiti minerali na bazi aluminijuma i gvožđa su ispitivani za uklanjanje fosfata. Za rudu boksita, bogatu hidratiziranim aluminijum-oksidima, gvožđe-oksidima i malom količinom alkalnih i zemnoalkalnih metala i silikata, maksimalna adsorpcija ortofosfata iznosila je 6,7 mg/g u šaržnim eksperimentima na pH 4,5 [37]. Prirodni zeolit, pokazao je adsorpcioni kapacitet za fosfate od 0,46 mg/g [38]. Volastonit, mineral kalcijum-metasilikata, korišćen je kao podloga u sekundarnom tretmanu otpadnih voda u močvarnim sistemima. U koloni sa vertikalnim protokom (visina ispune 125 cm i prečnik kolone 15 cm), prosečna koncentracija fosfata efluenta, u periodu od 411 dana, iznosila je 0,3 mg/dm³, za prosečnu početnu koncentraciju influenta od 3,4 mg/dm³. Adsorpcioni kapacitet u šaržnim eksperimentima iznosio je 0,2 mg/g [39]. Korišćenjem apatita, fosfatnog minerala, adsorpcija fosfata u filtracionim sistemima se odvijala uz kristalizaciju hidroksiapatita. Šaržni eksperimenti u dva istraživanja su pokazali mali kapacitet uklanjanja fosfata od 0,3 i 4,8 mg/g [28,40,41].

Uklanjanje fosfata uz pomoć mineralnih zemljišta (podloga od minerala ili stena sa malom količinom humusa ili organske materije), humusa i treseta, je povezana sa količinom sadržanih jedinjenja aluminijuma i gvožđa. Problemi korišćenja mineralnih zemljišta u konstruisanim močvarnim sistemima nastaju zbog smanjenja hidraulične propustljivosti, čime se povećava vreme zadržavanja, mogućnost začepljenja, nemogućnost vertikalnog toka i kontrolisanja temperature. Pokazalo se da zemljišta u močvarnim sistemima potpuno uklanjaju fosfate ako influent sadrži ispod 100 mg /dm³ fosfata [42]. Povećanje adsorpcije fosfata na materijalima na bazi zemljišta je u korelaciji sa količinom ekstrahovanih oksalata aluminijuma i gvožđa iz zemljišta, dok povećano prisustvo organskih materija loše utiče na proces zbog konkurentnosti sa

adsorpcijom fosfatnih jona. U odnosu na mineralna zemljišta, treset ima visok sadržaj organskih materija, veliku specifičnu površinu (više od 200 m²/g) i poroznost. Uklanjanje fosfata na mineralizovanom tresetu (mešavina treseta i minerala) može se odigravati preko adsorpcije i sedimentacije formiranjem hemijskih kompleksa sa organskim i neorganskim ligandima [43 - 45].

1.3.2. ADSORPCIJA NA INDUSTRIJSKIM NUS-PRODUKTIMA

Industrijski nus-produkti predstavljaju otpadne materijale nastale u različitim industrijskim procesima. Iskorišćavanje ovih materijala može imati dvostruki potencijal, ekološki i ekonomski. Sa ekološke strane, korišćenjem nus-produkata za preradu otpadnih voda, sprečava se njihovo direktno odlaganje na deponije. Ekonomski benefit predstavlja njihova niska cena i stvaranje nove upotrebne vrednosti.

Za istraživanja adsorpcije fosfata najviše su korišćeni otpadni materijali iz metaloprerađivačke industrije i produkti sagorevanja energenata.

Zagrevanjem uljanih škriljaca prilikom proizvodnje mineralnih ulja nastaje otpadni proizvod u vidu sagorelih uljanih škriljaca. Maksimalna adsorpcija fosfata korišćenjem ovog materijala iznosila je 0,582 g P/kg [38]. Korišćenjem uljanih škriljaca u termoelektranama kao čvrstog goriva male energetske vrednosti, nakon sagorevanja nastaje velika količina pepela (45-48% suve mase škriljaca). Uljani škriljci mogu da sadrže dosta krečnjaka, tako da i pepeo sadrži minerale kalcijuma. Šaržnim eksperimentima na hidratisanom pepelu uljanih škriljaca postignut je dobar rezultat uklanjanja fosfata do 65 mg P/g. Veliki adsorpcioni kapacitet hidratisanog pepela uljanih škriljaca je posledica prisustva reaktivnih minerala kalcijuma koji se u toku tretmana delimično ili potpuno rastvaraju i dovode do taloženja kalcijum-karbonata i kalcijum-fosfata [46].

Leteći pepeo uglja predstavlja neorganski otpadni produkt nastao prilikom sagorevanja uglja. Sadrži uglavnom SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO i MgO. Koristi se za različite svrhe, a posebno u poljoprivredi za poboljšanje fizičkih i hemijskih karakteristika zemljišta, u građevinskoj industriji u obliku sintetisanih geopolimera, kao i kod tretmana otpadnih voda radi uklanjanja različitih zagađujućih materija. Chen i saradnici [47] su istraživali adsorpciju na uzorcima pepela, sa visokim, srednjim i

niskim sadržajem kalcijuma. Na različitim pH vrednostima maksimalni adsorpcioni kapaciteti su bili u opsegu od 5,5 do 42,6 mg/g. Najveći adsorpcioni kapacitet imao je uzorak pepela sa najvećim sadržajem CaO (20,37 mas.%) i Fe₂O₃ (10,4 mas.%), dok je najmanji adsorpcioni kapacitet pokazao uzorak sa 3,48 mas.% CaO i 4,96 mas.% Fe₂O₃. U drugom istraživanju adsorpcije na letećem pepelu [48] maksimalni adsorpcioni kapacitet uklanjanja fosfata bio je u opsegu od 19,4 do 29,5 mg P/g pri početnoj pH vrednosti od 11,6. Pengthamkeerati i saradnici [49] su modifikovali leteći pepeo, iz procesa sagorevanja lignita, rastvorima 2 M NaOH i 1 M HCl. Maksimalne vrednosti adsorpcije iznosile su: za tretiran leteći pepeo tretiran NaOH 57,14 mg P/g, 6,90 mg P/g pepeo tretiran HCl i 23,20 mg P/g za netretiran leteći pepeo. Primećena je pojava zeolita kod pepela tretiranog rastvorom NaOH, kao posledica konverzije letećeg pepela u zeolit pod alkalnim uslovima. Usled visokog sadržaja CaO i povećanja specifične površine transformacijom u zeolit, leteći pepeo modifikovan NaOH imao je značajno veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na druga dva.

Crveni mulj nastaje kao nus-produkt u toku proizvodnje aluminijuma iz boksita. Uglavnom se sastoji od finih čestica koje sadrže okside aluminijuma, gvožđa, silicijuma i titana. Crveni mulj, zbog količine i alkalnosti predstavlja veliki problem za životnu sredinu, stoga je ispitivana mogućnost njegovog korišćenju kao potencijalnog adsorbenta. Li i saradnici [50] su pratili adsorpciju na različitim vrstama sirovog i aktiviranog crvenog mulja. Uzorci su tretirani sa HCl (opseg koncentracija 0,001 – 1,2 mol/dm³) i žarenjem (opseg temperatura 200 – 1000°C). Najbolji rezultati su postignuti sa uzorkom aktiviranim sa 0,25 M HCl, gde je korišćenjem Langmuir-ovog modela izračunat maksimalni adsorpcioni kapacitet od 161,6 mg P/g, kod uzorka nakon žarenja na 700°C iznosio je 345,5 mg P/g, dok je za netretirani uzorak adsorpcioni kapacitet bio 113,9 mg P/g.

U istraživanju gde je takođe ispitivana aktivacija korišćenjem 0,25 M HCl i žarenjem na 700 °C, prema Langmuir-ovom modelu dobijeni su sledeći rezultati: 95,86 mg P/g za sirovi crveni mulj, 155,2 mg P/g za mulj aktiviran žarenjem i 202,93 mg P/g za mulj aktiviran kiselinom. Maksimalna adsorpcija je postignuta pri pH 7, dok se sa povećanjem pH količina uklonjenih fosfata smanjila [51].

Bauxsol™ je proizvod nastao tretiranjem crvenog mulja morskom vodom. Adsorpcija fosfata na kiselo tretiranom Bauxsol-u kretala se od 19,9 do 45,6 mg/g za pH vrednosti od 9,0 do 5,2 [52].

Šljaka je porozni nemetalni nus-produkt industrije gvožđa i čelika, koja se pri topljenju rude izdvaja na površini rastopa. Za šljaku je karakterističan veliki opseg različitih kapaciteta za adsorpciju fosfata, što se može objasniti činjenicom da šljaka kao material nije u potpunosti definisana sa strane hemijskog, mineraloškog i faznog sastava. Poznato je da se fosfati vežu za kalcijum u alkalnoj sredini formirajući kalcijum-fosfat i dugo je smatrano da je to vodeći mehanizam za uklanjanje fosfata u sistemima sa šljakom [53].

1.3.3. ADSORPCIJA NA SINTETISANIM MATERIJALIMA

Ograničeni prirodni resursi i pretežno mali kapacitet prirodnih materijala za adsorpciju fosfata uticali su na razvoj istraživanja i sinteze novih vrsta materijala. U najčešće korišćene veštačke materijale za uklanjanje fosfata spadaju: hidrotalciti (slojeviti dvostruki hidroksidi), oksidi i hidroksidi različitih metala, bimetalni oksidi, anjonske smole, kao i modifikovani ugljenični materijali.

Slojeviti dvostruki hidroksidi (eng. layered double hydroxides, LDH)

Slojeviti dvostruki hidroksidi predstavljaju grupu anjonskih glina sa slabo vezanim pozitivno naelektrisanim slojevima, dok se u međusloju nalaze anjoni, koji kompenzuju pozitivno naelektrisanje slojeva, i molekuli vode. Opšta formula LDH je $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, gde su: M^{2+} i M^{3+} katjoni dvovalentnih i trovalentnih metala, A^{n-} anjon u međusloju naelektrisanja n i x molarni odnos $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ [54].

Ispitivani su različiti LDH za uklanjanje fosfata, kao i drugih anjonskih zagađujućih materija. Kako je glavni mehanizam adsorpcije jonska izmena fosfata sa anjonima iz međuslojne oblasti, na adsorpcioni kapacitet utiče kako vrednost x , tako i vrsta anjona A^{n-} . Maksimalni adsorpcioni kapacitet Mg/Al ($x=0,395$), sa Cl^- jonima u međuslojnoj oblasti, iznosio je 87,8 mg/g. Prisustvo NO_3^- jona, kao konkurentnih jona, u tretiranoj vodi nije imalo veći uticaj na adsorpcioni kapacitet za fosfatne jone, dok je prisustvo SO_4^{2-} i HCO_3^- jona, dovelo do smanjenja kapaciteta fosfata za 12-13% i 60%, redom [55].

Kuzawa i saradnici su istraživali uklanjanje fosfata koristeći granulisani oblik LDH (0,5 – 1,7 mm), koji je pogodniji za separaciju kod tretmana otpadnih voda. Za vezivanje i dobijanje granula Mg-Al-CO₃ LDH korišćen je poliakrilat, a dobijene granule sadržale su oko 90% LDH. Postignut je adsorpcioni kapacitet od 47,3 mgP/g na pH 8,6 [56].

Poređenje kalciniranih i nekalciniranih Mg-Al-CO₃ LDH minerala, pokazalo je da kalcinirani LDH ima znatno veći adsorpcioni kapacitet (250,0 mg P/g) nego nekalcinirani (70,0 mg P/g). Pretpostavljeno je da su se u toku kalcinacije na 500°C karbonati u međusloju hidrotalcita razložili i nastali oksidi magnezijuma i aluminijuma. Tokom adsorpcije je došlo do rehidratacije i inkorporiranja fosfatnih jona u obnovljenu početnu strukturu hidrotalcita [57].

Novija studija, koja se bavila sintezom raznih vrsta LDH na bazi Ca i Mg, pokazala je da LDH sintetisan sa Ca ima znatno veći kapacitet od LDH sintetisanog sa Mg. Ustanovljena je značajna promena strukture i povećana količina kalcijuma kod LDH na bazi Ca nakon uklanjanja fosfata. Pošto jonska izmena ne utiče na promenu strukture LDH na bazi Mg, zaključeno je da je povećanje uklanjanja fosfata kod LDH na bazi Ca posledica taloženja kalcijum-fosfata [54].

Sintetisani Mg-Al i Zn-Al LDH metodom ko-precipitacije na konstantnom pH 9-10, pokazali su da se fosfati adsorbuju preko elektrostatičkog privlačenja, izmenom CO₃²⁻ jona i protonovanih hidroksilnih grupa (–OH₂⁺). Na Zn-Al LDH ostvarena je bolja adsorpcija fosfata, sa izračunatim maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od 68,4 mg P/g, dok je na Mg-Al LDH isti iznosio 31,3 mg P/g [58].

Oksidi i hidroksidi metala

Poslednjih decenija dosta su zastupljena ispitivanja adsorpcije fosfata na oksidima i hidroksidima metala: aluminijuma, gvožđa, magnezijuma, cirkonijuma i lantana. Harvey i Rhue [59] su ispitivali adsorpciju fosfata na kompozitnom materijalu aluminijum-hidroksida i gvožđe(III)-hidroksida. Sintetisani su kompoziti sa različitim Al/Fe molarnim odnosima metodom koprecipitacije iz rastvora aluminijum-hlorida i gvožđe(III)-hlorida. Najveći adsorpcioni kapacitet za fosfate iznosio je 219 mg/g (pH 4,8) za kompozit sa molarnim odnosom Al/Fe = 4.

Studija [60] adsorpcije fosfata na sintetisanom ferihidritu pokazala je da je maksimalni adsorpcioni kapacitet fosfata iznosio 104,8 mg/g, pri pH 4.

Xiaofang i saradnici [61] su poredili adsorpciju fosfata na dva oksida aluminijuma: γ -AlOOH (bemit) i α -Al₂O₃. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti za fosfate, pri pH 4, na osnovu Langmuir-ovog modela iznosili su 13,6 mg/g za γ -AlOOH i 9,4 mg/g za α -Al₂O₃. Promenom pH na 6, adsorpcioni kapaciteti su su smanjeni na 11,8 i 8,5 mg/g, redom. U drugom istraživanju, adsorpcioni kapacitet za bemit, pri pH 5, iznosio je 24,1 mg/g [62].

Druga studija [63] je pratila adsorpciju fosfata na aktiviranom aluminijum-oksidu i lantan-oksidu. Rezultati su pokazali da je maksimalni adsorpcioni kapacitet lantan-oksida (46,9 mg/g), znatno veći u odnosu na adsorpcioni kapacitet aktiviranog aluminijum-oksida (20,9 mg/g).

Xie i saradnici [64] su modifikovali diatomit magnezijum-hidroksidom, s ciljem poboljšanja kapaciteta za uklanjanje fosfata. Adsorpcioni kapacitet za fosfate netretiranog diatomita od 4,5 mg/g (pri pH 5) je povećan, nakon modifikacije magnezijum-hidroksidom, povećan na 9,1 mg/g, dok posle kalcinacije kompozita Mg(OH)₂/diatomit (na 450°C) iznosio 45,7 mg/g.

Ispitivanje adsorpcije fosfata na nanočesticama amornog cirkonijum-oksida je pokazalo da ZrO₂ ima veliki potencijal za uklanjanje fosfata. Maksimalni adsorpcioni kapacitet na osnovu Langmuir-ovog modela je iznosio 99 mg/g, pri pH 6,2 [65].

U novijem istraživanju [66] ispitivana je adsorpcija fosfata na kompozitu magnezijum-hidroksida i cirkonijum-oksida. Kompozit Mg(OH)₂/ZrO₂, sintetisan metodom koprecipitacije, imao je veću specifičnu površinu usled čega i znatno veći maksimalni adsorpcioni kapacitet (87,2 mg/g), u odnosu na ZrO₂ (47,4 mg/g) i Mg(OH)₂ (16,3 mg/g).

Bimetalni oksidi

Poslednjih nekoliko godina se razvijaju kompozitni adsorbenti koji u sebi sadrže dva ili čak i više oksida metala. Ovi multikomponentni adsorbenti imaju znatno bolje mogućnosti adsorpcije jer zadržavaju prednosti matičnih materijala.

Fe-Mn binarni oksid sa Fe/Mn molarnim odnosom 6:1, sintetisan je procesom ko-precipitacije gvožđa(II) i gvožđa(III) i oksidacijom sa kalijum-permanganatom u baznoj sredini (pH 7-8). Dobijeni rezultati su najviše odgovarali Freundlich-ovom modelu izoterme, a maksimalni adsorpcioni kapacitet je iznosio 36 mg P/g na pH 5,6 [67].

U drugoj studiji, nanostrukturni Fe-Cu binarni oksid sintetisan je jednostavnom ko-precipitacijom. Pokazalo se da je pri molarnom odnosu Cu/Fe 1:2 postignut najveći adsorpcioni kapacitet. Maksimalni adsorpcioni kapacitet za fosfate je bio 39,8 mg P/g pri pH 5,0 i 35,2 mg P/g za pH 7,0. Adsorpciono-desorpcioni ciklusi, korišćenjem 0,5 mol/dm³ NaOH, pokazali su da Fe-Cu binarni oksid ima mogućnost regeneracije i ponovnog korišćenja [68].

Ce-Zr binarni oksid je sintetisan solvotermalnim procesom, zagrevanjem na 180°C cerijum-nitrata i cirkonijum-oksihlorida rastvorenih u etanolu. Pokazano je da je maksimalni adsorpcioni kapacitet za uklanjanje fosfata, oko 112 mg/g, imao binarni oksid sintetisan pri Ce/Zr molarnom odnosu od 4:1 [69].

Sintetisani zeoliti

U istraživanju gde je zeolit sintetisan od letećeg pepela sa visokim, srednjim i malim sadržajem kalcijuma, količina adsorbovanih fosfatnih jona se kretala od 11,79 do 47,17 mg/g. Najviše je uklonjeno fosfata u opsegu pH 3,5 – 9 za zeolit sintetisan od letećeg pepela sa visokim sadržajem kalcijuma, dok pH opseg 3,5 – 5,5 je bio najbolji za zeolit sintetisan od letećeg pepela sa srednjim i malim sadržajem kalcijuma. Povećano uklanjanje fosfata u ovim opsezima je posledica precipitacije kalcijum-fosfata zbog povećanja koncentracije jona kalcijuma u rastvoru [70]. Na zeolitu (komercijalni proizvod, Si/Al molarni odnos 2,75 – 3,25) pri pH 5,7, postignuto je uklanjanje fosfata od 37 mg/g, dok posle aktivacije u rastvoru aluminijum-sulfata kapacitet je bio 55 mg/g Al-zeolita [71, 72].

Kod zeolita modifikovanog lantanom ostvaren je adsorpcioni kapacitet od 24,6 mg/g pri pH 6. Adsorpcija fosfata je bila najveća u opsegu pH 4 – 6, dok je pri nižim pH vrednostima adsorpcioni kapacitet lagano opadao, verovatno kao posledica formiranja soli hidrogenfosfata ili polimerizacije adsorbenta [72, 73].

Ugljenični materijali

Biočađ je ugljenični materijal velike specifične površine, koji se dobija pirolizom biomase. Ispitivanja su pokazala da poseduje značajan kapacitet za uklanjanje i organskih i neorganskih zagađujućih materija iz vode. Za uklanjanje fosfata korišćeni su uglavnom sintetisani nanokompozitni materijali na osnovu biočađi. Ispitivano je uklanjanje fosfata poroznim MgO-biočađ nanokompozitom sintetisanim kristalizacijom

nano-MgO „pahulja“ u matriksu biočadi, sporom pirolizom biomase prethodno tretirane sa MgCl_2 . Simulacijom eksperimentalnih podataka na osnovu Langmuir-ovog modela, maksimalni adsorpcioni kapacitet fosfata iznosio je 835 mg P/g [74].

U drugom istraživanju, nanokompozitni material biočad/ AlOOH , sintetisan je kontrolisanom pirolizom biomase na 600°C prethodno tretiranom AlCl_3 . Na osnovu Langmuir-ove adsorpcione izoterme, maksimalni kapacitet adsorpcije fosfata iznosio je oko 135 g P/kg što čini ovaj material veoma efikasnim za uklanjanje fosfata iz otpadnih voda [75].

Mala gustina aktiviranih ugljeničnih vlakana može imati prednost pri izboru adsorbenta u odnosu na druge materijale, zbog mogućnosti lakše separacije sa površine vode. Mikroporoznost i velika specifična površina im daje visok adsorpcioni kapacitet. Ispitivana je adsorpcija aktiviranih ugljeničnih vlakana ispunjenih lantanom pri različitim jonskim jačinama rastvora, i pokazano je da sa povećanjem jonske jačine dolazi do smanjenja adsorpcije fosfata. Maksimalni adsorpcioni kapacitet od 7,92 mg P/g smanjio se na 6,34 mg P/g (Langmuir-ova izoterma) kada je povećana koncentracija NaCl sa 0,001 na 0,1 M pri početnoj koncentraciji fosfata od 2 g/l [76].

U drugoj studiji je pokazano da aktivirana ugljenična vlakna ispunjena sa $\text{La}(\text{OH})_3$ imaju adsorpcioni kapacitet od 16,1 mg P/g, što je znatno više od 11,0 mg P/g koliko je dobijeno za aktivirana ugljenična vlakna ispunjena lantan-oksidiom [77].

Ligandski izmenjivači na bazi polimera

Ligandski izmenjivači na bazi polimera značajni su kao selektivni adsorbenti različitih anjonskih zagađujućih supstanci. Sastoje se od polimera sa helatnim funkcionalnim grupama za koje se mogu čvrsto vezati funkcionalne grupe koje sadrže prelazne metale ($\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$ i dr.) koji uklanjaju anjone iz vode stvaranjem kompleksnih jedinjenja. Karakteristike koje treba da ispune polimerni ligandski izmenjivači su: visok afinitet i kapacitet za vezivanje funkcionalnih grupa koje sadrže prelazne metale, da ne dolazi do oslobađanja funkcionalnih grupa koje sadrže prelazne metale tokom korišćenja, da metal ima visok afinitet za adsorpciju odgovarajućeg anjona, da adsorbent može lako da se regeneriše i ne bude osetljiv na promenu temperature i pH.

U tabeli 1 su prikazani ligandski izmenjivači sa dobrim adsorpciono-desorpcionim karakteristikama za uklanjanje fosfata i postojanošću materijala. Zr-

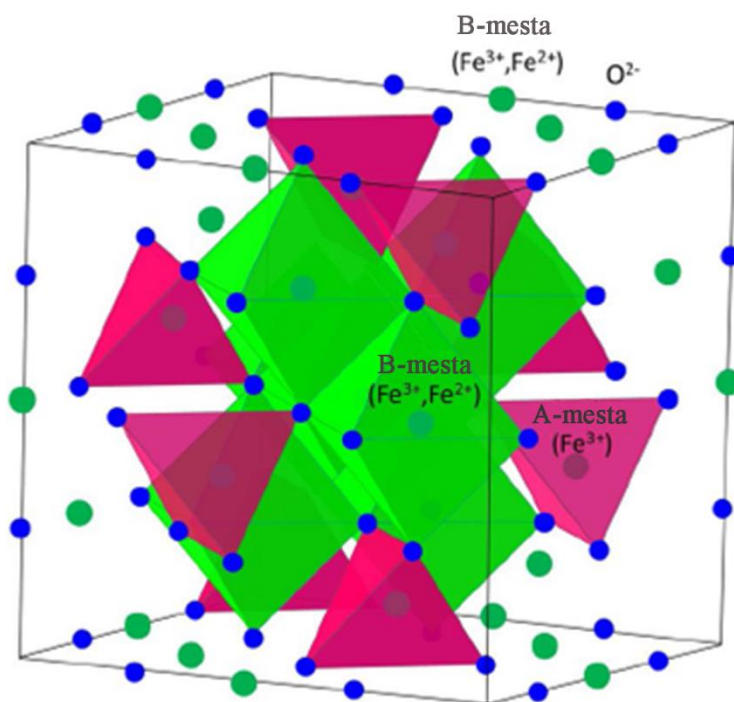
ispunjen vlaknasti adsorbent je dobijen tretmanom vlakana sa $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Vlakna su prethodno dobijena „kačenjem“ hlorometilstirena i stirena na polietilen obložen polipropilenskim vlaknima [78]. Hibridna anjonska jonoizmenjivača smola, HIAX, je jako bazna smola i sadrži nanočestice hidratisanog gvožđe(III)-oksida koje vezuju fosfate formiranjem specifičnih kompleksa [79]. Katjonska jonoizmenjivačka smola, Amberlit IRC 50, ispunjena cirkonijumom imala je adsorpcioni kapacitet od 6,5 mg P/g u pH opsegu 2 - 4 [80]. U laboratorijskom ispitivanju, helatna smola RGP je tretirana rastvorom cirkonijum-nitrata. Adsorpcioni kapacitet ovako modifikovane smole iznosio je 10,7 mg P/g pri pH 2, dok je sa povećanjem pH vrednosti rastvora na 8,2 kapacitet opao na 5,7 mg P/g [81]. Sengupta i Pandit su poredili uklanjanje fosfata koristeći HIAX, DOW-HFO (polimerni ligandski izmenjivač sa nanočesticama hidratisanog gvožđe(III)-oksida) i DOW-HFO-Cu (polimerni ligandski izmenjivač sa imobilisanim Cu^{2+} jonima i zatim impregniran nanočesticama hidratisanog gvožđa(III)-oksida). Rezultati su pokazali da najveći adsorpcioni kapacitet ima izmenjivačka smola DOW-HFO-Cu zbog interakcija i sa nanočesticama oksida gvožđa i sa imobilisanim jonima Cu^{2+} [82]. Za slabo baznu jonoizmenjivačku smolu, Dianion WA20, određen je adsorpcioni kapacitet od 61,3 mg P/g, pri pH 6,6. Na adsorpciju nije značajno uticalo prisustvo Cl^- i NO_3^- jona u rastvoru. U prisustvu konkurentnih SO_4^{2-} jona, adsorpcioni kapacitet za fosfate je opao na 28,0 mg P/g [83].

Tabela 1. Pregled ligandskih izmenjivača sa njihovim karakteristikama.

Adsorbent	Adsorbovano fosfata (mg P/g)	Rastvor za desorpciju fosfata	Desorpcija %	Trajnost materijala
Zr-ispunjen vlaknasti adsorbent	1,7	0,1 M NaOH	~95%	Regenerisan sa 0,5 M H ₂ SO ₄ , nema smanjenja adsorpcije posle višestrukih ciklusa
HIAX smola	~2,4	0,5 M NaOH + 0,34 M NaCl	>95%	Nema promene u adsorpcionom kapacitetu posle ciklusa adsorpcija/desorpcija
Zr-Amberlit IRC 50 smola	6,5	1,0 NaOH	visoka	Regenerisana sa 0,1 M HCl, adsorpcioni kapacitet nepromenjen nakon 5 ciklusa
Zr-RGP smola	10,7	0,5 M NaOH	>90%	Regenerisana sa 0,01 ZrO(NO ₃) ₂ u HNO ₃ (pH 0,8); rastvaranje Zr u tragovima
HIAX, DOW-HFO i DOW-HFO-Cu smola	23,0	0,43 M NaCl + 0,5 M NaOH	>95%	Adsorpcioni kapacitet opada za ~1,5% posle 10 ciklusa, smola ne otpušta Fe ili Cu
Diaion WA20 smola	145,6	1 M HCl	~100%	Smola se istovremeno regeneriše u toku desorpcije P

2. MAGNETIT

Tri najčešća oksida gvožđa u prirodi su maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i magnetit (Fe_3O_4). Magnetit, poznat i kao crni oksid gvožđa i herkulov kamen, ima najveći magnetizam od svih oksida prelaznih metala. Od većine drugih oksida gvožđa razlikuje ga to što sadrži i dvovalentno i trovalentno gvožđe. Magnetit kristališe u inverznu spinelnu strukturu u kojoj kiseonični anjoni formiraju površinski centrirano kubno pakovanje, pri čemu je polovina Fe^{3+} jona smeštena u tetraedarskim šupljinama (A mesta, slika 2), a Fe^{2+} joni i druga polovina Fe^{3+} jona su smešteni u oktaedarskim šupljinama (B mesta, slika 2).



Slika 2. Kubna inverzna spinel ćelija [84].

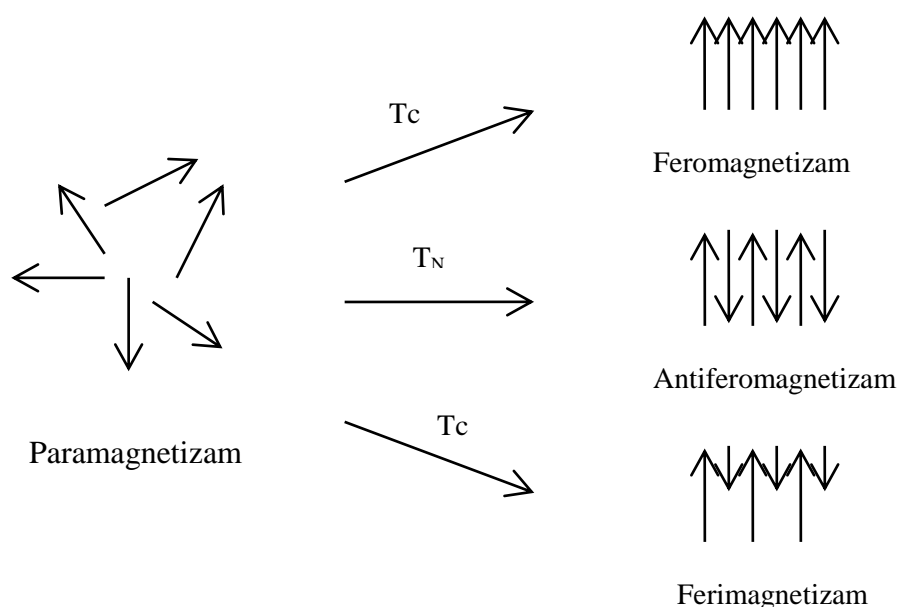
U tabeli 2 su prikazane fizičke i magnetne osobine magnetita. Gvožđe ima veliki magnetni moment zbog četiri nesparena elektrona u 3d orbitalama. Prilikom formiranja kristala mogu nastati različita magnetna stanja kao što je prikazano na slici 2.

Tabela 2. Fizičke i magnetne osobine magnetita [85]

Osobine	Magnetit
Molekulska formula	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$
Gustina (g/cm^3)	5,18
Tačka topljenja ($^\circ\text{C}$)	1583-1597
Tvrdoća	5,5
Tip magnetizma	Ferimagnetičan
Kiri temperatura (K)	850
Magnetizacija, M_s na 300 K ($\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$)	92-100
Standardna slobodna energija nastanka ΔG_f° (kJ/mol)	-1012,6
Kristalografski sistem	Kubni
Strukturni tip	Inverzna spinel
Prostorna grupa	Fd3m
Konstanta rešetke	$a = 0,8396$

U paramagnetnom stanju pojedinačni magnetni momenti su haotično orijentisani i kristal nema magnetni moment. Kada kristal dođe pod uticaj spoljašnjeg magnetnog polja, magnetni momenti paramagnetika se orijentišu većinom u pravcu i smeru spoljašnjeg magnetnog polja i kristal će imati ukupni magnetni moment. Feromagnetni kristali imaju stalni magnetni dipolni moment i karakteriše ih spontana magnetizacija (uređenost magnetnih dipolnih momenata atoma van spoljašnjeg magnetnog polja ispod karakteristične temperature). Ferimagnetni i antiferomagnetni materijali imaju antiparalelne magnetne momente. Ferimagnetiци imaju neto magnetni moment kao posledicu različitih vrednosti antiparalelno orijentisanih momenata atoma. Kod antiferomagnetnih materijala magnetni momenti susednih atoma se orijentišu antiparalelno jedan u odnosu na drugi, tj. istog su pravca, jednaki su po intenzitetu, ali su suprotnog smera tako da je rezultujući magnetni moment kristala jednak nuli. Uređenost magnetnih momenata se smanjuje sa povećanjem temperature usled termičkog kretanja koje uzrokuje proizvoljnu orijentaciju momenata. Na određenoj

temperaturi materijal postaje magnetno neuređen i gubi magnetna svojstva. Ta temperatura se zove Kiri (*franc.* Curie) temperatura, T_c za feromagnetne i ferimagnetne materijale. Za antiferomagnetne materijale, to je antiferomagnetna Kiri-jeva tačka ili Nel-ova (*franc.* Néel) temperatura, T_N . Kod superparamagnetnih čestica, magnetnih materijala koji nemaju histerezisnu petlju (feromagnetne i ferimagnetne nanočestice), to je blokirajuća temperatura T_B . Magnetit je ferimagnetičan na sobnoj temperaturi i T_c iznosi 850 K. Magnetitne čestice manje od 6 nm su superparamagnetne na sobnoj temperaturi, mada njihova magnetna svojstva zavise mnogo od metoda koje su korišćene za sintezu [86].



Slika 3. Usklađivanje individualnih atomskih magnetnih momenata kod različitih tipova materijala.

2.1. METODE SINTEZE MAGNETITA

Svojstva magnetita, kao što su veličina i oblik čestica, raspodela veličina čestica i hemija površine, određuju njegovu primenu i zavise od postupka sinteze. Razvijanjem i usavršavanjem načina pripreme postiže se bolja kontrola veličina, oblika, kristalne strukture i magnetnih svojstava dobijenih čestica.

2.1.1. SINTEZA IZ GASNE FAZE

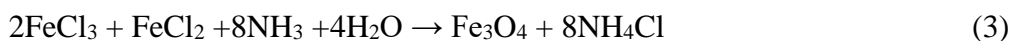
Metode sinteze iz gasne faze zasnivaju se na termičkoj razgradnji (piroliza), redukciji, hidrolizi, disproporcijaciji, oksidaciji i drugim reakcijama koje omogućavaju precipitaciju čestica iz gasne faze. Kod ovih procesa gas sa prekursorom se uvodi u reakcionu komoru u uslovima vakuuma i visoke temperature. Aglomeracija i rast čestica se kontrolišu preko dvofaznog gasnog toka na izlazu iz komore. Naknadni tretmani zagrevanjem sintetisanih nanoprahova na visokim temperaturama sintetisanih nanoprahova, uz protok gasova velike čistoće, omogućavaju strukturne modifikacije, prečišćavanje, kristalizaciju i dobijanje željenih veličina i morfologija čestica.

Dobijanje tankih magnetnih filmova je izvedeno korišćenjem gvožđe(II) dihidridnih kompleksa $H_2Fe[P(OCH_3)_3]_4$ i $H_2Fe[P(CH_3)_3]_4$ kao prekursora. Prekursor je ubačen u reaktor korišćenjem argona kao nosećeg gasa, nakon čega je injektiran kiseonik na temperaturama 230 i 280°C [85, 87].

2.1.2. METODA SINTEZE IZ TEČNE FAZE

Sinteza iz tečne faze uglavnom nije skupa metoda i najčešći način sinteze ovom metodom je koprecipitacija iz vodenog rastvora, mada mogu biti korišćene i druge vrste rastvarača.

Postoje dva načina za sintezu sfernih nanočestica metodom koprecipitacije. U prvom slučaju suspenzija $Fe(OH)_2$ se delimično oksidiše različitim oksidacionim sredstvima. Sugimoto i Matijević su dobili sferne čestice magnetita u opsegu 30-100 nm oksidacijom soli gvožđa(II) u alkalnom vodenom rastvoru uz prisustvo blagog oksidanta (nitratni joni) [88]. Drugi način predstavlja dodavanje smeše gvožđe(II)-hidroksida i gvožđe(III)-hidroksida u vodu, u tačnom stehiometrijskom odnosu, što dovodi do formiranja sfernih čestica magnetita homogene veličine [89]. Massart je sintetisao magnetit metodom ko-precipitacije korišćenjem soli gvožđe(II)-hlorida i gvožđe(III)-hlorida rastvorenih u HCl uz dodavanje amonijaka [90]. Reakcija se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Veličina i oblik nanočestica zavisi od vrste soli koje se koriste (hloridi, sulfati, nitrati, perhlorati i dr.), odnosa Fe^{2+}/Fe^{3+} jona, pH vrednosti, temperature reakcije, vrste

baze, jonske jačine rastvora, kao i drugih parametara, kao što su brzina mešanja rastvora i brzina doziranja baznog rastvora [91,92].

Lida i saradnici [93,94] su sintetisali nanočestice magnetita metodom koprecipitacije, uz dodavanje 1,6-heksandiamina u rastvor Fe^{2+} i Fe^{3+} jona, kao i rastvor Fe^{2+} jona (bez prisustva Fe^{3+} jona). Korišćeni su hloridi i sulfati gvožđa. Sitnije čestice (~9 nm) dobijene su iz rastvora $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a krupnije (~37 nm) iz rastvora Fe^{2+} jona, usled formiranja velikih čestica gvožđe-hidroksida kao prekursora. Uticaj anjona se pokazao kao manje važan.

Utvrđeno je da se podešavanjem jonske jačine i pH rastvora može da kontroliše veličina čestica u rasponu jednog reda veličine (od 15 do 2 nm). Ova metoda se najviše koristi za pripremu magnetnih nanočestica za biotehnoške primene [95]. Shen i saradnici [96] su uočili da prilikom sinteze magnetita koprecipitacijom dolazi do pojave braon boje, što je indikacija prisustva hematita, usled pada temperature u toku precipitacije ispod 60°C ili nedovoljno dodate količine amonijaka. Sferne čestice magnetita se obrazuju kada se Fe^{2+} nalazi u višku u odnosu na OH^- , dok se u jako baznoj sredini (pH 12) formiraju kubni kristali. [86].

Jedna od glavnih prepreka za dobijanje nano-čestica korišćenjem metode koprecipitacije je Ostwald-ovo starenje, fenomen u kome dolazi do agregacije čestica, rastvaranja malih kristala i njihovog ponovnog taloženja na površini većih kristala. Kim i saradnici su istraživali dobijanje i stabilizaciju nano-čestica magnetita. Prah magneta su sintetisali laganim ukapavanjem rastvora gvožđe(II) i gvožđe(III) hlorida, u 1:2 molarnom odnosu, u rastvor natrijum-hidroksida uz energično mešanje u atmosferi azota. Negativno površinsko naelektrisanje ispranog praha je neutralisano dodatkom razblažene HCl. Utvrđena je prosečna veličina čestica od 6 nm. Nanočestice magnetita su sterno stabilisane oblaganjem natrijum-oleatom na 90°C. Pokazano je da se kontrola veličine nanočestica postiže promenom koncentracije rastvora natrijum-hidroksida i pH. Na konstantnoj pH (pH 14), veličina nanočestica je direktno proporcionalna koncentraciji natrijum-hidroksida (0,9 – 1,5 M NaOH, prečnik čestica 13 – 30 Å), dok je pri konstantnoj koncentraciji NaOH (1,5 M), prečnik nanočestica obrnuto proporcionalan pH vrednosti (pH 14 – 1,54, prečnik čestica 30 – 60 Å). Stoga manje nanočestice (<3 nm) se dobijaju na višim vrednostima pH i nižim koncentracijama NaOH [97, 98].

2.1.3. METODA SINTEZE IZ DVE FAZE

Metoda se zasniva na mikroemulziji, dispergovanim kapljicama vode nano dimenzija u ulju koje su stabilizovane uz pomoć molekula surfaktanata. Surfaktanti snižavaju površinski napon vode u odnosu na graničnu površinu sa uljem. Njihovim prisustvom dolazi do stvaranja reversnih micela (agregati nekoliko stotina molekula) kod kojih su hidrofilni delovi okrenuti ka vodi (u ovom slučaju ka unutrašnjosti kapi), dok hidrofobni ka ulju. Ovo dovodi do dispergovanja jedne tečnosti u drugoj, iako se tečnosti spontano ne mešaju. Veličina kapljica mikroemulzije zavisi od odnosa voda/surfaktant.

Postoji nekoliko načina dobijanja nanočestica korišćenjem mikroemulzija. Prvi način je da se oba reaktanta rastvore u vodenim fazama dve identične voda/ulje mikroemulzije. Nakon mešanja mikroemulzija dolazi do precipitacije nanočestica. Drugi metod je dodavanje redukcione ili precipitacione supstance mikroemulziji koja sadrži primarni reaktant rastvoren u vodenoj fazi. Redukciona ili precipitaciona supstanca može biti tečnost (hidrazin) ili gas (vodonik) koje nakon reakcije sa rastvorenim prekursorom dovode do formiranja nanočestica. Treći način je propuštanje O_2 , NH_3 kroz mikroemulziju koja sadrži rastvorene soli gvožđa.

Jedan od primera sinteze monodisperznih nanočestica prečnika 2-10 nm dodavanjem redukcionog sredstva izveli su Lee i saradnici. Dodavan je rastvor gvožđe(II)-hlorida i gvožđe(III)-nitrata u homogenizovanu emulziju surfaktanta (dodecil benzenslfonat) i ulja (ksilen). Nakon toga uvođenjem hidrazina, u stabilizovanu mikroemulziju na $90^\circ C$ pod anoksičnim uslovima (atmosfera argona), dobijene su nanočestice magnetita [99].

2.1.4. SOL-GEL METODA

Ova metoda se uglavnom bazira na hidrolizi i kondenzaciji alkoksidnih prekursora što dovodi do stvaranja disperzije nanočestica odnosno sola. Nakon toga sol se suši ili gelira uklanjanjem rastvarača ili promenom pH vrednosti. Brzina hidrolize i kondenzacije su parametri koji utiču na osobine proizvoda, čestice manjih veličina se dobijaju pri sporijoj i bolje kontrolisanoj hidrolizi, a takođe veličina zavisi i od sastava rastvora, pH i temperature.

Nanočestice magnetita veličine 8 nm sintetisane su sol-gel metodom pod superkritičnim uslovima etanola, uz lagano oslobađanje vode za hidrolizu reakcijom esterifikacije u cilju kontrolisanja veličine formiranih nanočestica. Kao prekursor je korišćen gvožđe(III)-acetylacetonat rastvoren u metanolu [85,100].

2.1.5. HIDROTERMALNA METODA

Pod hidrotermalnim uslovima moguće je sintetisati širok opseg nano-materijala. Hidrotermalni procesi koriste vodu kao rastvarač, a uz pomoć pritiska i temperature povećavaju rastvorljivost prekursora i ubrzavaju vreme reakcije. Hidrotermalni procesi mogu se opisati i kao heterogena reakcija u prisustvu vode kao rastvarača ili mineralizatora, u uslovima visokog pritiska i temperature, gde dolazi do rastvaranja supstanci i zatim ponovne kristalizacije čestica nerastvornih na datim uslovima. Zbog neophodne kontrole pritiska i temperature, za izvođenje hidrotermalne sinteze potreban je reaktor ili zatvoren reakcioni sud.

Hidrotermalna metoda koristi osobinu vode da na povišenim pritiscima dovodi do hidrolize i dehidracije soli metala, dok mala rastvorljivost nastalih oksida metala u datim uslovima pospešuje proces prezasićenja. Podešavanjem parametara kao što su pritisak, temperatura, vreme reakcije, koncentracije prekursora, može se održavati visok stepen nukleacije i kontrolisati rast čestica.

Hidrotermalnom sintezom obično nastaju oktaedarski kristali veličine i 10 nm. Korišćenjem rastvora 0,1 M HI ili 2 M NH₄Cl na 0,207 MPa i temperaturi od 416-800°C dobija se magnetit oblika romboičnog dodekaedra, sa kristalima više zaobljenim nego što su inače [101]. U prisustvu mravlje kiseline formirani su oktaedarski kristali dužine 0,1-0,2 mm [102].

Hidrotermalnom razgradnjom jako baznog rastvora koji sadrži soli Fe(III), trietilenamin i uz prisustvo hidrazina dobijene su polidisperzne čestice oktaedarskog oblika, dužine nekoliko mikrona. Morfologija nije zavisila od tipa anjona (NO₃⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻) u sistemu [103].

Adschiri i saradnici uspešno su sintetisali nanočestice magnetita od 50 nm bez dodavanja jake baze korišćenjem Fe(III)-amonijumcitrata kao prekursora. Fe(III) je redukovano u Fe(II) ugljen-monoksidom, nastalog termalnim razlaganjem amonijumcitrata. Kako je CO mešljiv u superkritičnoj vodi, to je omogućilo ujednačenu redukciju,

odnosno sintezu čestica iste veličine, što ukazuje da konačni oblik proizvoda može biti kontrolisan uvođenjem oksidacionog ili redukcionog gasa za vreme kontinualne hidrotermalne sinteze na superkritičnim uslovima [104].

Ahmadi i saradnici su ispitivali uticaj promene temperature na veličinu nanočestica magnetita primenom hidrotermalne metode. Nanočestice magnetita su sintetisane u inertnoj atmosferi u autoklavu korišćenjem gvožđe(II)- i gvožđe(III)-hlorida u prisustvu NaOH (molarni odnos 1:2:8). Zagrevanjem u trajanju od 30 minuta, na tri različite temperature od 100, 150 i 200 °C, dobijene su prosečne veličine nanokristala magnetita 13,4, 20,8 i 22,8 nm, redom. Rezultati su pokazali da je viša temperatura favorizovala formiranje većih nanočestica magnetita [105].

Hidrotermalna sinteza uz korišćenje polimera

Postoje dva osnovna načina sinteze nanočestica potpomognute korišćenjem polimera: *ex-situ* i *in-situ*. *Ex-situ* metod obuhvata prvo proces sinteze neorganskih nanočestica, a zatim njihovu disperziju u rastvoru polimera. Dobra strana ove metode je što ne postavlja ograničenja u vezi sa prirodom nanočestica i polimera koji se koristi, dok s druge strane, postizanje homogenosti i dobro dispergovanje neorganskog materijala predstavlja poseban izazov. Da bi se izbegle ove poteškoće koristi se *in-situ* proces. U ovoj metodi polimer ima ulogu mikro-reaktora i nanočestice metala i oksida metala se stvaraju unutar faze polimera, transformacijom prekursora uz pomoć odgovarajućih reakcija. Parametri koji kontrolišu osobine dobijenih nanočestica su priroda funkcionalnih grupa polimera, tip prekursora nanočestica, reakcija kojom se stvaraju nanočestice i sastav metala i oksida metala. *In-situ* proces se može podeliti u dve podgrupe [106]:

- Adsorpcija praćena redoks reakcijom i/ili reakcijom precipitacije
- Impregnacija praćena precipitacijom i/ili redoks reakcijom

U prvom slučaju jon metala ili metal-prekursor se prvo adsorbuje na polimer, a zatim dolazi do oksidacije/redukcije ili *in-situ* precipitacije.

U drugom procesu, uvođenje jona metala/metal-prekursora u fazu polimera ne uključuje hemijsku interakciju između funkcionalnih grupa polimera i jona metala /metal-prekursora. Prvi korak ovog procesa ima dve varijacije: (a) natapanje polimera prekursorom metala ili oksida metala i (b) mešanje polimera u tečnom stanju sa metal-

prekursorom, dok drugi korak predstavlja izdvajanje metala ili oksida metala pomoću redoks reakcije ili hemijskom precipitacijom [106].

Harras je uz pomoć polietilen glikola (PEG) i hidrotermalne metode uspeo da sintetise nano-žice magnetita prečnika 25 nm i dužine do 1,5 μm . Za sintezu su korišćeni hidratizirani gvožđe(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), hidratizirani natrijum-tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i natrijum-hidroksid. Korišćen je PEG molarne mase 4000 i 6000 g/mol pri različitom odnosu PEG/voda. Hidrotermalna sinteza je izvedena na različitim temperaturama od 100, 125 i 150°C i vremenima zagrevanja od 24, 48 i 72 h. XRD analiza je pokazala da su dobijene nano-žice kristalne strukture. Analizom odnosa PEG/voda (uzorci dobijeni na reakcionoj temperaturi 150°C u vremenu od 24 h) zaključeno je da odnos 1:1 daje najmanji prinos magnetita jer dolazi do stvaranja hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dok u uzorku bez vode dolazi do stvaranja NaFeO_2 . Temperatura od 150°C se pokazala kao najoptimalnija za dobijanje magnetita bez drugih primesa, dok je produžavanje vremena zagrevanja dovelo do formiranja smeše magnetita, hematita i maghemita [107].

2.2. ADSORPCIJA FOSFATA NA MAGNETITU

Adsorpcija fosfata na magnetitu nije mnogo istraživana. Tek u poslednjoj deceniji je počelo intenzivnije korišćenje magnetita i njegovih modifikovanih oblika za uklanjanje fosfata iz vode. S obzirom na prisustvo fosfata u otpadnim vodama i na neophodnost prečišćavanja vode i njihovog uklanjanja pre ispuštanja u vodotokove, proces magnetne separacije može imati značajnu ulogu u sistemu prečišćavanja otpadnih voda. Prednosti ovakvog načina izdvajanja je i to što može da se izvede brža separacija čvrsto-tečne faze i ne zahteva korišćenje dodatnih hemikalija kao što su koagulanti i flokulanti. Stoga su u poslednje vreme sve više ispituje mogućnost uklanjanja fosfata primenom adsorbenata.

Ispitivana je adsorpcija fosfata magnetnim nanočesticama oksida gvožđa. U tu svrhu su sintetisane sferne nanočestice maghemita sa primesom getita. Ispitivana je adsorpcija u šaržnim uslovima pri različitim početnim koncentracijama fosfata. Maksimalni adsorpcioni kapacitet po Langmuir-ovom modelu iznosio je 5,03 mg P/g. Uočeno je da su vrednosti adsorpcije ujednačene u intervalu pH 2-6, dok daljim rastom

pH vrednosti dolazi do naglog opadanja adsorpcionog kapaciteta. Rezultati su pokazali da je model pseudo-drugog reda najpogodniji za opisivanje kinetike adsorpcije [108].

Choi i saradnici [109] su ispitivali adsorpciju fosfata na magnetitu sintetisanom klasičnom metodom ko-precipitacije iz rastvora soli Fe(II) i Fe(III) u stehiometrijskom odnosu 1:2. Maksimalni adsorpcioni kapacitet korišćenjem Langmuir-ovog modela bio je 15,2 mg P/g, pri početnoj pH vrednosti rastvora 4.

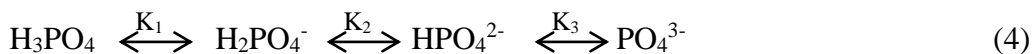
U cilju sprečavanja aglomeracije nanočestica magnetita i efikasnije magnetne separacije nakon adsorpcije, često se pristupa površinskoj modifikaciji praha magnetita oblaganjem polimernim materijalima.

Lin i saradnici su koristili magnetit modifikovan poliakrilamidom (PAM) i oleinskom kiselinom za adsorpciju fosfata. Magnetit je sintetisan metodom ko-precipitacije korišćenjem soli Fe(II) i Fe(III) i obložen oleinskom kiselinom. Sledeća modifikacija je izvedena poliakrilamidom, korišćenjem prethodno modifikovanog magnetita. Ispitana je adsorpcija fosfata u šaržnim uslovima, praćena kinetika, uticaj pH i analizirana termodinamika adsorpcije. Adsorpcija fosfata na PAM/oleinska kiselina/Fe₃O₄ pokazala je dobro slaganje i sa Langmuir-ovim i sa Freundlich-ovim modelom. Utvrđeno je da maksimalni adsorpcioni kapacitet, q_m , raste sa povišenjem temperature i na 313 K (pH 4,5) iznosi 37,82 mg P/g. Korišćenjem dobijenih vrednosti za K_L iz Langmuir-ove izoterme određena je Gibbs-ova slobodna energija, čija vrednost (<20 kJ/mol) ukazuje na fizisorpciju.

Rezultati adsorpcione kinetike pokazali su bolje slaganje sa kinetičkim modelom pseudo-drugog nego pseudo-prvog reda. Adsorpciono-desorpcionim eksperimentima utvrđeno je da je koncentracija od 0,5 M NaOH dovoljna za desorpciju fosfatnih jona sa PAM/Oleinska kiselina/Fe₃O₄ i da se nakon 5 ciklusa adsorpcioni kapacitet smanjio za 21% [110].

U cilju povećanja adsorpcionog kapaciteta, modifikacija magnetita je izvedena oblaganjem nanočestičnog praha aluminijum-oksidom i silicijum-dioksidom [97]. Čestice Fe₃O₄ su prvo obložene SiO₂, a zatim je dobijeni SiO₂/Fe₃O₄ modifikovan jonima aluminijuma. Adsorpcija fosfata, korišćenjem SiO₂/Fe₃O₄ kao adsorbenta, je bila skoro zanemarljiva u opsegu pH od 3 do 9, što je očekivano s obzirom na nisku vrednost tačke nultog naelektrisanja modifikovanog materijala, $pH_{tzn} = 2,3$. S obzirom da je mehanizam adsorpcije elektrostatičko privlačenje i razmena liganada, adsorpcija

fosfata gotovo da se nije odvijala. Naime, iznad pH_{tnn} površina materijala je negativno naelektrisana, te dolazi do odbijanja negativno naelektrisanih fosfatnih jona. Disocijacija fosfatnih jona može se prikazati na sledeći način:



gde su $\text{pK}_1 = 2,15$, $\text{pK}_2 = 7,20$ i $\text{pK}_3 = 12,33$.

Što se tiče adsorpcije fosfatnih jona na čistom magnetitu, čija je pH_{tnn} iznosila 7, adsorpcioni kapacitet se kretao od 2-4 mg P/g. Najveći adsorpcioni kapacitet (25,64 mg P/g na osnovu Langmuir-ove izoterme), postignut je korišćenjem Al/SiO₂/Fe₃O₄ uzorka, što je posledica prisustva Al-OH funkcionalnih grupa na površini materijala. Pri ispitivanim pH uslovima, pH 4,5, dolazi do elektrostatičkog privlačenja između protonovanih hidroksilnih grupa Al-OH₂⁺ i fosfatnih jona. Analizom podataka adsorpcione kinetike sa dva kinetička modela, pseudo-prvog i pseudo-drugog reda došlo se do zaključka da adsorpciona kinetika najbliža kinetičkom modelu pseudo-drugog reda, što sugeriše da je adsorpcioni proces veoma brz i da je dominantan fenomen hemijske adsorpcije [111].

2.3. MATERIJALI ZA SINTEZU KOMPOZITNIH MAGNETNIH ADSORBENATA

Korišćenje različitih nosača pri sintezi magnetita ima za svrhu sprečavanje aglomeracije i oksidacije nanočestica magnetita. Takođe, korišćenjem nosača velike specifične površine i porozne strukture, kao što su ugljenični materijali i zeolit, utiče se na povećanje adsorpcionog kapaciteta prema zagađujućim supstancama.

2.3.1. UGLJENIČNI MATERIJALI KORIŠĆENI KAO NOSAČI U SINTEZI MAGNETITA

Ugljenični materijali mogu se dobiti procesom karbonizacije organske materije u čvrstoj, tečnoj i gasovitoj fazi. Iako je osnova svih ugljeničnih materijala ugljenik, zbog različitog rasporeda, uređenja i hibridizacije atoma ugljenika, mogu da imaju različitu strukturu i osobine, što im daje višestruku primenu. Skoro da nema oblasti u kojoj se ne

koriste ugljenični materijali, dok u naučnim istraživanjima jedna od zastupljenijih oblasti jeste adsorpcija zbog njihove velike poroznosti i specifične površine. Najpoznatije vrste ugljeničnih materijala koje se koriste kao adsorbenti su aktivni ugalj, grafen, ugljenične nanocevi, ugljenična vlakna, biočad i dr. Ispitivana je primena kompozita na bazi ugljeničnih materijala i magnetita za uklanjanje raznih zagađujućih materija iz vode kao što su: organske boje (metil oranž, metil ljubičasto, kongo crveno) [112-115], dvovalentni katjoni metala Cu, Pb, Zn [116,117], fenoli [118], šestovalentni hrom i uran [119-121], ugljen-dioksid [122] i dr.

Biočad (engl. Biochar)

Poslednjih godina su prisutna i ispitivanja na kompozitnim materijalima sintetisanim sa magnetnim oksidima gvožđa i biočadi kao nosačem. Chen i saradnici su sintetisali kompozite biočad/magnetit. Biočad je dobijena pirolizom praha kore pomorandže, na tri različite temperature (250, 400 i 700°C). Pokazano je da sintetisani magnetni kompoziti imaju sposobnost istovremene adsorpcije organskih zagađujućih supstanci i fosfata. Najbolji rezultati su postignuti sa uzorkom sintetisanim na 700°C, gde je bio i najveći sadržaj oksida gvožđa. Maksimalni adsorpcioni kapacitet za fosfate iznosio je 1,24 mg/g [123].

U drugom istraživanju biočad od bambusa je predstavljala nosač za nanošenje čestica elementarnog gvožđa (*zero valent iron*, ZVI). Biočad modifikovana gvožđem pokazala je veliki potencijal u uklanjanju fosfata, metilen plavog i teških metala iz vodenih rastvora [124].

Zhu i saradnici [125] su sintetisali kompozit (biočad od bambusa)/ α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ i ispitali uklanjanje fosfata iz vode. Kompozit je pripremljen pirolizom bambusa na 600 °C, prethodno tretiranog amonijačnim rastvorom i impregniranog Fe³⁺ jonima. Maksimalni adsorpcioni kapacitet fosfata iznosio je 2,46 mg P/g (početna pH 3), dok je povećanje temperature na kojoj se odvijala adsorpcija (od 25 do 45 °C) uticalo na povećanje adsorpcionog kapaciteta fosfata (od 2,46 na 2,81 mg P/g).

Karunanayake i saradnici [126] su dispergovali nanočestice magnetita na komercijalnoj biočadi, dobijenoj od jelki. Nanočestice magnetita su sintetisane metodom koprecipitacije i postignuta je približno 30%-tna prekrivenost biočadi česticama magnetita. Adsorpcioni šaržni eksperimenti su pokazali maksimalni

adsorpcioni kapacitet ovako dobijenog kompozita oko 90 mg/g, dok je za eksperimente izvedene u koloni (pH 3 rastvora) približan adsorpcioni kapacitet iznosio 82,5 mg/g.

Aktivni ugalj

Pored biočadi, aktivni ugalj je dosta korišćen kao osnova za sintezu raznih kompozitnih materijala. Česta primena aktivnog uglja kao adsorbenta u tretmanima voda bila je inspiracija za impregnaciju i oblaganje oksidima različitih metala. Kompoziti oksida gvožđa sa aktivnim ugljem takođe su korišćeni za uklanjanje fosfata iz vodenih rastvora.

Oliveira i saradnici [127] su ispitivali adsorpciju zagađujućih materija iz vode primenom magnetnog kompozita aktivni ugalj/oksidi gvožđa. Rezultati su pokazali da modifikacija oksidima gvožđa nije dovela do značajnije promene specifične površine i poroznosti aktivnog uglja. Formiranje kompozita takođe nije prouzrokovalo smanjenje visokih adsorpcionih kapaciteta za organske materije.

Kompozitni materijal Fe₂O₃/aktivni ugalj, pokazao se kao efikasan adsorbent za uklanjanje fosfata. Na osnovu Langmuir-ovog modela izračunat je maksimalni adsorpcioni kapacitet od 78,9 mg P/g za aktivni ugalj i 98,39 mg P/g za kompozit [128].

Primenom sol-gel metode komercijalna ugljenična vlakna su ispunjena nano česticama Fe₂O₃. Maksimalni adsorpcioni kapacitet iznosio je 12,86 mg P/g [129]. U drugoj studiji, ista ugljenična vlakna impregnirana La³⁺ i Fe³⁺ jonima, imala su maksimalni adsorpcioni kapacitet prema Langmuir-ovom modelu od 29,44 mg P/g, što je znatno više u odnosu na materijal impregniran Fe₂O₃ [130].

Zach-Maor i saradnici su ispitivali adsorpciju fosfata kao i adsorpciono-desorpcioni mehanizam na modifikovanom granulisanom aktivnom uglju (GAU) sa impregnisanim nanočesticama magnetita. Granulisani aktivni ugalj je prvo oksidisan KMnO₄, a zatim impregniran jonima gvožđa. Tokom predtretmana u alkalnoj sredini aktivni ugalj redukuje KMnO₄ do nerastvornog MnO₂ koji impregnira površinu adsorbenta dok se gvožđe redukuje iz Fe³⁺ u Fe²⁺. Reakcijom MnO₂ sa Fe²⁺ jonima stvara se FeOOH_(s) koji se taloži i u alkalnoj sredini (pH > 8) uz prisustvo Fe²⁺ jona dolazi do formiranja magnetita. Nakon impregnacije (33,9 ± 3,6 mg Fe/g GAU), specifična površina aktivnog uglja smanjila se sa 1454 na 1024 m²/g, a maksimalni adsorpcioni kapacitet fosfata iznosio je 476,2 mg/g [131, 132].

U istraživanju Wang i saradnika [133] ispitivan je uticaj prethodne oksidacije azotnom kiselinom na adsorpciona svojstva aktivnog uglja impregniranog Fe^{2+} jonima. Rezultati su pokazali da oksidacioni predtretman utiče na povećanje adsorpcionog kapaciteta za fosfate. Nakon oksidacije i impregnacije, aktivni ugalj je postao hemijski stabilniji, sa više aktivnih mesta dostupnih za adsorpciju fosfata. Maksimalni adsorpcioni kapacitet je povećan od 7,46 mg/g, bez oksidacionog tretmana, na 13,12 mg/g za prethodno tretiran aktivni ugalj.

Grafen

Grafen predstavlja dvodimenzionalnu ugljeničnu strukturu debljine jednog atoma, gde su atomi ugljenika povezani u jednoj ravni formirajući „mrežu šestougaonika“. Autori [134] su ispitivali uklanjanje fosfata iz vode modifikovanim grafen oksidom sa impregniranim $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Kompozitni materijal se pokazao kao efikasan adsorbent za uklanjanje fosfata, sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od 93,28 mg/g, pri pH 6. Liu i saradnici [135] su osmislili direktnu, brzu i netoksičnu metodu za proizvodnju kompozita grafen oksid/magnetit. Akram i autori [136] su sintetisali grafen oksid dopiran azotom sa i bez impregniranog magnetita. Maksimalni adsorpcioni kapacitet za fosfate, kompozita sa magnetitom, iznosio je 135,3 mg/g i bio je nešto manji u poređenju ne impregniranim adsorbentom, gde je iznosio 169,7 mg/g.

2.3.2. UGLJENIČNI KRIOGEL

Ugljenični kriogel spada u grupu ugljeničnih gelova i upotrebljava se za: adsorbente, nosače katalizatora, toplotne izolatore na visokim temperaturama, elektrode za superkondenzatore, anode u punjivim litijum jon baterijama, kolone u tečnoj hromatografiji [137-142]. Za korišćenje u adsorpciji, osobine koje su bitne kod ugljeničnih gelova su razvijena specifična površina i velika zapremina pora, a naročito mezoporoznost, koja omogućava brz transfer molekula kroz mrežu pora. Do sada nije zabeleženo u literaturi korišćenje ugljeničnog kriogela kao nosača za magnetit. Impregnacija ugljeničnog kriogela magnetitom može da doprinese njegovoj multifunkcionalnosti. Već dokazane adsorpcione mogućnosti za uklanjanje organskih zagađujućih materija se mogu proširiti i na druge zagađujuće materije, kao što su fosfati, za koje je poznato da se adsorbuju na oksidima gvožđa.

Ugljenični gel se dobija karbonizacijom suvog organskog gela u inertnoj atmosferi. Organski gel se formira sol-gel metodom, gde se prvo obrazuje stabilni sol, tj. suspenzija koloidnih čestica u tečnoj fazi. Zatim usled povezivanja čestica i formiranja mreže dolazi do sol-gel transformacije, potom gel očvršćava u toku sušenja. Proces sušenja ima najvažniji uticaj na poroznost.

Ako se sušenje gelova izvodi u subkritičnim uslovima (zagrevanjem gela na atmosferskom pritisku) nastaju kserogelovi, koji uglavnom imaju malu poroznost i brojne pukotine. U slučaju sušenja u natkritičnim uslovima, tj. zagrevanjem pri pritisku koji je iznad kritične tačke za rastvarač, dobijaju se aerogelovi, visoko porozni materijali koji zadržavaju početnu nanostrukturu [143]. Sušenje zamrzavanjem (liofilizacija) dovodi do formiranja kriogelova, visoko poroznih materijala, ali manje specifične površine u odnosu na aerogelove [144].

Sinteza rezorcinol-formaldehid (RF) ugljeničnog kriogela ima tri faze: priprema hidrogela, sušenje gela i piroliza (karbonizacija) (slika 4.). Osobine dobijenog kriogela zavise od početne koncentracije rastvora i količina katalizatora, pH vrednosti rastvora, temperature i trajanja pojedinih faza.



Slika 4. Sinteza RF ugljeničnog kriogela. [145]

Prva faza, priprema hidrogela, je reakcija polikondenzacije rezorcinola i formaldehida u vodenom rastvoru uz prisustvo natrijum-karbonata kao baznog katalizatora. Rezorcinol i formaldehid formiraju klasterne nanometarskih dimenzija, koji se zatim prepliću i formira se gel [146]. Faktori koji utiču na veličinu pora, finalnu strukturu i svojstva gela tokom ove faze jesu koncentracija rastvora, količina katalizatora i početna pH vrednost rastvora. Ako se upotrebi veća količina katalizatora formira se velika količina malih klastera sa manjim porama, dok manja količina katalizatora utiče na dobijanje gela sa većim porama. Optimalna pH vrednost rastvora je između 5,4 i 7,6 [147]. Visoke pH vrednosti (preko 9) sprečavaju reakciju

polimerizacije, a pH vrednosti niže od 5,2 utiču na razvijanje makroporoznosti [146]. Takođe, pH rastvora utiče na vreme potrebno za obrazovanje gela: ako je pH vrednost rastvora niža od 6,5 gel će se stvoriti u roku od nekoliko sati, a ako je pH preko 7 biće potrebno nekoliko dana [147].

Nakon formiranja gela na sobnoj temperaturi, gel se ostavlja na povišenoj temperaturi da očvrstne kako bi se formirani klasteri polimera dodatno isprepli (starenje gela). Gelovi tokom polikondenzacije menjaju boju od transparentne do tamno crvene i poprimaju oblik suda u kome se nalaze, koji u sledećim koracima sinteze ostaje isti, što je bitno jer omogućava da se dobije monolitni materijal [148].

Nakon pripreme hidrogela, a pre sušenja, neophodno je izmeniti vodu organskim rastvaračem procedurom ponovljenog ispiranja. Ovaj postupak se primenjuje kako prilikom sušenja ne bi došlo do narušavanja strukture gela. Ukoliko se rastvarač zagreje, efikasnije prodire u gel i ubrzava se proces ispiranja [146]. Ovo je važno zato što ako u gelu ostane voda, ona prelazi u led tokom procesa zamrzavanja, a usled rasta kristala leda struktura gela puca i formiraju se makropore [148]. Zato je neophodno vodu zameniti nekim rastvaračem koji ne ispoljava značajne promene zapremine tokom zamrzavanja i u slučaju sinteze kriogela to je *tert*-butanol (*t*-butanol).

Sušenje zamrzavanjem, liofilizacija, se izvodi tako što se gel najpre zamrzne, pa se sublimacijom pod vakuumom uklonja rastvarač, što dovodi do formiranja porozne strukture [149].

Poslednja faza u sintezi ugljeničnih kriogelova je karbonizacija, da bi se gel preveo u karbonski materijal. Uglavnom se izvodi u cevastim pećima sa konstantnim srednjim protokom ($\sim 200 \text{ cm}^3/\text{min}$) inertnog gasa, azota, argona ili helijuma, na temperaturama od 600 do 2100 °C, koje se dostižu postepeno. U toku karbonizacije dolazi do razgradnje organskih grupa i u materijalu se smanjuje broj makropora, a povećava se broj mezo i mikropora, što vodi povećanju specifične površine [147].

2.3.3. TUF

Tuf spada u grupu piroklastičnih stena, tj. u grupu materijala koji nastaju prilikom erupcije vulkana. Prilikom same erupcije vulkana dolazi do izbacivanja velikih količina vulkanskog pepela koji se deponuje, a zatim u procesu konsolidacije, tj. hidrotermalnom modifikacijom, nastaju čvrste stene. Tuf je porozan materijal bele boje,

veoma higroskopan visoke termičke stabilnosti. Može sadržati sledeće minerale: tridimit, kristobalit, kvarc, feldspat i limonit.

Granulisani tuf se koristi kao filtraciona ispuna u procesima prečišćavanja voda. Preko 95% tufa čini silicijum-dioksid. Iako je po sastavu dosta sličan kvarcnom pesku, zbog znatno veće poroznosti, nasipna masa je oko dva puta manja u odnosu na kvarcni pesak. S obzirom na već postojeću funkciju tufa kao filtracionog materijala, oblaganjem magnetitom tuf može da ima i novu primenu, kao adsorbent za uklanjanje drugih vrsta zagađujućih materija (fosfati, arsenati i dr.) Kombinacija tufa i magnetita za uklanjanje fosfata nije istraživana u literaturi. U ovoj doktorskoj disertaciji tuf je prvi put korišćen kao nosač za magnetit u cilju uklanjanja fosfata iz vode.

Naghash i Nezamzadeh-Ejhieh [150] su modifikovali prirodni klinoptilolit tuf surfaktantima (heksadeciltrimetilamonijum-bromid i heksadecilpiridinijum-bromid) radi uklanjanja fosfata iz vode. Adsorpcija je ispitivana u statičkim i dinamičkim uslovima. Uočeno je da modifikacija utiče na povećanje maksimalnog adsorpcionog kapaciteta nemodifikovanog tufa (od 31,6 mg/g na 47,5 mg/g za modifikovani klinoptilolit).

Adsorpcija fosfata ispitivana je i na materijalima na bazi SiO_2 modifikovanim oksidima gvožđa. Arias i saradnici [151] su ispitivali uklanjanje fosfata na česticama kvarca obloženim oksidima gvožđa i aluminijuma. Maksimalni adsorpcioni kapacitet za čestice kvarca obložene oksidom gvožđa iznosio je 4,4 mg/g, dok za čestice obložene oksidom aluminijuma 5,6 mg/g.

Wang i saradnici [152] su istraživali adsorpciju organskih i neorganskih jedinjenja fosfora na pesku modifikovanom u rastvoru gvožđe(II)-sulfata. Modifikovan je netretiran i pesak oksidisan rastvorom 5M HNO_3 . Promena specifične površine osnovnog uzorka sa 0,405 m^2/g na 5,813 m^2/g za neoksidisan, i 6,312 m^2/g za oksidisan kompozitni uzorak, uticala je na povećanje adsorpcionog kapaciteta. Maksimalni adsorpcioni kapacitet za modifikovan oksidisan pesak iznosio je 1,67 mg/g u odnosu na 0,5 mg/g za netretiran.

3. ADSORPCIJA NA ČVRSTIM ADSORBENTIMA

Povećavanje koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na graničnoj površini čvrste faze i faze sa kojom je ona u kontaktu (gasna ili tečna) naziva se adsorpcija. Adsorbent predstavlja supstancu na čijoj se površini odigrava adsorpcija, dok supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbat. Adsorpcija na čvrstom adsorbentu može imati dve granice faza, čvrsto/gas i čvrsto/tečnost.

Treba razlikovati pojavu adsorpcije, kod koje dolazi do koncentrisanja adsorbata na površini, od apsorpcije koja nije samo površinska pojava. Kod apsorpcije supstanca koja se apsorbuje ne ostaje samo na površini već se raspoređuje kroz celokupnu čvrstu fazu. Međutim u dosta slučajeva ove procese je teško razlikovati tako da su u upotrebi termini kao što su sorpcija, sorbent i sorbat.

Adsorpcija se najčešće izražava kao odnos mase adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta, q_e (mmol/g ili mg/g), a može biti izražen i po jedinici površine adsorbenta (mol/m^2). Stepennost pokrivenosti θ predstavlja odnos broja mesta na adsorbentu koja su pokrivena adsorbatom i broja ukupno raspoloživih mesta na koja može da se veže adsorbat.

3.1. MEHANIZMI ADSORPCIJE

Na osnovu interakcija koje se dešavaju na graničnoj površini adsorbenta i adsorbata mogu se razlikovati dva tipa adsorpcije:

- fizička adsorpcija (fizisorpcija)
- hemijska adsorpcija (hemisorpcija)

Fizičku adsorpciju karakterišu nespecifične elektrostatičke interakcije, specifične interakcije, delovanje slabih van der Waals-ovih sila i građenje vodoničnih veza između adsorbata i adsorbenta.

Nespecifične elektrostatičke interakcije se odnose na Coulomb-ove elektrostatičke privlačne sile dugog dometa između suprotno naelektrisanih čestica. Kod specifičnih interakcija dolazi do stvaranja jonskih parova i nastajanja površinskih kompleksa na površini čvrstog adsorbenta. Tipovi van der Waals-ovih sila koje utiču na fizičku adsorpciju su: (1) elektrostatičke sile privlačenja između dva permanentna dipola; (2) sile između permanentnog dipola i odgovarajućeg indukovano dipola; (3)

sile između privremeno nastalog dipola i indukovano dipola, disperzione ili London-ove sile; (4) odbojne sile zbog međusobnog odbijanja popunjenih molekulskih orbitala. Vodonične veze utiču na fizičku adsorpciju kao posledica elektrostatičkog privlačenja suprotno naelektrisanih krajeva polarnih molekula usled kovalentno vezanog atoma vodonika za atom elementa koji ima veliku elektronegativnost tako da vodonikov atom predstavlja pozitivno naelektrisan pol u okviru polarnog molekula.

Pošto su energije van der Waals-ovih veza kreću od 1-40 kJ/mol, vodoničnih veza 20-40 kJ/mol proizilazi da i energija koja se oslobađa prilikom fizičke adsorpcije mala. Ovu energiju koriste čestice adsorbata za kretanje po površini adsorbenta, postepeno je gube i na kraju se adsorbuju u stepenu koji se naziva akomodacija.

Fizička adsorpcija može biti povratan proces gde dolazi do oslobađanja adsorbenta i njegove desorpcije sa površine adsorbenta, dok kod hemijske adsorpcije stvaraju se hemijske veze između adsorbenta i adsorbata i nije moguća desorpcija pa je i sam proces nereverzibilan. Za razliku od fizičke adsorpcije gde može na površini adsorbenta da se formira više slojeva, hemisorpcija se odvija samo do formiranja monosloja adsorbata. Usled ove činjenice ako se adsorpcija odigrava u više slojeva, prvi sloj može biti vezan za površinu fizičkim ili hemijskim putem, dok ostali slojevi mogu biti samo fizički vezani. Promena entalpije kod hemisorpcije se kreće od -40 do -800 kJ/mol. Adsorpcioni procesi su najčešće egzotermni jer dolazi gubljenja translacionih stepena slobode molekula koji se adsorbuju i sistem prelazi u uređenije stanje i entropija mu se smanjuje, dok u nekim slučajevima hemisorpcije dolazi do disocijacije adsorbata prilikom adsorpcije i ima veću translacionu pokretljivost kad je adsorbovan tako da entropija raste i proces je blago endoterman.

Hemisorpcija je spor proces u slučaju velikih vrednosti energije aktivacije, ali može biti i brz ako je energija aktivacije mala. Nasuprot hemisorpciji, fizička adsorpcija je obično brz proces ali i ona može biti spora u slučaju velike poroznosti adsorbenta.

3.2 FAKTORI KOJI UTIČU NA PROCES ADSORPCIJE

Na proces sorpcije iz rastvora na čvrst sorbent utiču sledeći faktori:

- osobine adsorbenta
- osobine adsorbata
- osobine rastvora

- pH vrednost rastvora
- temperatura

Osobine adsorbenta koje utiču na process adsorpcije su: (1) fizičke osobine kao što su oblik, veličina, gustina i poroznost čestica; (2) hemijske osobine (energetski potencijal, polarnost); (3) sadržaj rastvorljivih primesa; (4) sposobnost regeneracije. Efikasan adsorbent mora imati razvijenu površinu tj. veliku specifičnu površinu. Specifična površina je veća ukoliko su čestice manjih dimenzija i njihova poroznost veća. Pored velike poroznosti bitan je i raspored veličina pora koji određuje selektivnost adsorpcije različitih veličina molekula. Velika specifična površina ne znači obavezno i veliki adsorpcioni kapacitet jer molekuli mogu biti većih dimenzija od dimenzija samih pora što onemogućava njihov ulazak u pore. Adsorbent se takođe mora odlikovati i sposobnošću vezivanja adsorbata kada je njegova koncentracija mala tj. imati veliku aktivnost, biti postojan i na visokim temperaturama i da pri desorpciji lako otpušta adsorbovane vrste.

Osobine adsorbata kao što su struktura, oblik, veličina, polarnost, disocijacija molekula utiču na kapacitet i brzinu adsorpcije.

Veličina molekula/jona je veoma značajna za adsorpciju na poroznom adsorbentu. Kao što je prethodno rečeno veći molekuli/joni se slabije adsorbuju nego manji zbog nemogućnosti ulaska u pore. Uticaj polarnosti se zasniva da polarni adsorbat daje prednost polarnijoj fazi, dok disocijacija može dovesti do promena fizičkih i hemijskih osobina jedinjenja, a samim tim i uticati na proces adsorpcije.

pH vrednost rastvora utiče na stepen disocijacije adsorbata, a time i na adsorpciju. Pored toga i sami vodonični i hidroksilni joni se lako adsorbuju pa samim tim i adsorpcija zavisi od pH vrednosti.

Prilikom adsorpcije dolazi do promene entalpije i ona je obično istog reda veličine kao i kod kondenzacije ili kristalizacije. Stoga, iako se stepen adsorpcije menja sa promenom temperature, male promene temperature ne utiču značajnije na adsorpciju. Zavisnost brzine adsorpcije od temperature izražava se preko energije aktivacije, pri čemu je brzina adsorpcije povezana sa energijom aktivacije preko Arrhenius-ove jednačine.

U zavisnosti od vrste adsorbata, adsorpcija iz rastvora može se podeliti na adsorpciju neutralnih molekula (neelektrolita) i adsorpciju jona (elektrolita).

U slučaju adsorpcije iz rastvora neelektrolita mogu se adsorbovati i rastvarač i rastvorena supstanca. Količina rastvorene supstance koja se adsorbuje povećava se sa porastom njene molekulske mase, dok u slučaju kada je adsorbent visokodispergovan i porozan dolazi do smanjenja količine usled sternih efekata.

Kod adsorpcije elektrolita jedna jonska vrsta se obično bolje vezuje za površinu adsorbenta od ostalih vrsta i dolazi do selektivne jonske adsorpcije. Selektivnost je posledica prirode čvrste površine adsorbenta, razlikama u naelektrisanju i radijusu jona. Polivalentni joni se uvek bolje adsorbuju u odnosu na monovalentne, dok kod jona istog naelektrisanja bolje se adsorbuju oni sa većim radijusom usled slabije solvatacije. Solvatacija ili hidratacija, ako je u pitanju vodeni rastvor, utiče na slabljenje elektrostatičkih privlačnih sila. Adsorpcija jona će biti bolja ukoliko površina adsorbenta ima suprotno naelektrisanje ili ukoliko joni grade na površini adsorbenta teško rastvorna jedinjenja.

Adsorpcija iz rastvora elektrolita na površinu adsorbenta se odvija na osnovu nespecifičnih elektrostatičkih interakcija, specifičnih interakcija i hemisorpcije. Kada se na površini adsorbenta adsorbuje jedna vrsta jona (samo katjoni ili samo anjoni) tada površina postaje naelektrisana. Pod uticajem nespecifičnih elektrostatičkih privlačnih sila dolazi do akumuliranja jona suprotnog naelektrisanja u blizini naelektrisanje površine i pojave dvojnog električnog sloja. U slučaju delovanja elektrostatičkih sila u dvojnog sloju, joni iz rastvora se mogu približiti površini adsorbenta koliko dozvoljavaju njihovi solvatni (hidratni) slojevi. U dvojnog sloju dolazi do formiranja naelektrisanja u dva paralelna sloja, prvi sloj predstavlja površinu adsorbenta i drugi sloj u rastvoru gde su centri solvatisanih (hidratisanih) jona. Rastojanje ovih paralelnih slojeva odgovara rastojanju polovine prečnika solvatisanog (hidratisanog) jona. Ravan povučena kroz centre ovih jona predstavlja spoljnu Helmholtz-ovu ravan, a oblast između površine adsorbenta i spoljne Helmholtz-ove ravni je kompaktni deo dvojnog sloja ili Helmholtz-ov sloj. Pored jona koji čine Helmholtz-ovu ravan nalaze se i drugi joni pored ravni koji povećavanjem rastojanja od ravni su sve manje uređeni i oni čine difuzni deo dvojnog sloja. Teoriju difuznog dela dvojnog sloja dali su Gouy i Chapman, dok se Stern-ova dopuna teorije o dvojnog sloju odnosi na prvi sloj naelektrisanja uz površinu adsorbenta u rastvoru koji treba shvatiti kao kompaktni sloj [153].

Na osnovu Gouy-Chapman-Stern-ove teorije pokazalo se da debljina difuznog sloja zavisi neposredno od jonske jačine rastvora. Razblaženi rastvori elektrolita imaju debljinu difuznog dela dvojnog sloja više desetina nanometara, dok kod rastvora koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, debljina difuznog dela dvojnog sloja približava se debljini kompaktnog dela dvojnog sloja, koja iznosi oko $0,5 \text{ nm}$. Pri velikim vrednostima jonske jačine rastvora može se približno uzeti, da se ceo dvojni sloj može prikazati kao kompaktni deo dvojnog sloja ili Helmholtz-ov sloj.

Razlika potencijala kroz između spoljne Helmholtz-ove ravni i unutrašnjosti rastvora predstavlja elektrokinetički potencijal, odnosno ζ -potencijal date granične površine.

Jedna od važnih karakteristika sistema čvrst adsorbent-vodeni rastvor je izoelektrična tačka pH_{iep} (*isoelectric point*) i ona predstavlja pH vrednost rastvora pri kojoj je elektrokinetički potencijal celokupnog koloidnog sistema jednak nuli, što znači da su koloidne čestice elektroneutralne i ne kreću se u električnom polju. Eksperimentalno se može odrediti instrumentalnim merenjem ζ potencijala [153].

Pored izoelektrične tačke, važna karakteristika adsorbenta koji poseduje amfoterne površinske grupe Me-OH (Me-jon metala) je i tačka nultog naelektrisanja pH_{pzc} (*point of zero charge*) i ona se definiše kao pH vrednost vodenog rastvora elektrolita pri kojoj je gustina površinskog naelektrisanja čvrste faze σ_0 jednaka nuli. Kada je pH vrednost vodenog rastvora jednaka pH_{pzc} tada je broj suprotno naelektrisanih centara na površini adsorbenta približan, te je ukupno neto naelektrisanje jednako nuli. U slučaju kad je pH vrednost rastvora vodenog elektrolita niža od pH_{pzc} površina čvrste faze je pozitivno naelektrisana zbog adsorpcije H^+ jona, a kad je pH vrednost viša površina je negativno naelektrisana usled adsorpcije OH^- jona iz rastvora ili disocijacije površinskih hidrosilnih grupa. Tačka nultog naelektrisanja može se odrediti potenciometrijskom titracijom adsorbenta u nekom indiferentnom elektrolitu i uzima se ona pH vrednost na kojoj se ukrštaju dobijene titracijske krive sa nekoliko različitih koncentracija elektrolita [86].

Tačka nultog naelektrisanja može biti jednaka izoelektričnoj tački ako ne postoji specifična adsorpcija kontra-jona na površini čvrste faze odnosno ako je dvojni sloj nastao usled nespecifičnih Coulomb-ovih elektrostatičkih interakcija.

Specifična adsorpcija katjona smanjuje broj raspoloživih mesta za adsorpciju H^+ jona, tako da u vodenom rastvoru ostaje višak H^+ jona što dovodi do sniženja pH vrednosti, a time i pH_{pzc} . Nasuprot tome, specifičnom adsorpcijom katjona se izoelektrična tačka pomera ka višim pH vrednostima, jer je potrebno dodati OH^- jone kako bi se vezali za specifično adsorbovane katjone kako bi čestice opet u celini bile elektroneutralne.

Specifična adsorpcija anjona smanjuje broj raspoloživih mesta za adsorpciju OH^- jona, tako da u vodenom rastvoru ostaje višak OH^- jona što dovodi do povećanja pH vrednosti, a time i pH_{pzc} . Nasuprot tome, specifičnom adsorpcijom anjona se izoelektrična tačka pomera ka nižim pH vrednostima, jer je potrebno dodati H^+ jone kako bi se vezali za specifično adsorbovane anjone kako bi čestice opet u celini bile elektroneutralne.

3.3. KINETIKA ADSORPCIJE

Adsorpcija kao ravnotežan proces može imati različita vremena uspostavljanja ravnoteže između adsorbenta i rastvora adsorbata. Vreme kontakta potrebno za uspostavljanje ravnoteže zavisi od brzine adsorpcionog procesa i maksimalnog kapaciteta adsorbenta.

Brzinu adsorpcije kontrolišu sledeće faze:

- difuzija adsorbata iz zapremine rastvora prema površini adsorbenta
- difuzija adsorbata kroz granični sloj koji se nalazi uz površinu adsorbenta
- interakcija adsorbata sa aktivnim mestima na površini adsorbenta (hemisorpcija ili fizesorpcija)

U slučaju poroznih čvrstih adsorbenata nakon prolaska kroz granični sloj, adsorbat difunduje kroz tečnost koja se nalazi u porama (unutarčestična difuzija) i adsorbuje se na aktivna mesta na unutrašnjoj površini adsorbenta. Svaki od ovih stupnjeva ili njihova kombinacija može kontrolisati ukupnu brzinu procesa adsorpcije.

Na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka adsorpcionih kapaciteta pri različitim vremenima kontakta adsorbata i adsorbenta mogu se odrediti parametri različitih kinetičkih modela i na osnovu njih odrediti koji je model najbolji za opisivanje kinetike adsorpcije.

Kinetički model pseudo-prvog reda može da se prikaže jednačinom:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Izrazima od 5 do 8 prikazano je više vrsta jednačina kinetičkog modela prvog reda:

Annadurai i Krishnan-ova jednačina

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e t} \quad (6)$$

Natarajan i Khalaf-ova jednačina

$$\log \frac{c_i}{c_t} = \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

Lagergren-ova jednačina

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$

Bhattachara i Venkobachar-ova jednačina

$$\log \left[1 - \frac{c_i - c_t}{c_i - c_e} \right] = \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

gde su: k_1 (min^{-1}) – konstanta brzine prvog reda za adsorpcioni proces, q_e (mg/g) – ravnotežna količina adsorbata adsorbovana na adsorbentu, q_t (mg/g) – količina adsorbata adsorbovana u vremenu t , c_i (mg/dm^3) – početna koncentracija adsorbata u rastvoru, c_t (mg/dm^3) – koncentracija adsorbata u rastvoru u vremenu t , c_e (mg/dm^3) – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru. Na osnovu eksperimentalnih podataka i korišćenjem gore prikazanih jednačina može da se odredi konstanta brzine prvog reda za adsorpcioni proces k_1 i ravnotežna količina adsorbata adsorbovana na adsorbentu.

Kod mnogih adsorpcionih procesa teško je precizno odrediti vrednost q_e jer proces hemisorpcije može sporo da se odigrava tako da i posle dužeg vremena adsorbovana količina bude manja od ravnotežne adsorbovane količine. Lagergren-ov model pseudo-prvog reda koji se primenjuje u mnogobrojnim istraživanjima adsorpcionih procesa pogodan je u početnih 20-30 minuta interakcije dok ne odgovara za celokupno vreme kontakta.

U slučajevima kada se adsorpcioni procesi odigravaju po znatno složenijim mehanizmima od onog koji predviđa kinetika prvog reda koriste se i drugi modeli kao što su kinetički model pseudo-drugog reda, Elovich kinetički mode i unutarčestični kinetički model.

Kinetički model pseudo-drugog reda može da se prikaže jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

gde q_e i q_t imaju isto značenje kao i u modelu prvog reda, a k_2 (g/(mg min)) predstavlja konstantu brzine pseudo-drugog reda. Razdvajanjem promenljivih i integraljenjem za granične uslove $t = 0$ do $t = t$, $q_t = 0$ do $q_t = q_t$ dobija se integralni oblik jednačine:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (11)$$

ili preuređenjem:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

daljim preuređivanjem dobija se linearni oblik jednačine pseudo-drugog reda:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (13)$$

Zavisnost t/q_t je pravolinijska i iz nagiba i odsečka na ordinati mogu se odrediti q_e i k_2 . Konstanta k_2 zavisi od uslova pod kojima se adsorpcioni proces odvija (pH rastvora, početna koncentracija adsorbata, temperatura i dr.). Povećavanjem početne koncentracije adsorbata potrebno je duže vreme za uspostavljanje ravnoteže i vrednost konstante opada.

Početna brzina adsorpcije, h (mg/(g min)), kada $t \rightarrow 0$ prema modelu pseudo-drugog reda definisana izrazom:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (14)$$

Elovich-ev kinetički model predstavljen je sledećom jednačinom:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (15)$$

gde je q_t (mg/g) – količina adsorbata adsorbovana u vremenu t , α (mg/g min) je konstanta početne brzine adsorpcije, β (g/mg) je adsorpciona konstanta koja se odnosi na stepen pokrivenosti površine adsorbenta i energiju aktivacije Elovich-ovog modela.

Model unutarčestične difuzije prikazuje se jednačinom:

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (16)$$

gde se parametar I odnosi na debljinu graničnog sloja uz površinu adsorbenta, a k_d (mg/(g min^{1/2})) predstavlja konstantu brzine unutarčestičnog difuzionog modela. Ako se dobije prava linija zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ to znači da je unutarčestična difuzija deo adsorpcionog procesa. Iz nagiba pravolinijske zavisnosti može se odrediti vrednost konstante k_d , dok na osnovu položaja pravolinijske zavisnosti u odnosu na koordinantni početak može se predvideti uticaj graničnog sloja na brzinu adsorpcionog procesa. Kada prava prolazi kroz koordinantni početak tada unutarčestična difuzija određuje ukupnu brzinu adsorpcije, a u slučaju kada prava ne prolazi kroz koordinantni početak tada zajedno sa unutarčestičnom difuzijom neki drugi stupanj određuje ukupnu brzinu adsorpcije.

3.4. MODELI ADSORPCIONIH IZOTERMI

Zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbentu, q_e i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru, c_e pri konstantnoj temperaturi predstavlja adsorpcionu izotermu.

$$q_e = f(c_e) \quad (17)$$

Najčešće korišćeni modeli za opisivanje adsorpcionih procesa su Langmuir-ov i Freundlich-ov model adsorpcione izoterme. U skoro svim istraživanjima u kojima je ispitivana adsorpcija fosfata rezultati su interpretirani korišćenjem ova dva modela.

Langmuir-ov model adsorpcione izoterme se odnosi na monomolekulsku adsorpciju gasova na čvrstim površinama, pri čemu se molekuli gasa adsorbuju na uniformna mesta na čvrstoj površini ne stupajući u međusobnu interakciju.

Kod modifikovanog Langmuir-ovog modela adsorpcione izoterme za adsorpciju rastvorene supstance na čvrst adsorbent usvaja se pretpostavka da se na površini adsorbenta nalazi ograničen broj aktivnih mesta koja su energetski identična, i da svako može da veže po jednu česticu adsorbata. Prema Langmuir-ovom modelu računaju se samo interakcije između adsorbata i adsorbenta, zanemaruju se interakcije između čestica adsorbata i adsorpcija se završava formiranjem monosloja adsorbata.

Modifikovan Langmuir-ov model adsorpcione izoterme prikazan je sledećom jednačinom:

$$q_m = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (18)$$

gde su: q_e (mg/g) – ravnotežna količina adsorbata adsorbovana na adsorbentu, c_e (mg/dm³) – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, q_m (mg/g) – monoslojni adsorpcioni kapacitet adsorbenta i K_L (dm³/mg) – Langmuir-ova konstanta koja se odnosi na afinitet aktivnih mesta prema adsorbatu i predstavlja direktnu meru intenziteta adsorpcionog procesa.

Preuređivanjem izraza 17 može se dobiti linearan oblik:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (19)$$

U slučaju da model odgovara određenom adsorpcionom procesu, zavisnost c_e/q_e od c_e je prava linija iz čijeg nagiba i odsečka na ordinati se mogu odrediti maksimalni adsorpcioni kapacitet q_m i Langmuir-ova konstanta K_L . Kod monoslojne adsorpcije zavisnost c_e/q_e od c_e odstupa od linearnosti ukoliko između adsorbenta i adsorbata postoje specifične interakcije.

Ravnotežni parametar (separacioni faktor) R_L je bezdimenzionalna veličina definisana izrazom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_i} \quad (20)$$

gde je c_i (mg/dm³) početna koncentracija adsorbata u rastvoru.

Ravnotežni parametar R_L ukazuje na prirodu adsorpcije: ireverzibilna ako je $R_L = 0$, favorizovana ako je $0 < R_L < 1$, linearna za $R_L = 1$ ili nefavorizovana kada je $R_L > 1$.

Proces adsorpcije kada površina adsorbenta nije energetski homogena i kada energija adsorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom, može se opisati modelom Freundlich-ove adsorpcione izoterme, čiji su nelinerani i linearni oblik dati sledećim izrazima:

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (21)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (22)$$

gde q_e i c_e imaju isto značenje kao u Langmuir-ovoj jednačini, dok se Freundlich-ova empirijska konstanta K_f ((mg/g)(dm³/mg)^{1/n}) i bezdimenzioni faktor heterogenosti n odnose na adsorpcioni kapacitet i intenzitet adsorpcionog procesa, redom. Grafičkim prikazom zavisnosti $\ln q_e$ od $\ln c_e$, dobija se prava linija, iz čijeg nagiba i odsečka na ordinati mogu da se odrede konstante $1/n$ i K_f .

Konstanta K_f je približni pokazatelj adsorpcionog kapaciteta, njena velika vrednost ukazuje na veliki adsorpcioni kapacitet odnosno afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Bezdimenziona konstanta n ukazuje na energetsku heterogenost površine adsorbenta i predviđa oblik adsorpcione izoterme.

Vrednosti $1/n$ u intervalu $0 < (1/n) < 1$ su karakteristične za sisteme kod kojih sa porastom koncentracije adsorbata opada slobodna energija adsorpcije. Oblik adsorpcione izoterme je konkavan.

Vrednosti $1/n > 1$ karakteristične su za sisteme kod kojih sa porastom koncentracije adsorbata raste slobodna energija za dalju adsorpciju, i adsorpciona izoterma je konveksna.

Freundlich-ov model za razliku od Langmuir-ovog modela ne predviđa postojanje zasićenja adsorbenta, tako da je primenljiv na sisteme kod kojih postoje lateralne interakcije

između čestica adsorbata i uspešno opisuje procese adsorpcije sa više slojeva adsorbata na površini čvrstih adsorbata.

Pored Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela koriste se i drugi modeli za opisivanje adsorpcionih izoterma i jedan od njih je Sips-ov model koji se opisuje sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_s K_s c_e^{m_s}}{1 + K_s c_e^{m_s}} \quad (23)$$

gde su: q_e (mg/g) – ravnotežna količina adsorbata adsorbovana na adsorbentu, c_e (mg/dm³) – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, q_s (mg/g) – maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorbenta, K_s ((dm³/mg) ^{m_s}) – Sips-ova ravnotežna konstanta i m_s – eksponencijalna konstanta Sips-ov-ovog modela.

Sips-ov model predstavlja kombinaciju Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela i predviđa ponašanje kod heterogene površine adsorbenta i izbegava ograničavajući faktor povećanja koncentracije adsorbata vezano za Freundlich-ov model izoterme. Pri malim koncentracijama adsorbata on prati Freundlich-ov model izoterme, dok kod velikih koncentracija predviđa monoslojni adsorpcioni model karakterističan za Langmuir-ovu izotermu [154].

3.5. ADSORPCIJA U KOLONI I MODELI ADSORPCIJE

Adsorpcija se može izvoditi u statičkim i dinamičkim uslovima [155].

Kod dinamičkih uslova adsorpcija se izvodi kontinualno u kolonama za adsorpciju. Eksperimentalno se određuje tačka proboja kolone, kritična dužina kolone i kritično kontaktno vreme.

Efikasnost i performanse adsorpcije u kolonama se uglavnom proučavaju iz probojnih krivi dobijenih pri različitim uslovima rada kolone. Probajne krive se najčešće prikazuju kao normalizovana koncentracija (c_t/c_o) u funkciji vremena t proticanja efluenta ili zapremine efluenta V_{eff} koja je prošla kroz kolonu za date eksperimentalne uslove rada kolone. Svaka probajna kriva odgovara eksperimentalnim uslovima rada za datu kolonu, kao što su protok rastvora adsorbata kroz kolonu, pH rastvora, početne koncentracije rastvora adsorbata i mase adsorbenta u koloni.

Kada ulazni rastvor počinje da protiče kroz kolonu, zona transfera mase menja se od 0 (adsorbent bez rastvorenih materija) do 100% (totalno zasićenje adsorbenta). Vreme zasićenja (saturacije) nastaje kada koncentracija adsorbata u rastvoru na izlazu iz kolone dostigne vrednost 95% početne koncentracije [156, 157].

Zapremina efluenta koja protekne kroz kolonu do trenutka zasićenja, V_{eff} (dm^3) se određuje iz izraza:

$$V_{eff} = Q \cdot t_{total} \quad (24)$$

gde su: Q – zapreminski protok (dm^3/min) i t_{total} – ukupno vreme proticanja kroz kolonu do njene saturacije.

Ukupna masa adsorbovanih materija q_{total} (mg), može se izračunati koristeći sledeću jednačinu:

$$q_{total} = Q \int_{t=0}^{t=total} c_{ad} dt \quad (25)$$

gde je c_{ad} koncentracija adsorbovanih materija (mg/dm^3).

Maksimalni kapacitet kolone q_e (mg/g) se računa preko sledeće formule:

$$q_e = \frac{q_{total}}{m} \quad (26)$$

gde je m (g) masa suvog adsorbenta korišćenog za ispunu kolone.

Ukupna količina adsorbujućih materija koje su ušle u kolonu m_{total} (mg), izračunava se preko sledeće jednačine:

$$m_{total} = c_o Q t_{total} \quad (27)$$

gde je c_o početna koncentracija rastvora adsorbata (mg/dm^3).

Procenat ukupno uklonjenih Total_{ukl} (%) materija računa se preko sledećeg izraza:

$$\text{Total}_{ukl}(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (28)$$

Postoji dosta matematičkih modela koji su razvijeni za što bolju analizu i opisivanje procesa adsorpcije u kolonama. U ovom radu će biti izdvojena četiri modela za predviđanje dinamičkog ponašanja kolone.

Bohart-Adams model

Bohart-Adams-ov model je dobro poznat u literaturi i zasniva se na teoriji brzine površinske reakcije. Ključna pretpostavka modela jeste „pravougani” korak izoterme,

tj. ravnotežni kapacitet adsorbenta je fiksna q_s (mg/cm³) i ne zavisi od koncentracija vrsta u gasnoj fazi [158].

Model Bohart-Adams-a može se izraziti preko sledeće jednačine:

$$\frac{c_t}{c_o} = \frac{e^{K_{BA}c_o t}}{e^{K_{BA}c_o t} + e^{\frac{K_{BA}W}{F}} - 1} \quad (29)$$

gde su: c_o – koncentracija influenta (mg/dm³), c_t – koncentracija efluenta u vremenu t (mg/dm³), K_{AB} – kinetička konstanta (dm³/(mg min)), F – protok (dm³/min) i W – ukupna masa adsorbovanih materija (mg).

Thomas model

Thomas-ov model je jedan od najčešćih modela kod adsorpcije u kolonama koji se koristi za izračunavanje adsorpcionog kapaciteta adsorbenta i predviđanje probojnih krivih. Teorijski je najpogodniji za proračun adsorpcionog procesa gde su spoljni i unutrašnji otpori difuzije zanemarljivi [159].

Nelinearni oblik jednačine ovog modela prikazan je sledećom formulom:

$$\frac{c_t}{c_o} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th}(q_T m - c_o V_{eff})}{Q}}} \quad (30)$$

gde su: K_{Th} – Thomas-ova konstanta brzine (dm³/(mg min)), q_T – adsorpcioni kapacitet (mg/g), m – masa adsorbenta u ispuni kolone (g), V_{eff} – zapremina adsorbata koja je protekla kroz kolonu (dm³) i Q – protok (dm³/min).

Yoon-Nelson model

Yoon-Nelson-ov model je dosta uprošćen u odnosu na druge modele i ne zahteva podatke o osobinama adsorbata, tipu adsorbenta i fizičkim osobinama ispune kolone [160].

Nelinearna jednačina je data sledećim izrazom:

$$\frac{c_t}{c_o} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(\tau - t)}} \quad (31)$$

gde su: K_{YN} – konstanta brzine (min^{-1}) i τ – vreme potrebno da probojna tačka dostigne 50% koncentracije adsorbata (min).

Yan model

U slučaju Thomas-ovog modela kada je vrednost promenljive V_{eff} nula, vrednost na ordinati nije nula i uvek ima pozitivnu vrednost što se ne slaže sa realnim eksperimentalnim podacima. U ovom slučaju probojna koncentracija je dostignuta ranije što dovodi do toga da je vreme korišćenja kolone kraće i kapacitet kolone neće biti potpuno iskorišćen [161]. Da bi se prevazišao ovaj nedostatak Thomas-ovog modela u predviđanju izlazne koncentracije adsorbata u nultom vremenu, Yan i saradnici su predložili novi model, čija nelinearna forma glasi:

$$\frac{c_t}{c_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q^2 t}{K_Y q_Y m} \right)^{\frac{K_Y c_o}{Q}}} \quad (32)$$

gde su: K_Y – kinetička konstanta brzine Yan-ovog modela ($\text{dm}^6/(\text{mg min})$), q_Y – maksimum adsorpcionog kapaciteta (mg/g) izračunat Yan-ovim modelom, m – masa adsorbenta u ispuni kolone (g) i Q – protok (dm^3/min).

EKSPERIMENTALNI DEO

4. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

4.1. SINTEZA MATERIJALA

4.1.1. SINTEZA MAGNETITA

Za sintezu magnetita korišćena je hidrotermalna metoda sa i bez prisustva polietilen glikola (PEG). U sintezi su korišćene sledeće hemikalije, p.a. kvaliteta:

- gvožđe(II)-sulfat heptahidrat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)
- natrijum-tiosulfat pentahidrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Lach-Ner)
- natrijum-hidroksid, NaOH (Lach-Ner)
- polietilen glikol, PEG molarne mase 400 g/mol (Merck)
- polietilen glikol, PEG molarne mase 20 000 g/mol (Merck)

Sprašena i homogenizovana smeša 160 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 80 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, je prenetu u autoklav (slika 5) zapremine 1000 cm³. Zatim je 2 mol NaOH dodato u 400 ml rastvora PEG/voda u različitim odnosima. Korišćen je PEG molarnih masa 400 i 20 000 g/mol. Sintetisana su četiri uzorka, jedan bez dodatka polimera (MBPEG) i tri pri različitim odnosima PEG/voda: (1) PEG(400)/voda 1:3 (MPEG4001.3), (2) PEG(400)/voda 3:1 (MPEG4003.1) i (3) PEG(20 000)/voda 3:1 (MPEG200003.1). Sve sinteze su izvedene u autoklavu pod istim temperaturnim uslovima od 150°C, uz mešanje u trajanju od 24 h i u atmosferi azota. Dobijeni uzorci prahova su magnetnom separacijom izdvojeni iz tečne faze i isprani nekoliko puta dejonizovanom vodom i potom etanolom da bi se eliminisali ostaci PEG-a. Uzorci su osušeni zamrzavanjem, primenom *Freeze Dryer* sistema u vakuumu (Modulyo Freeze Dryer System Edwards, England).



Slika 5. Autoklav sa programskom jedinicom, Parr Instrument Co.

4.1.2. SINTEZA KOMPOZITA NA BAZI MAGNETITA I KRIOGELA

Sintetisano je ukupno 8 kompozitnih uzoraka ugljenični kriogel/magnetit. U sintezi je korišćen oksidisani i neoksidisani ugljenični kriogel. Pored praha sintetisanog ugljeničnog kriogela, korišćene su sledeće hemikalije:

- gvožđe(III)-hlorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)
- gvožđe(II)-hlorid tetrahidrat, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)
- sumporna kiselina, H_2SO_4 (Zorka, Srbija)
- hlorovodonična kiselina, HCl (Merck)
- azotna kiselina, HNO_3 (Merck)
- amonijak, vodeni rastvor, $\text{NH}_3(\text{aq})$ (Centrohem)

Oksidativni predtretman ugljeničnog kriogela

Za oksidaciju ugljeničnog kriogela (KK) korišćena je smeša koncentrovane sumporne i azotne kiseline u odnosu 3:1. U trokraki balon, koji je postavljen u vodeno kupatilo na magnetnoj mešalici i povezan sa Alinovim hladnjakom, nasuto je 400 cm³ pripremljene smeše u koju je nakon zagrevanja na 50 °C dodato 3 g KK. Ceo proces se odvijao u trajanju od 3 h pri konstantnoj temperaturi od 50 °C i u inertnoj atmosferi obezbeđenoj kontinuiranim uvođenjem azota. Nakon završetka procesa oksidacije, smeša je razblažena tako što je ukapavana u 2 dm³ destilovane vode. Oksidisani ugljenični kriogel (KKO) je vakuum filtracijom odvojen od tečne faze i ispran destilovanom vodom, a zatim osušen na 80 °C u sušnici do potpunog uklanjanja vlage.

Sinteza kompozita ugljenični kriogel/magnetit

Za sintezu kompozita KK/Fe₃O₄ korišćena je frakcija ugljeničnog kriogela (0,8-1,25 mm), ranije sintetisanog po proceduri koja je opisana u 2.3.1. [134], dobijena prosejavanjem kroz odgovarajuća sita. Sintetisano je 8 uzoraka od kojih su 4 u odnosu 3:1 ugljenični kriogel : magnetit, a 4 u odnosu 1:1. Dva uzorka su sintetisana sa neoksidisanim ugljeničnim kriogelom (KK), pri čemu je korišćenjem FeCl₃·6H₂O rastvoren u vodi ili rastvoru HCl (pH = 2,25), a preostala dva uzorka sa oksidisanim ugljeničnim kriogelom (KKO) i sa FeCl₃·6H₂O takođe rastvorenim u vodi ili rastvoru HCl. Radi jednostavnijeg sagledavanja sinteze uslovi su sistematizovani u Tabeli 3.

Tabela 3. Uslovi sinteze kompozita za količinu od 0,5 g kriogela

Uzorak	Vrsta KK	Odnos kriogel: Fe ₃ O ₄	Masa (g) FeCl ₃ · 6H ₂ O	Masa (g) FeCl ₂ · 4H ₂ O	Rastvaranje soli gvožđa
KKM1:1	neoksidisan	1:1	1,168	0,430	voda
KKM1:1-HCl					rastvor HCl
KKOM1:1	oksidisan				voda
KKOM1:1-HCl					rastvor HCl
KKM3:1	neoksidisan	3:1	0,389	0,143	voda
KKM3:1-HCl					rastvor HCl
KKOM3:1	oksidisan				voda
KKOM3:1-HCl					rastvor HCl

U sintezama je korišćena dejonizovana voda iz koje je prethodno uklonjen kiseonik produvanjem azota u trajanju od 20 min. Sve sinteze su urađene po istom postupku. Rastvorena je odgovarajuća masa $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 150 cm^3 deoksigenovane dejonizovane vode ili rastvora HCl ($\text{pH} = 2,25$). U balon, postavljen u vodeno kupatilo na magnetnoj mešalici, dodato je 0,5 g KK ili KKO i kroz suspenziju je produvan azot u periodu od 15 min. Nakon toga je dodata odgovarajuća masa $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ prethodno rastvorena u 50 cm^3 deoksigenovane dejonizovane vode. Smeša je produvavana azotom narednih 20 – 30 min. i zatim zagrejana do $60 \text{ }^\circ\text{C}$. U zagrejanu suspenziju je lagano dodavan amonijačni rastvor radi podešavanja pH vrednosti iznad 10. Nakon 2h zagrevanja uz mešanje na datoj temperaturi, dobijeni kompoziti su izdvojeni iz suspenzije vakuum filtracijom uz ispiranje prvo dejonizovanom vodom, a zatim i alkoholom, nakon čega su osušeni pod vakuumom na oko $80 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase.

4.1.3. MODIFIKACIJA TUFA OBLAGANJEM MAGNETITOM

Materijal korišćen u procesu modifikacije je nabavljen od kompanije Nemetali ltd, Češinovo, Kočani region, Severna Makedonija.

Materijal je prethodno usitnjen od strane proizvođača na granulaciju od 0,6 – 1,9 mm. Sastav uzorka tufa je dat u tabeli 4.

Tabela 4. Sastav tufa

komponenta	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O
mas. %	94,51	3,04	0,42	0,25	0,07	0,13	0,06	0,25

Pored tufa za modifikaciju su korišćene i sledeće hemikalije:

- gvožđe(III)-hlorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)
- gvožđe(II)-hlorid tetrahidrat, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)
- hlorovodonična kiselina, HCl (Merck)
- amonijak, vodeni rastvor, $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (Centrohem)

U autoklav je preneto 35 g tufa. Napravljeni su 1 M rastvor $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 2 M rastvor $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa prethodno degaziranim 2 M rastvorom HCl produvanjem azota u periodu od 30 min. 100 cm^3 1 M rastvora $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 25 cm^3 2 M rastvora

FeCl₂·4H₂O je preneto u posudu autoklava sa tufom. Smeša je zatim zagrevana do 70 °C uz konstantno mehaničko mešanje i protok azota radi održavanja inertne atmosfere. Nakon dostizanja zadate temperature u smešu je dozirano, kap po kap, 210 cm³ 25%-tnog rastvora NH₄OH i sistem je održavan 1 h na konstantnoj temperaturi od 70 °C uz konstantno mešanje. Nakon prirodnog hlađenja, dobijeni magnetitom modifikovani tuf (MMT) je filtriran, ispran nekoliko puta dejonizovanom vodom, a zatim osušen u sušnici na oko 80 °C do konstantne mase.

4.2. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH MATERIJALA

4.2.1. MORFOLOGIJA ČESTICA

Morfologija prahova magnetita i kompozitnih materijala je posmatrana na visokorezolucionom skenirajućem elektronskom mikroskopu TESCAN Mira3 XMU na 20kV. Uzorci su pre analize prevučeni tankim slojem metala – zlato/paladijum (85/15) (tzv. naparavanje) da bi se obezbedila provodljivost uzoraka.

4.2.2. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA

Fazni sastav uzoraka prahova magnetita određen je na difraktometru za prah Rigaku SmartLab diffractometer, na radnim uslovima 40 V/30 mA. Uzorci su ispitivani u opsegu 10° - 90° 2θ sa korakom 0,02°. Fazni sastav kompozitnih uzoraka određen je na difraktometru za prah ITAL STRUCTURES APD 2000 pod sledećim eksperimentalnim uslovima: upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine Cu Kα = 1,54178 Å i grafitni monohromator. Radni napon na cevi je bio U = 40 kV, jačina struje I = 30 mA. Uzorci su ispitivani u opsegu 5 – 60° 2θ sa korakom 0,02°. Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma i vrednosti rastojanja d (Å), upoređivanjem sa literaturnim podacima identifikovane su prisutne kristalne faze. Veličina kristalita magnetita je izračunata primenom Scherrer-ove jednačine:

$$l = \frac{0,089 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (33)$$

gde su:

l - veličina kristalita (nm)

λ - talasna dužina (nm)

θ - ugao difrakcije

b - širina najintenzivnije difrakcione linije magnetita na polovini visine (radijan)

4.2.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)

Infracrvena spektroskopska analiza izvedena je korišćenjem FT-IR spektrometra MB Bomem 100 Hartmann & Braun u oblasti talasnih brojeva od 4000 – 400 cm^{-1} . Priprema uzoraka je izvršena KBr metodom, pri odnosu uzorak/KBr = 1:350 (magnetit).

Kompozitni uzorci su analizirani na uređaju Thermo Scientific Nicolet iS 10, u totalnoj refleksiji u opsegu od 400 – 4000 cm^{-1} .

4.2.4. MAGNETIZACIJA

Magnetizacija uzoraka magnetita u zavisnosti od jačine magnetnog polja merena je superprovodnim kvantnim interferometrom SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) MPMS XL-5 proizvođača Quantum Design. Uređaj je namenjen preciznim istraživanjima magnetizma u opsegu temperatura od 2 K do 400 K i magnetnom polju do 50 kOe. Područje merenja magnetnog dipolnog momenta iznosi ± 2 emu ($\pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^2$), a osetljivost instrumenta je 10^{-8} emu (10^{-11} Am^2).

4.2.5. ENERGETSKI DISPERZIVNA RENDGENSKA SPEKTROSKOPIJA

Sadržaj gvožđa u uzorku tufa modifikovanom magnetitom je ispitan energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom, na instrumentu Oxford Inca 3.2, spregnutim sa skenirajućim elektronskim mikroskopom JEOL tip JSM 5800.

4.2.6. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA I TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (DTA-TGA)

Termička svojstva kompozitnih uzoraka ispitana su diferencijalno-termijskom i termo-gravimetrijskom analizom (DTA i TGA) na uređaju SDT Q-600 DSC-TGA (TA Instruments), pri brzini zagrevanja 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i količinom uzorka manjom od 10 mg. Analize su rađene u atmosferi vazduha, sa protokom 100 cm^3/min .

4.2.7. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE

Specifična površina uzoraka (S_{BET}), zapremina pora i raspodela veličina pora uzoraka određeni su na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota, na uređaju Micromeritics ASAP 2020. Uzorci su degazirani u vakuumu, na temperaturi od $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ u toku 10 časova, zatim je na oslobođenu površinu adsorbovan azot čistoće 99,9 %. Specifična površina uzoraka je izračunata po BET (Brunauer, Emmett and Teller) metodi iz linearnog dela adsorpcione izoterme azota [162]. Ukupna zapremina pora određena je pri $p/p_0 = 0,998$, zapremina mezopora na osnovu desorpcione izoterme po metodi BJH (Barrett, Joyner, Halenda) [163], dok je zapremina mikropora određena primenom α_s metode [164].

4.2.8. ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA

Tačka nultog naelektrisanja uzoraka magnetita, pH_{tnn} određena je metodom uravnotežavanja posebnih proba [165, 166]. Svaka proba se sastoji u uravnotežavanju određene količine ispitivanog uzorka i poznate zapremine rastvora inertnog elektrolita određene jonske jačine i pH vrednosti.

Masa od 0,02 g magnetita je dodavana u 20 cm^3 rastvora KNO_3 , koncentracije 0,01 M i 0,001 M, čije su početne pH vrednosti (pH_i) bile podešene u opsegu 2,8-12 dodatkom 0,1 M KOH ili 0,1 M HNO_3 . Rastvori su mehanički mešani 24 časa i nakon toga filtrirani i izmerene su konačne pH vrednosti filtrata (pH_f).

Tačka nultog naelektrisanja je određena na osnovu dijagrama zavisnosti konačne (pH_f) od početne (pH_i) vrednosti, kao pH vrednost platoa, odnosno pH vrednost prevoja na ovoj zavisnosti.

4.2.9. ODREĐIVANJE IZOELEKTRIČNE TAČKE

Izoelektrična tačka (pH_{iet}) materijala odgovara pH vrednosti na kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli. Izoelektrična tačka uzoraka magnetita kao i uzoraka na bazi magnetita određena je iz elektrokinetičkih podataka (zeta (ζ)-potencijal vs pH) pomoću uređaja Zetasizer Nano opremljenog 633 nm He-Ni laserom (Malvern, UK). Zeta potencijal je izračunat pomoću softvera (Henry-eva jednačina sa

Smoluchowski aproksimacijom) na osnovu elektroforetske pokretljivosti čestica izmerene preko laserke dopler brzinometrije. Merenja su izvedena u širokom opsegu pH vrednosti na uzorcima uravnoteženim 24 h u rastvoru 0,01 M KNO₃ pri odnosu čvrsto/tečno 1mg/cm³.

4.3. ADSORPCIJA FOSFATA

Rastvor fosfata je pripremljen rastvaranjem kalijum-dihidrogenfosfata KH₂PO₄ (Kemika, Hrvatska, čistoće p.a.) u dejonizovanoj vodi. Od početnog rastvora koncentracije 1000 mg/dm³ napravljene su serije radnih rastvora različitih koncentracija. pH vrednosti rastvora su podešavane rastvorima HNO₃ ili KOH, koncentracija 0,1 mol/dm³. pH vrednost podešenih rastvora je merena pH-metrom (WTW, Nemačka). Eksperimenti adsorpcije su ispitivani u statičkim uslovima za sve materijale i dinamičkim za T i MMT uzorke. Šaržni eksperimenti su izvođeni u polietilenskim sudovima sa uravnotežavanjem u translatorskom šejkeru na temperaturi od 25 ± 0,1 °C.

4.3.1. ADSORPCIJA FOSFATA NA UZORCIMA MAGNETITA

Za određivanje adsorpcionih izoterma pripremljeni su rastvori fosfatnih jona početnih koncentracija 7,67 – 736 mg/dm³ na početnoj pH = 4 ± 0,1 (pH_i). Uravnotežavano je 20 cm³ rastvora sa 0,2 g adsorbenta u vremenu od 24 h, nakon čega su suspenzije filtrirane kroz filter papir. Koncentracije fosfata posle adsorpcije, kao i u početnim rastvorima određene su tehnikom jonske hromatografije na instrumentu Dionex sa konduktometrijskim detektorom, kolona sa supresorom IonPac AS 11 4 mm (10 – 32).

Količina adsorbovanih fosfatnih jona po jedinici mase adsorbenta, q_e (mg/g), izračunata je prema jednačini:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} V \quad (34)$$

gde je: c_i – početna koncentracija rastvora fosfata (mg/dm^3); c_e – ravnotežna koncentracija rastvora fosfata (mg/dm^3); m – masa adsorbenta (g); V – zapremina rastvora fosfata (dm^3).

Kinetika adsorpcije fosfatnih jona na uzorcima magnetita ispitivana je u vodenom rastvoru fosfata, početne koncentracije $c_i = 460 \text{ mg/dm}^3$, na $\text{pH}_i = 4 \pm 0,1$. Odnos adsorbent/rastvor bio je 10 g/dm^3 . Određivane su koncentracije fosfata u rastvoru nakon 10, 20, 30, 60, 150, 300, 600 i 1440 min trajanja adsorpcije (tehnikom jonske hromatografije na instrumentu Dionex).

Adorbovane količine fosfata po jedinici mase adsorbenta u različitim vremenskim intervalima, q_t (mg/g), izračunate su po sledećoj formuli:

$$q_t = \frac{c_i - c_t}{m} V \quad (35)$$

gde je: c_t – koncentracija fosfata u rastvoru (mg/dm^3) nakon vremena t (min).

Uticaj pH_i rastvora na adsorpciju fosfata ispitivan je pri početnoj koncentraciji rastvora od $c_i = 460 \text{ mg/dm}^3$ u opsegu pH vrednosti 3 – 10. pH_i vrednost rastvora podešena je pre kontakta rastvora i čvrste faze i nakon uravnotežavanja u trajanju od 24 h pri odnosu adsorbent/rastvor od 10 g/dm^3 određena je količina adsorbovanih fosfatnih jona po jedinici mase adsorbenta.

Adsorpciono-desorpcioni eksperimenti su izvedeni da bi se proverila sposobnost uzoraka magnetita za ponovno korišćenje. Adsorpcija je izvođena pod sledećim uslovima: početna koncentracija rastvora fosfata, $c_i = 460 \text{ mg/dm}^3$, pH_i rastvora $4 \pm 0,1$, odnos adsorbent/rastvor 10 g/dm^3 , vreme uravnotežavanja 24 h. Izdvojeni prah adsorbenta je sušen 24 h u sušnici na $55 \text{ }^\circ\text{C}$, a zatim ponovo dispergovan u $0,5 \text{ M}$ rastvoru NaOH, pri odnosu adsorbent/rastvor 4 g/dm^3 . Proces desorpcije je izvođen u šejkeru, u trajanju od 24 h i na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, posle čega je adsorbent ispran, osušen i korišćen u sledećem od ukupno 4 ciklusa.

4.3.2. ADSORPCIJA FOSFATA NA KOMPOZITU UGLJENIČNI KRIOGEL/MAGNETIT

Na kompozitnim uzorcima ugljenični kriogel/magnetit ispitivana je adsorpcija u cilju određivanja adsorpcionih izoterma. Pripremljeni su rastvori fosfata početnih koncentracija $2 - 10 \text{ mg/dm}^3$ i podešeni na $\text{pH}_i = 4 \pm 0,1$. Uravnotežavano je 20 cm^3 rastvora sa $0,02 \text{ g}$ adsorbenta, u vremenu od 24 h , nakon čega su suspenzije filtrirane kroz filter papir. Koncentracije fosfata nakon adsorpcije određivane su UV-VIS spektrofotometrijom, na instrumentu UV-1800 Shimadzu. Količina adsorbovanih fosfatnih jona po jedinici mase adsorbenta izračunata je prema jednačini (34).

4.3.3. ADSORPCIJA FOSFATA NA TUFU I MAGNETITOM MODIFIKOVANOM TUFU

Adsorpcione izoterme su određene uravnotežavanjem $0,2 \text{ g}$ adsorbenta sa 20 cm^3 rastvora fosfata. Početne koncentracije rastvora fosfatnih jona bile su u opsegu od 5 do 100 mg/dm^3 , a početna pH je podešena na $\text{pH} = 4 \pm 0,1$. Nakon 24 h uravnotežavanja suspenzije su profiltrirane kroz filter papir. Koncentracije fosfata posle adsorpcije, kao i u početnim rastvorima određene su tehnikom jonske hromatografije na instrumentu Dionex sa konduktometrijskim detektorom, kolona sa supresorom IonPac AS 14 ($4 \times 250 \text{ mm}$). Količina fosfatnih jona adsorbovanih po jedinici mase adsorbenta izračunate su prema formuli (34).

Ispitana je kinetika adsorpcije na uzorku MMT. Početna koncentracija rastvora PO_4^{3-} jona bila je $c_i = 60 \text{ mg/dm}^3$, i $\text{pH}_i = 4 \pm 0,1$. Odnos adsorbent/rastvor bio je identičan kao kod adsorpcionih eksperimenata, 10 g/dm^3 . Zavisnost adsorpcije fosfata od vremena kontakta ispitivana je na osnovu adsorpcije u različitim vremenskim intervalima, odnosno nakon $10, 20, 30, 60, 150, 300, 600$ i 1440 min . Adsorbovane količine fosfata po jedinici mase adsorbenta u različitim vremenskim intervalima, q_t (mg/g), izračunate su prema jednačini (35).

Uticaj pH_i rastvora na adsorpciju fosfata ispitivan je pri početnoj koncentraciji rastvora od $c_i = 50 \text{ mg/dm}^3$ u opsegu pH_i vrednosti $3 - 10$. pH vrednost rastvora podešena je pre kontakta rastvora i čvrste faze (odnos 10 g/dm^3).

Sposobnost adsorbenta za ponovno korišćenje, tj. adsorpciono-desorpcioni eksperimenti, izvedeni su u dva ciklusa. Za adsorpcione eksperimente korišćen je rastvor fosfata početne koncentracije $c_i = 50 \text{ mg/dm}^3$, na $\text{pH}_i = 4 \pm 0,1$. Desorpcija je ispitivana sa 0,1 M rastvorom NaOH i dejonizovanom vodom. Za sve adsorpciono/desorpcione eksperimente odnos adsorbent/rastvor je bio 10 g/dm^3 i vreme uravnotežavanja 24 h.

Dinamički eksperimenti izvedeni su u vertikalno postavljenoj staklenoj koloni visine 30 cm i unutrašnjeg prečnika od 1,3 cm. Na dno kolone je stavljena staklena vuna i zatim je kolona ispunjena sa 45 g adsorbenta (visina punjenja 16 cm). Ulazni rastvor je uveden u kolonu odozgo, a proticao je kroz kolonu slobodnim padom. Eksperimenti u koloni su izvedeni sa adsorbentima T i MMT na sobnoj temperaturi $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Za adsorbent T ispitan je uticaj promene početne koncentracije od 60 i 120 mg/dm^3 na adsorpciju, pri konstantnom protoku od $4 \text{ cm}^3/\text{min}$. Za adsorbent MMT ispitan je: (1) uticaj promene početne koncentracije (od 60 i 120 mg/dm^3) na adsorpciju, pri konstantnom protoku od $4 \text{ cm}^3/\text{min}$, (2) uticaj povećanja protoka od $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ na $8 \text{ cm}^3/\text{min}$, pri početnoj koncentraciji fosfata od 60 mg/dm^3 i (3) istovremena adsorpcija PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} jona, pri početnoj koncentraciji od 20 mg/dm^3 i protoku od $4 \text{ cm}^3/\text{min}$.

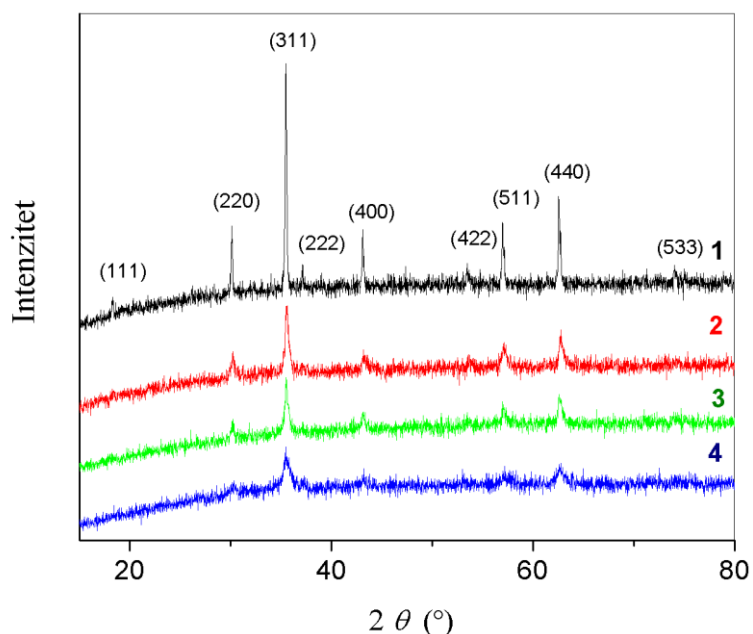
Početna vrednost pH svih rastvora bila je podešena na $4 \pm 0,1$. Uzorci efluenta na izlazu iz kolone sakupljani su u intervalu od 5 minuta i koncentracije fosfata određivane tehnikom jonske hromatografije na instrumentu Dionex, a koncentracije As(V) atomskom apsorpcionom spektrometrijom (AAS) na instrumentu Perkin-Elmer AAnalyst 700.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH UZORAKA MAGNETITA

5.1.1. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA UZORAKA MAGNETITA

Fazni sastav i kristalna struktura sintetisanih prahova magnetita ispitivani su rendgenskom difrakcionom analizom. Na slici 6 su prikazani difraktogrami sintetisanih uzoraka magnetita. Poređenjem intenziteta i pozicija difrakcionih pikova sintetisanih uzoraka sa JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) karticom (19-0629) za kubnu spinel strukturu magnetita (prostorna grupa: $Fd3m$) potvrđeno je da se radi o magnetitu. Nisu otkriveni pikovi bilo koje druge faze (γ - Fe_2O_3 , gvožđe-(oksi)hidroksid i dr.) što ukazuje da se radi o uzorcima čistog magnetita. Najintenzivniji i najoštriji pikovi se uočavaju na difraktogramu uzorka MBPEG, što ukazuje na najveću kristaličnost ovog uzorka. Na slici 6 se može uočiti da sa povećanjem odnosa PEG/voda i molarne mase PEG-a intenzitet i oštrina pikova opada (pikovi postaju širi), što je posledica smanjenja veličine kristalita i smanjenja kristaliničnosti. U tabeli 5 su prikazane veličine kristalita u zavisnosti od vrste sinteze i uočava se postepeno smanjenje dimenzija kristalita magnetita sa povećanjem odnosa PEG/voda i molarne mase PEG-a. Veličina kristalita za uzorak MPEG200003.1 je skoro 6 puta manja u poređenju sa uzorkom MBPEG. Sličan efekat opadanja veličine kristalita sa povećanjem sadržaja PEG-a zabeležen je kod sinteze titan-dioksida [167].



Slika 6. Difraktogrami sintetisanih uzoraka magnetita: (1) MBPEG; (2) MPEG4001.3; (3) MPEG4003.1 i (4) MPEG200003.1.

Tabela 5. Uticaj molarne mase PEG-a i zapreminskog odnosa PEG/voda na veličinu kristalita magnetita

Uzorak	Odnos PEG : H ₂ O	Veličina kristalita, nm
MBPEG	Bez PEG-a (0:4)	47,9
MPEG4001.3	PEG 400 (1:3)	15,8
MPEG4003.1	PEG 400 (3:1)	11,6
MPEG200003.1	PEG 20.000 (3:1)	8,4

5.1.2. IZGLED I MAGNETNE OSOBINE

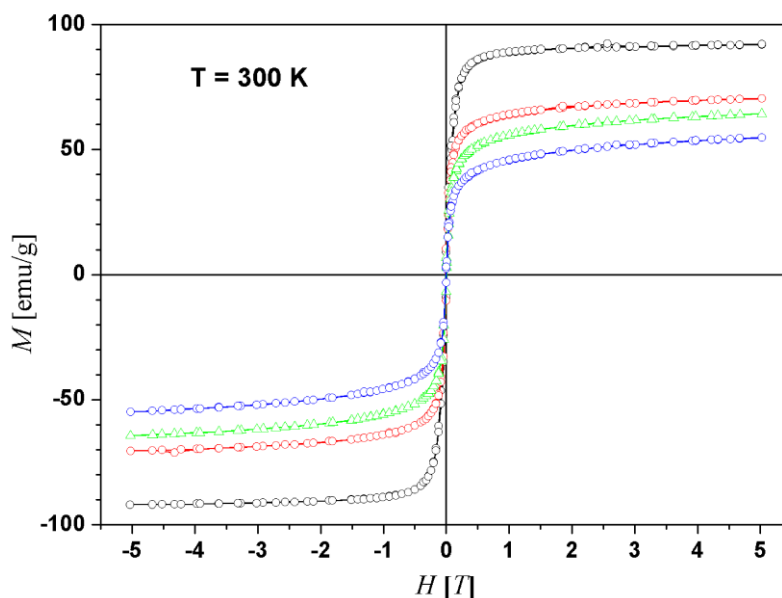
Na slici 7 prikazano je tipično ponašanje uzorka u prisustvu magnetnog polja. Evidentno je privlačenje praha magnetom što ukazuje na njegova dobra magnetna svojstva.



Slika 7. Ponašanje MPEG200003.1 praha u prisustvu magneta.

Ispitivana je zavisnost magnetizacije od jačine magnetnog polja za četiri sintetisana uzorka magnetita na sobnoj temperaturi u opsegu ± 5 T i dobijene histerezijske petlje su prikazane na slici 8.

Vrednosti saturacione magnetizacije M_s na temperaturi 300 K za uzorke prikazane su u tabeli 6. Očigledno je da saturaciona magnetizacija opada sa smanjenjem veličine kristalita što se može pripisati površinskim efektima. Usled površinske neuređenosti, atomi prisutni u tankom sloju na površini čestica mogu se smatrati magnetno neuređenim i njihov doprinos magnetizaciji čestica je zanemarljiv. Broj takvih atoma raste sa povećanjem udela površine u ukupnoj zapremini što ima za posledicu da magnetizacija opada sa smanjenjem veličine čestica/kristalita [168].



Slika 8. Histerezisna petlja na temperaturi 300 K za uzorke magnetita: (○) MBPEG, (◻) MPEG4001.3, (◻) MPEG4003.1 i (◻) MPEG200003.1.

Tabela 6. Vrednosti saturacione magnetizacije za uzorke magnetita

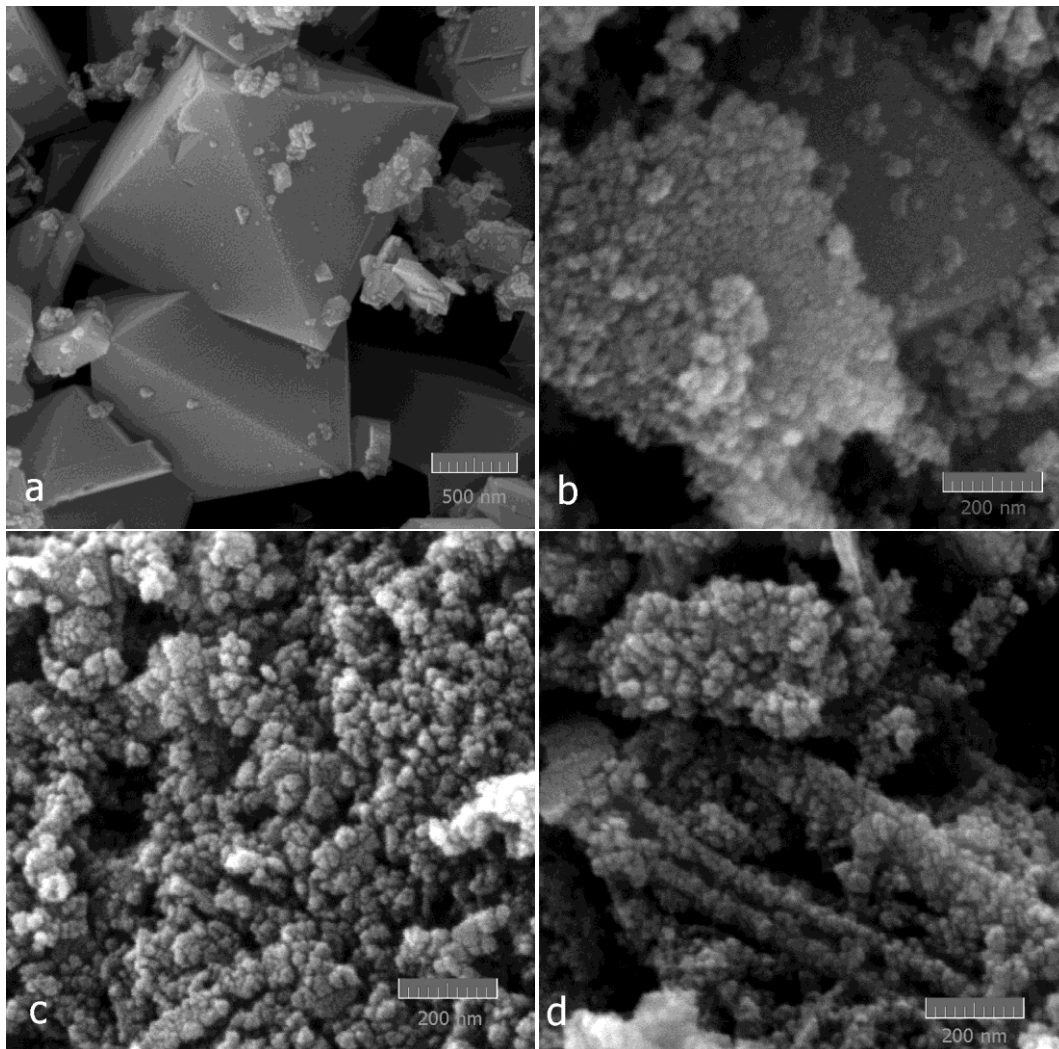
Uzorak	Saturaciona magnetizacija, M_s (emu/g)
MBPEG	92
MPEG4001.3	71
MPEG4003.1	64
MPEG200003.1	55

5.1.3. MORFOLOŠKE OSOBINE MAGNETITA

Na slici 9 prikazane su mikrofografije uzoraka magnetita. Na slikama je uočljiva postepena promena morfoloških karakteristika uzoraka u zavisnosti od uslova sinteze.

Sinteza uzorka bez dodatka PEG-a rezultirala je dobijanjem oktaedarskih čestica veličine preko $2,5 \mu\text{m}$ (slika 9a). Pri odnosu PEG(400)/voda 1:3 (slika 9 b) dolazi do formiranja i sitnih čestica sfernog oblika koje delimično prekrivaju površinu oktaedara, dok odnos PEG(400)/voda 3:1 dovodi do značajne promene u morfologiji: prah je sastavljen od sitnih sfernih čestica prečnika oko 10 nm što ukazuje na formiranje nanočestica magnetita. Zadržavanjem istog odnosa PEG/voda od 3:1, ali promenom

molarne mase PEG-a, odnosno korišćenjem PEG 20.000 koji sadrži duže lance u odnosu na PEG400, nije dovelo do značajnije promene oblika čestica. Primećuje se samo da su čestice još manje i da su mestimično organizovane u izduženu sferulitnu strukturu, oponašajući strukturu polimera.



Slika 9. SEM mikrografije uzoraka magnetita: (a) MBPEG, (b) MPEG4001.3, (c) MPEG4003.1, (d) MPEG200001.3

Morfologija magnetita dobijenog sintezom uz prisustvo PEG-a opisana u literaturi, razlikuje se od rezultata prikazanih u ovoj disertaciji. Međutim, Harraz i saradnici [107] za dobijanje kombinacije „nanožica“ i nanočestica koristili su PEG molarnih masa 4000 i 6000 i nije naveden njihov udeo u prahu, dok He i saradnici [169]

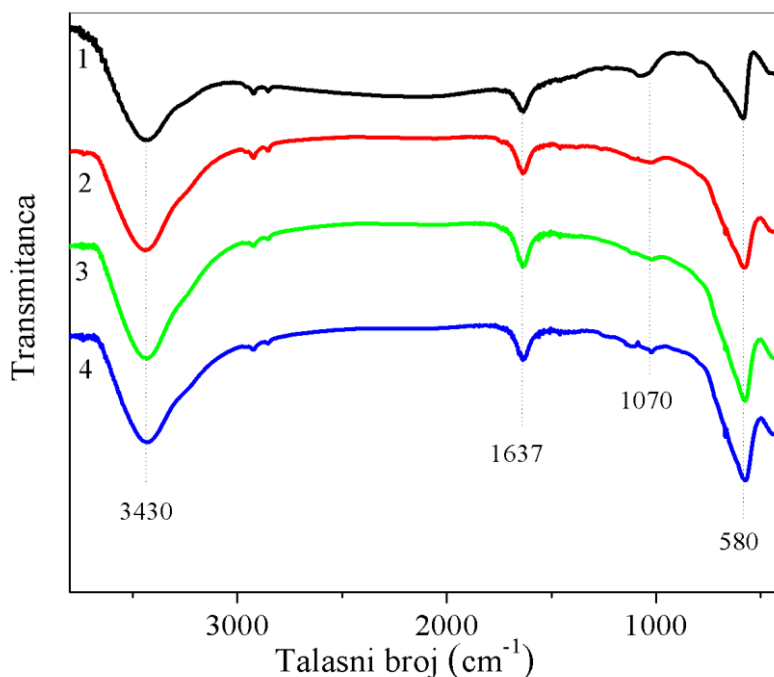
tvrde da formiranje nanožica isključivo zavisi od odnosa PEG/voda i da je najoptimalniji odnos 1:3, ali pri tom nisu prikazani rezultati za druge odnose.

5.1.4. INFRACRVENA ANALIZA UZORAKA MAGNETITA

Površina sintetisanih prahova magnetita analizirana je primenom infacrvene spektroskopije i dobijeni FT-IR spektri prikazani su na slici 10. Za sva četiri uzorka karakteristična su tri osnovna pika:

- traka visokog intenziteta na talasnom broju 580 cm^{-1} koja odgovara vibracijama Fe–O veze magnetita,
- široka traka na talasnom broju 3430 cm^{-1} koja je povezana sa OH istežućim vibracijama koje potiču od fizisorbovane vode na površini materijala,
- traka na 1637 cm^{-1} koja odgovara O–H savijajućim vibracijama molekula vode.

Pored prisutne tri glavne trake može se uočiti i traka slabog intenziteta oko 1070 cm^{-1} koja se može pripisati vibraciji SO_4^{2-} kao posledica korišćenja gvožđe(II)-sulfata u procesu sinteze.



Slika 10. FT-IR spektri sintetisanih uzoraka magnetita: (1) MBPEG; (2) MPEG4001.3; (3) MPEG4003.1 i (4) MPEG200003.1.

Ne primećuju se razlike FT-IR spektra praha kod kog nije korišćen PEG u sintezi i spektara uzoraka gde su korišćene dve vrste PEG-a što ukazuje na odsustvo mogućih zaostalih nečistoća od strane korišćenog polimera.

5.1.5. SPECIFIČNA POVRŠINA UZORAKA MAGNETITA

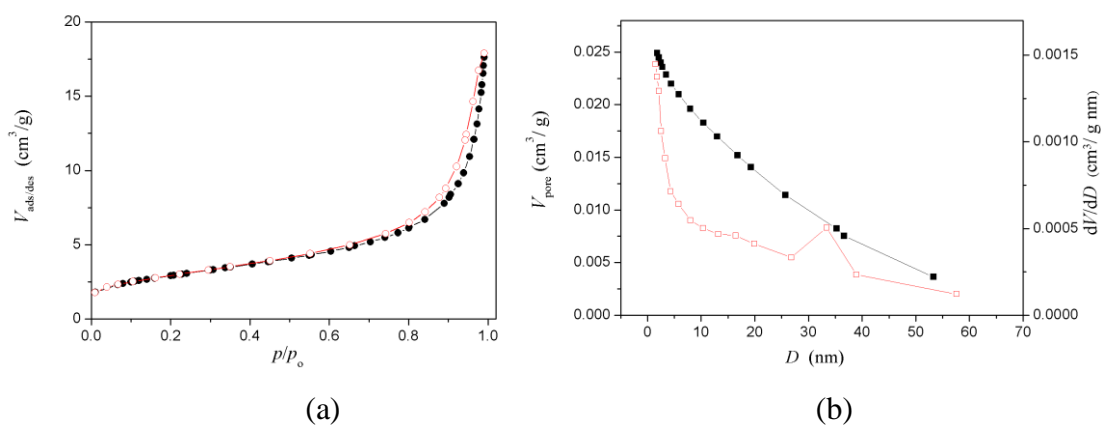
Na slikama 12-15 prikazane su adsorpcione i desorpcione izoterme i raspodele veličina pora uzoraka magnetita, MBPEG, MPEG4001.3, MPEG4003.1 i MPEG200003.1, redom. Na slikama 15 i 16 prikazan je pregledni dijagram adsorpcionih i desorpcionih krivih, kao i raspodele veličina pora navedenih uzoraka.

Adsorpciono-desorpcione izoterme pokazuju histerezisni oblik, ali ne i plato pri visokim vrednostima p/p_0 . Prema klasifikaciji [162, 170] oblik izoterme za sva četiri sintetisana uzorka je tip IV, što ukazuje da sintetisani materijali sadrže i mezopore, koje su odgovorne za histerezisnu petlju tipa H3, koji je karakterističan za uzorke sa širokom raspodelom mezopora, ali i sa prisutnim makroporama, što objašnjava nepostojanje platoa pri visokim vrednostima p/p_0 .

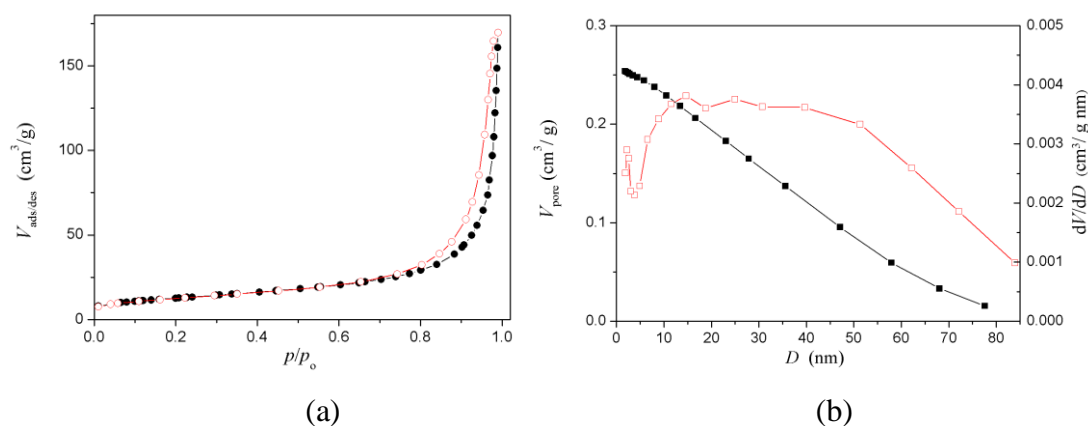
Iz adsorpciono-desorpcionih izoterme određene su specifične površine uzoraka (S_{BET}), ukupna zapremina pora, zapremine mezopora i mikropora kao i prečnik pora (D_{max}) pri kom raspodela pora dostiže maksimum, odnosno prečnik najzastupljenijih pora. Na osnovu ovih rezultata prikazanih u tabeli 7 može se zaključiti da postoji postepen, ali značajan porast specifične površine kod uzoraka dobijenih uz prisustvo PEG-a. Specifična površina uzorka MPEG200003.1 u odnosu na uzorak MBPEG je uvećana 8 puta. Takođe zapremine mezopora i mikropora su uvećane u približno sličnim odnosima.

Tabela 7. Teksturalne karakteristike sintetisanih uzoraka magnetita

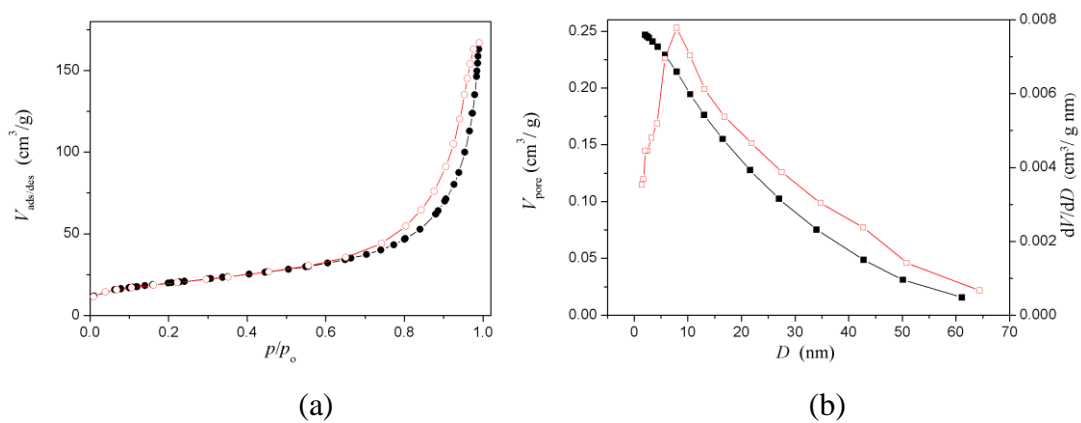
Uzorak	S_{BET} m ² /g	$V_{pora, ukupno}$ cm ³ /g	$V_{mezopora}$ cm ³ /g	$V_{mikropora}$ cm ³ /g	D_{max} nm
MBPEG	10,4	0,0259	0,0249	0,00330	-
MPEG4001.3	44,8	0,244	0,232	0,0140	-
MPEG4003.1	71,3	0,252	0,248	0,0222	8,83
MPEG200003.1	82,4	0,333	0,327	0,0254	11,3



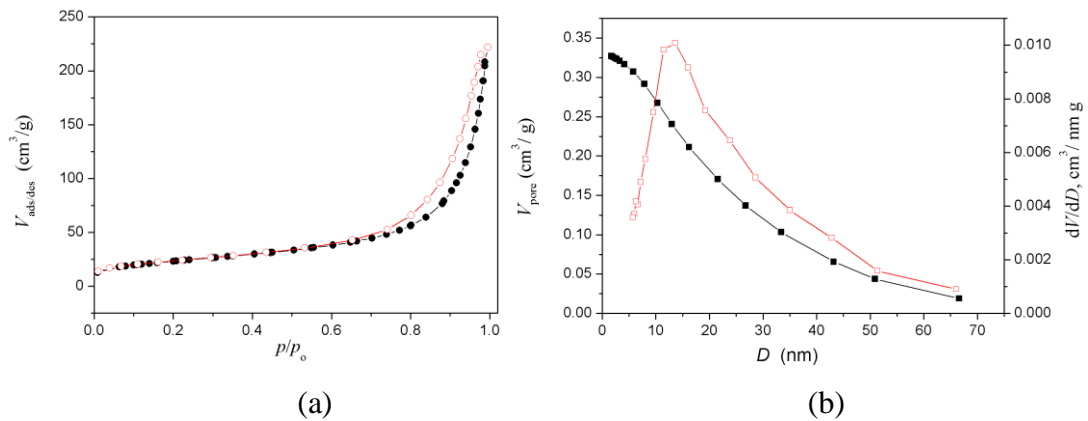
Slika 11. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MBPEG; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) MBPEG.



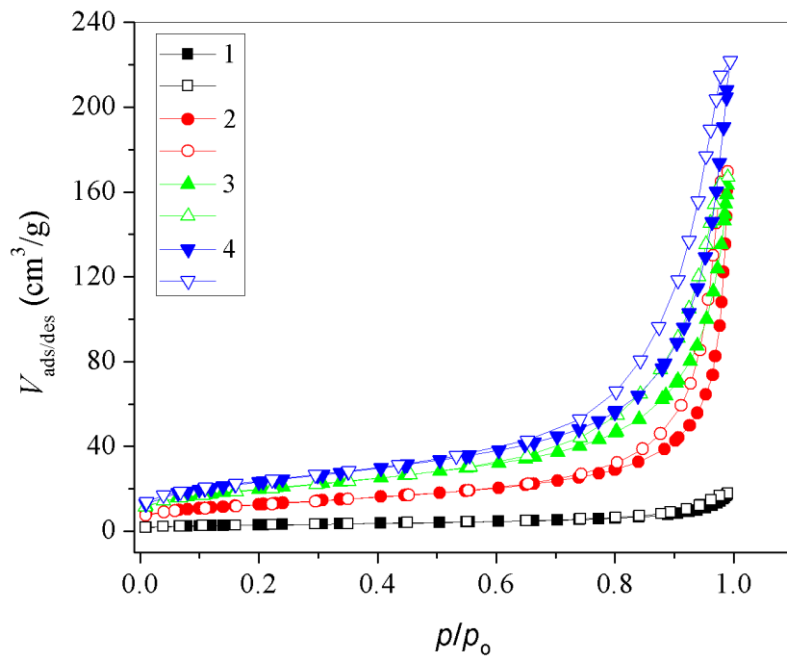
Slika 12. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MPEG 4001.3; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) MPEG4001.3.



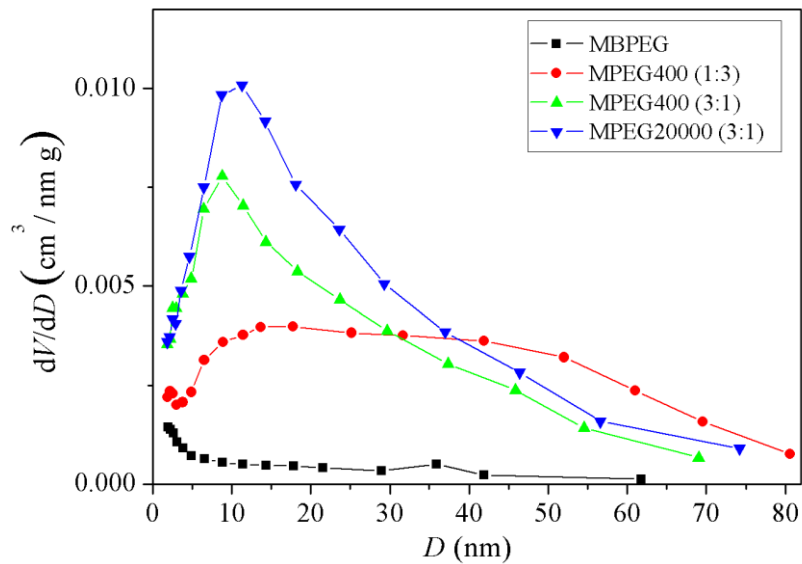
Slika 13. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MPEG 4003.1; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) MPEG4003.1.



Slika 14. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MPEG 200001.3; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) MPEG200003.1.



Slika 15. Adsorpciona (puni simboli) i desorpciona (prazni simboli) kriva pri adsorpciji azota na: (■) MBPEG; (●) MPEG4001.3; (▲) MPEG4003.1 i (▼) MPEG200003.1.



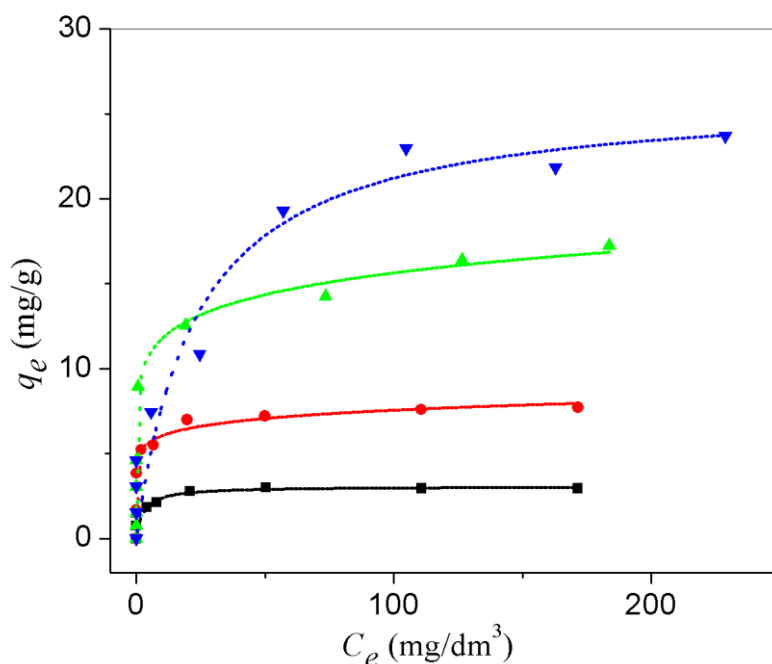
Slika 16. Raspodela veličina pora uzoraka sintetisanih magnetita: (■) MBPEG; (●) MPEG4001.3; (▲) MPEG4003.1 i (▼) MPEG200003.1.

Na slici 16 vidi se da uzorak MBPEG ima malu poroznost. Prisustvo PEG u sistemu drastično menja poroznost magnetita. Kod uzorka MPEG4001.3 zapremina pora se povećava, ali su u uzorku zastupljene pore različitih veličina u opsegu od 5 do 80 nm. Takođe se uočava da ukupna zapremina pora kod uzorka MPEG4003.1 i MPEG200003.1 dalje raste uz pomeranje maksimuma raspodele veličine pora ka nižim vrednostima. Očigledno je da su uzorci MPEG4003.1 i MPEG200003.1 dominantno mezoporozni sa $D_{\max} \approx 9$ i 11 nm, redom. Oba uzorka imaju sličnu raspodelu veličina pora, s tim što uzorak MPEG200003.1 ima veću zapreminu pora. Ove promene se mogu pripisati razlikama u morfologiji prahova što je posledica korišćenja različitih molarnih masa PEG-a kao i različitog odnosa PEG/voda primenjenih u procesu sinteze. PEG je imao ulogu surfaktanta, tj. držao je odvojeno nukleacione centre što je dovelo do smanjivanja veličine čestica i povećanja poroznosti sintetisanih prahova. Ključni faktor kod povećanja mezoporoznosti bio je odnos PEG/voda, dok je molarna masa PEG-a imala manji uticaj. I u slučaju sinteze TiO_2 [171] pokazano je da prisustvo PEG-a značajno povećava specifičnu površinu i da povećanje molarne mase u maloj meri doprinosi povećanju S_{BET} sve do određene vrednosti, kada dolazi do značajnog smanjenja specifične površine.

5.2. ADSORPCIJA FOSFATA NA SINTETISANIM UZORCIMA MAGNETITA

5.2.1. ODREĐIVANJE ADSORPCIONIH IZOTERMI

Na slici 17 prikazane su adsorpcione izoterme za uzorke magnetita. Zavisnosti q_e od c_e su dobijene nakon 24 h uravnotežavanja na konstantnoj temperaturi (25°C) i pH_i 4 vrednosti rastvora fosfata (početnih koncentracija 7,67 – 735,84 mg/dm³).



Slika 17. Adsorpcione izoterme za adsorpciju PO_4^{3-} na uzorcima: (■) MBPEG, (●) MPEG4001.3, (▲) MPEG4003.1 i (▼) MPEG200001.3, pri $\text{pH}_i = 4,0$ i odnosu adsorbent/rastvor = 0,2 g : 20 cm³.

Kao što je i očekivano, povećavanjem početne koncentracije fosfata došlo je i do povećanja adsorbovanih količina fosfata i maksimalna adsorbovana količina je za uzorke MBPEG, MPEG4001.3, MPEG4003.1, MPEG200003.1, iznosila redom ~3,0, 7,7, 17,2 i 23,7 mg/g. Upoređivanjem dobijenih rezultata i odgovarajućih specifičnih površina uzoraka uočeno je da su u dobroj korelaciji, i da povećanje specifične površine i poroznosti uzorka predstavlja glavni faktor za povećanje adsorpcionog kapaciteta. Čak 8 puta veća adsorpcija fosfata dobijena je za MPEG200003.1 u odnosu na početni uzorak magnetita sintetisan bez prisustva PEG-a.

U tabelama 8 – 11 prikazani su parametri dobijeni na osnovu nelinearnog fitovanja eksperimentalnih podataka uz pomoć Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Sips-ovog modela adsorpcionih izoterma. Na osnovu dobijenih koeficijenata regresije može se zaključiti da je Langmuir-ov model najpogodniji za opisivanje adsorpcije fosfata za uzorke MBPEG i MPEG200003.1, dok za uzorke MPEG4001.3 i MPEG4003.1 najbolje slaganje je pokazao Freundlich-ov model. Sips-ov model kao kombinacija ova dva modela se pokazao dosta dobar za opisivanje adsorpcije za sva 4 uzorka. Vrednosti koeficijenata regresije uglavnom su blizu ili između vrednosti dobijenih korišćenjem Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela. Ovo je povezano sa načinom na koji Sips-ov model predviđa adsorpciju u heterogenim sistemima, pri čemu se ne javlja problem nedostizanja konačne vrednosti adsorpcionog kapaciteta u slučaju Freundlich-ovog modela [172]. Pri niskim koncentracijama adsorbata, svodi se na Freundlich-ovu izotermu, dok pri visokim koncentracijama opisuje adsorpciju u monosloju, karakteristiku Langmuir-ovog modela.

Dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti uz pomoć Langmuir-ovog modela za uzorke MBPEG, MPEG4001.3, MPEG4003.1 i MPEG200003.1, iznosili su 3,07, 6,85, 15,4 i 26,2 mg/g redom.

Tabela 8. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Sips-ovog modela adsorpcione izoterme na MBPEG pri $pH_i = 4$ i koeficijenti korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	3,07	0,425	0,736
	K_L (dm ³ /mg)	0,353		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	1,77	0,456	0,717
	n	8,90		
Sips-ov	q_s (mg/g)	3,05	0,496	0,692
	K_S (dm ³ /mg) ^{ms}	0,325		
	m_S	1,06		

Tabela 9. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Sips-ovog modela adsorpcione izoterme na MPEG4001.3 pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijenti korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	6,85	1,05	0,901
	K_L (dm^3/mg)	7,98		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	4,85	0,471	0,956
	n	10,4		
Sips-ov	q_s (mg/g)	13,0	0,533	0,950
	K_S (dm^3/mg) ms	0,597		
	m_S	0,182		

Tabela 10. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Sips-ovog modela adsorpcione izoterme na MPEG4003.1 pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijenti korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	15,4	5,61	0,908
	K_L (dm^3/mg)	1,58		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	8,85	4,31	0,929
	n	8,10		
Sips-ov	q_s (mg/g)	15,1	6,71	0,890
	K_S (dm^3/mg) ms	4,74		
	m_S	5,93		

Tabela 11. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Sips-ovog modela adsorpcione izoterme na MPEG200003.1 pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijenti korelacije.

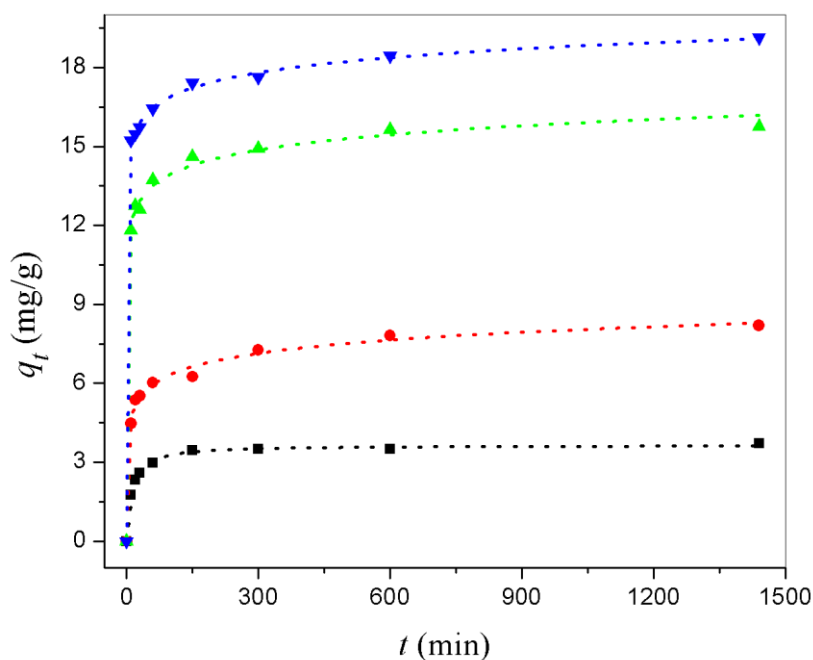
Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	26,2	6,10	0,949
	K_L (dm^3/mg)	0,0427		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) ^{1/n}	5,07	7,14	0,941
	n	3,38		
Sips-ov	q_s (mg/g)	29,2	6,71	0,944
	K_S (dm^3/mg) ^{ms}	0,0705		
	m_S	0,776		

5.2.2. KINETIKA ADSORPCIJE

Ispitivan je uticaj vremena kontakta (do 1440 min) na adsorpciju fosfata sa rastvorom početne koncentracije $c_i = 460 \text{ mg/dm}^3$ pri $\text{pH}_i = 4$. Dobijeni eksperimentalni rezultati su prikazani na slici 18.

Iz grafika se vidi da se adsorpcija za sva 4 uzorka se može podeliti u dva segmenta. U prvom delu, proces je veoma brz i 85% adsorpcionog kapaciteta je već postignuto u vremenu od 1 h. U drugom segmentu proces adsorpcije se dosta usporava i nakon 10 h uklonjeno je 95% od ukupne adsorbovane količine fosfata.

Dobijeni eksperimentalni podaci su analizirani korišćenjem tri kinetička modela: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovich-ovog modela. Rezultati nelinearnog fitovanja i dobijeni kinetički parametri prikazani su u tabelama 12 – 15.



Slika 18. Uticaj vremena uravnotežavanja na adsorbovanu količinu PO_4^{3-} na uzorcima:

(■) MBPEG, (●) MPEG4001.3, (▲) MPEG4003.1 i (▼) MPEG200003.1.

Ekperimentalni uslovi: $\text{pH}_i = 4,0$, $c_i = 460 \text{ mg/dm}^3$,

odnos adsorbent/rastvor = $0,2 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$.

Tabela 12. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na MBPEG. Ekperimentalni uslovi: $\text{pH}_i = 4,0$, odnos MBPEG/rastvor = $0,2 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 460 \text{ mg/dm}^3$.

Kinetički model	Kinetički parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Pseudo-prvog reda	q_e (mg/g)	3,45	0,0461	0,975
	k_1 (dm^3/min)	0,0552		
Pseudo-drugog reda	q_e (mg/g)	3,64	0,00459	0,998
	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	0,0241		
Elovich	α ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$)	10,3	0,0529	0,972
	β (g/mg)	2,67		

Tabela 13. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na MPEG4001.3. Eksperimentalni uslovi: $\text{pH}_i = 4,0$, odnos MPEG4001.3/rastvor = 0,2 g : 20 cm^3 na 25 °C, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 460 \text{ mg/dm}^3$.

Kinetički model	Kinetički parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Pseudo-prvog reda	q_e (mg/g)	7,05	0,670	0,916
	k_1 (dm^3/min)	0,0748		
Pseudo-drugog reda	q_e (mg/g)	7,50	0,291	0,963
	k_2 (g/(mg · min))	0,0154		
Elovich	α (mg/(g · min))	41,6	0,0409	0,995
	β (g/mg)	1,37		

Tabela 14. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na MPEG4003.1. Eksperimentalni uslovi: $\text{pH}_i = 4,0$, odnos MPEG4003.1/rastvor = 0,2 g : 20 cm^3 na 25 °C, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 460 \text{ mg/dm}^3$.

Kinetički model	Kinetički parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Pseudo-prvog reda	q_e (mg/g)	14,5	1,15	0,963
	k_1 (dm^3/min)	0,143		
Pseudo-drugog reda	q_e (mg/g)	15,2	0,350	0,989
	k_2 (g/(mg · min))	0,0182		
Elovich	α (mg/(g · min))	$14,7 \cdot 10^4$	0,0770	0,998
	β (g/mg)	1,20		

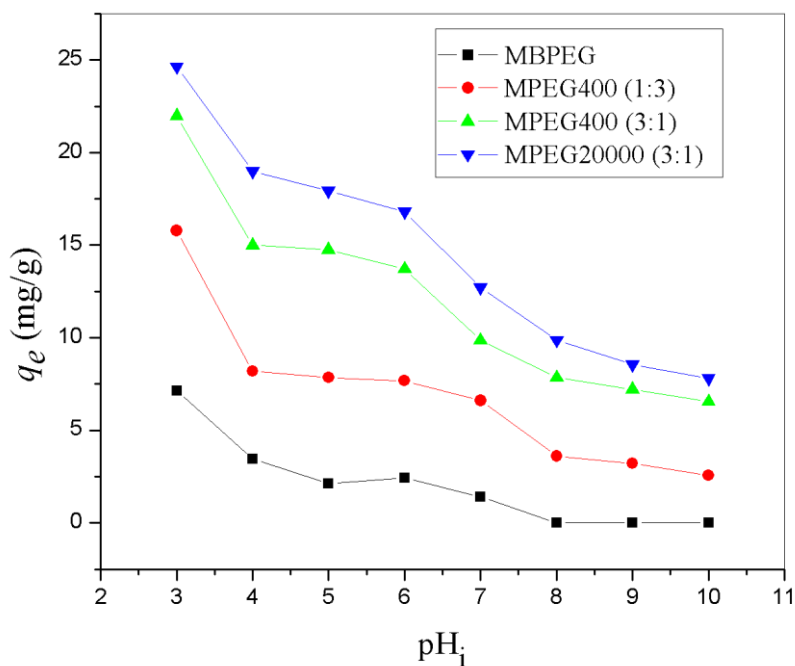
Tabela 15. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na MPEG200003.1. Eksperimentalni uslovi: $\text{pH}_i = 4,0$, odnos MPEG200003.1/rastvor = $0,2 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 460 \text{ mg/dm}^3$.

Kinetički model	Kinetički parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Pseudo-prvog reda	q_e (mg/g)	17,3	1,45	0,968
	k_1 (dm^3/min)	0,189		
Pseudo-drugog reda	q_e (mg/g)	18,0	0,599	0,987
	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	0,0221		
Elovich	α ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$)	$7,06 \cdot 10^6$	0,0231	0,999
	β (g/mg)	1,22		

Analiza koeficijenata regresije u tabelama ukazuje da kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisuje eksperimentalne podatke za uzorak MBPEG, dok je Elovich-ev model bio najpogodniji za opisivanje adsorpcione kinetike uzoraka MPEG4001.3, MPEG4003.1 i MPEG200003.1. Koeficijent regresije Elovich-evog modela iznosio je $>0,99$ što sugeriše da je hemisorpcija mehanizam adsorpcije fosfata na uzorcima magnetita [109].

5.2.3. UTICAJ pH RASTVORA NA ADSORPCIJU I MEHANIZAM ADSORPCIJE, TAČKA NULTOG NAELEKTRISANJA I IZOELEKTRIČNA TAČKA

Poznato je da se adsorpcioni procesi mogu odigravati pod uticajem sila elektrostatičkog privlačenja i zamenom liganda, tako da pH vrednost rastvora igra veoma važnu ulogu u procesima adsorpcije. Pored toga pH vrednost utiče i na stepen disocijacije adsorbata, što se takođe odražava na proces adsorpcije. Na slici 19 prikazane su adsorbovane količine fosfata na uzorcima magnetita u zavisnosti od početne pH vrednosti rastvora.



Slika 19. Uticaj pH_i na adsorbovanu količinu PO₄³⁻ na uzorcima: (■) MBPEG, (●) MPEG4001.3, (▲) MPEG4003.1 i (▼) MPEG200003.1. Eksperimentalni uslovi: $c_i = 460 \text{ mg/dm}^3$, odnos adsorbent/rastvor = 0,2 g : 20 cm³.

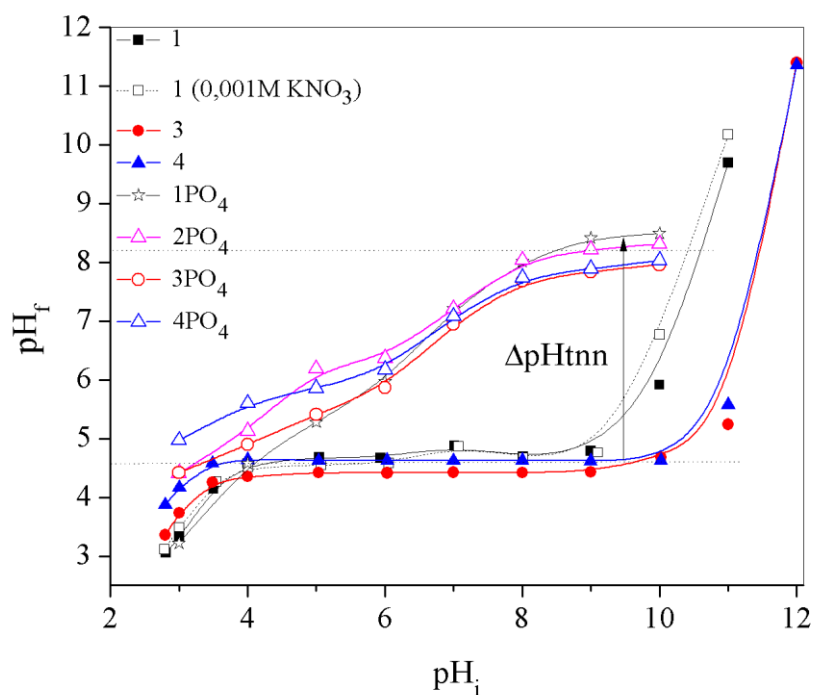
Iz dijagrama se može videti da adsorpcioni kapaciteti opadaju sa povećanjem pH_i rastvora. Za sva 4 uzorka maksimalni kapaciteti su postignuti pri pH_i 3, a adsorbovane količine fosfata za uzorke MBPEG, MPEG4001.3, MPEG4003.1 i MPEG200003.1, iznosile su: 7,1, 15,8, 22,0 i 24,6 mg/g, redom. Zapaža se kod svih uzoraka sličan trend promena adsorpcionih kapaciteta sa promenom pH_i. U opsegu pH_i 4 – 6 primećuje se lagano opadanje adsorpcije fosfata, da bi zatim došlo do bržeg opadanja adsorbovanih količina u pH_i opsegu 6 – 8.

Dobijeni rezultati se moraju sagledati u odnosu na amfoternu prirodu magnetita, kao i na elektrolitičku disocijaciju fosfata, s obzirom da se menjaju sa promenom pH rastvora. U tom smislu, određena je tačka nultog naelektrisanja i izoelektrična tačka uzoraka kako bi se dobio podatak o naelektrisanju površine magnetita kao adsorbenta pri različitim pH vrednostima na kojima se odvijala adsorpcija fosfata.

Tačka nultog naelektrisanja i izoelektrična tačka

Za određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{tnn}) sintetisanih uzoraka magnetita kao pozadinski elektrolit korišćen je rastvor KNO₃ (0,01 M). U slučaju MBPEG,

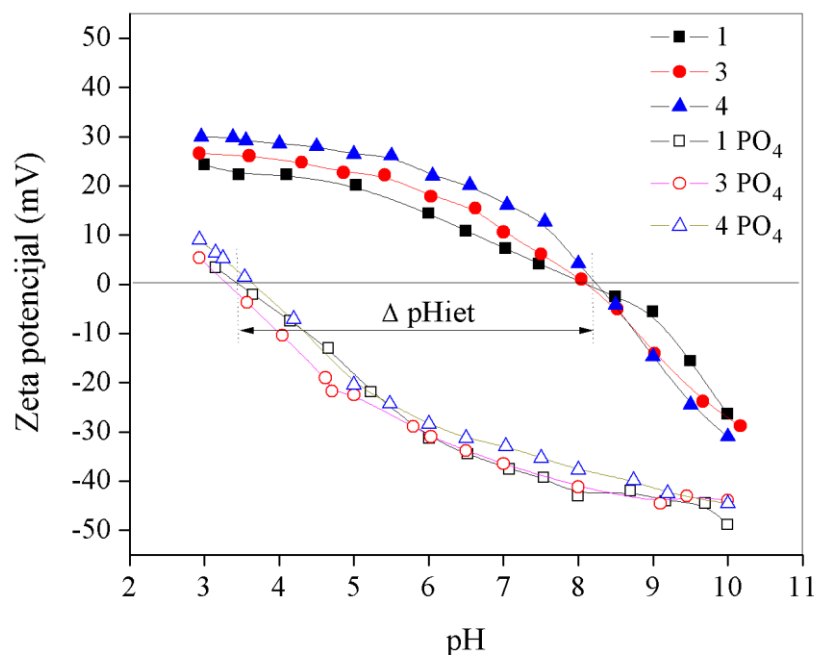
korišćene su dve jonske jačine rastvora (0,01 i 0,001 M), kako bi se utvrdila priroda elektrolita. Zavisnost finalnih pH vrednosti (pH_f) rastvora nakon uravnotežavanja u funkciji od početnih pH vrednosti (pH_i) rastvora prikazani su na slici 20. Uočava se da pH_f vrednosti obrazuju plato koji predstavlja tačku nultog naelektrisanja ispitivanog praha. Zajednički plato za sva četiri uzorka magnetita, ukazuje da uzorci imaju približno istu tačku nultog naelektrisanja, $\text{pH}_{\text{tnn}} \approx 4,6$ što ukazuje na iste kiselo-bazne osobine sintetisanih prahova. Dobijene su slične pH_f vrednosti i korišćenjem 0,001 M KNO_3 , što ukazuje na inertnu prirodu elektrolita prema magnetitu, odnosno odsustvo specifične adsorpcije K^+ i NO_3^- jona na površini uzorka.



Slika 20. Određivanje pH_{tnn} uzoraka magnetita u rastvoru KNO_3 (0,01M) u odsustvu i prisustvu fosfatnih jona (460 mg/dm^3). Uzorci: (1) MBPEG; (2) MPEG4001.3; (3) MPEG4003.1 i (4) MPEG200003.1.

Važan parametar za predviđanje interakcija u sistemima čvrsto/tečno prilikom adsorpcionih procesa u vodenim rastvorima predstavlja izoelektrična tačka (pH_{iet}).

Na slici 21 prikazane su promene u zeta (ζ) potencijalu u širokom opsegu pH vrednosti na uzorcima magnetita nakon 24 h uravnotežavanja u rastvoru 0,01 M KNO_3 . Evidentno je da se izoelektrična tačka ($\zeta = 0$) svih uzoraka magnetita nalazi na oko $\text{pH} \approx 8$. Dobijena vrednost pokazuje dobro slaganje sa dosadašnjim istraživanjima [173].

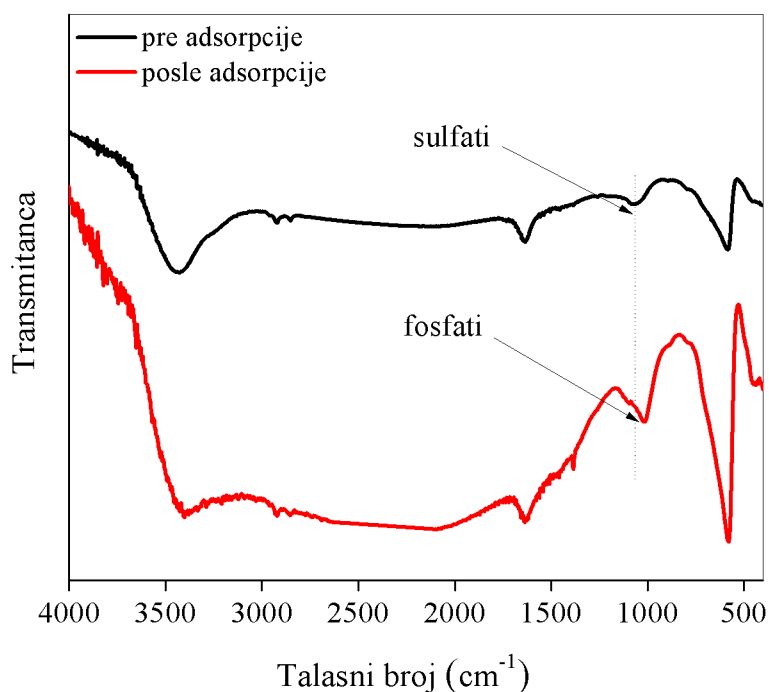


Slika 21. Zavisnost zeta potencijala uzoraka magnetita u rastvoru KNO₃ (0,001M) od pH u odsustvu i prisustvu PO₄³⁻ jona (460 mg/dm³).
Uzorci: (1) MBPEG; (3) MPEG4003.1 i (4) MPEG200003.1.

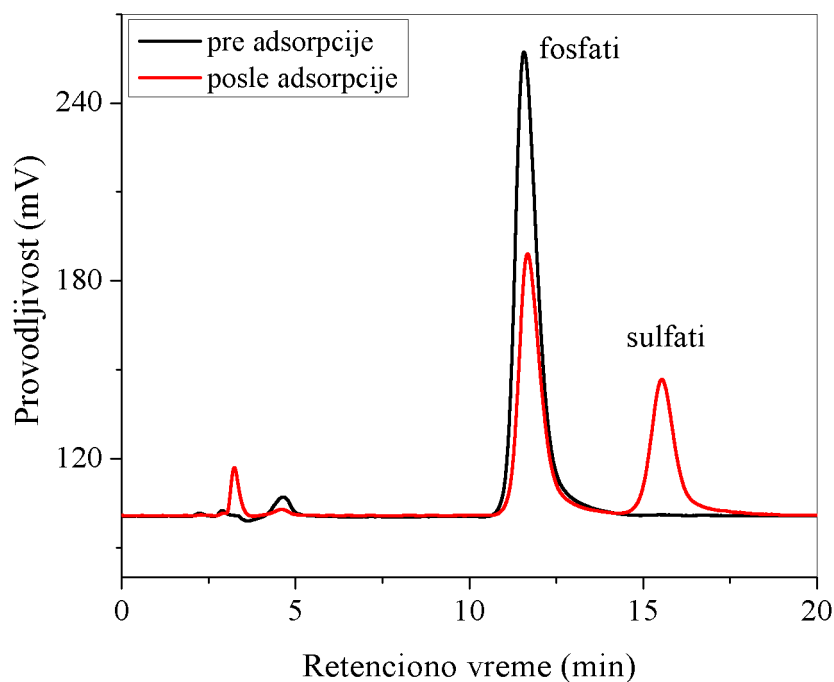
Ako se posmatra zavisnost zeta potencijala od pH (slika 21) i slika 19, uočava se korelacija što ukazuje na doprinos elektrostatičkih interakcija na adsorpciju fosfata. Najveća količina adsorbovanih fosfata je upravo pri pH_i 3 rastvora, gde su elektrostatički uslovi najpovoljniji, prisutne su pozitivno naelektrisane grupe Fe(OH₂⁺) na površini magnetita i suprotno naelektrisani fosfatni joni. Sa povećanjem pH_i rastvora, pozitivno površinsko naelektrisanje se smanjuje i dolazi do promene naelektrisanja površine magnetita od pozitivnog ka negativnom usled deprotonovanja površinskih OH grupa. Istovremeno adsorpcija fosfata se smanjuje usled međusobnog odbijanja negativno naelektrisane površine magnetita (FeO⁻) i negativno naelektrisanih fosfatnih jona. Međutim i pored nepovoljnih elektrostatičkih uslova, adsorpcija fosfata za uzorke MPEG4003.1 i MPEG200003.1 iznosi oko 30% u odnosu na adsorpciju pri pH_i 3. Za uzorak MPEG4001.3 pri nepovoljnim elektrostatičkim uslovima adsorpcija je mala, a za MBPEG je zanemarljiva.

Adsorpcijom fosfatnih jona dolazi do promene površine magnetita što se može potvrditi u pomeranjima vrednosti tačke nultog naelektrisanja i izoelektrične tačke. Na slici 20 primećuje se značajan pomak pH_{tnn} ka višim pH vrednostima ($\Delta pH_{tnn} \approx 4$ pH jedinice). I pH_{iet} se značajno pomera, ali u suprotnom smeru, ka nižim pH vrednostima ($\Delta pH_{iet} > 4$ pH jedinice). Poznato je da pomeranje pH_{tnn} i pH_{iet} u suprotnim smerovima ukazuje na specifičnu adsorpciju jona, odnosno na formiranje tzv. unutrašnjih kompleksa, tako da dobijeni podaci potvrđuju stanovište da se adsorpcija fosfata na magnetitu odigrava i putem specifičnih interakcija. Ranijim istraživanjima je prihvaćeno da mehanizam vezivanja uglavnom uključuje zamenu površinskih hidroksilnih grupa na magnetitu fosfatnim jonskim vrstama, pri čemu dolazi do formiranja specifičnih površinskih kompleksa na granici faza rastvor/magnetit [68, 174].

U cilju rasvetljavanja mehanizma adsorpcije, promene na površini magnetita posle adsorpcije fosfata su ispitivane FT-IR analizom (slika 22), dok su promene sastava rastvora pre i posle adsorpcije ispitivane jonskom hromatografijom (slika 23). Ispitivanja su izvedena na primeru uzorka MBPEG.



Slika 22. FT-IR spektar pre i posle adsorpcije fosfata na uzorku MBPEG.



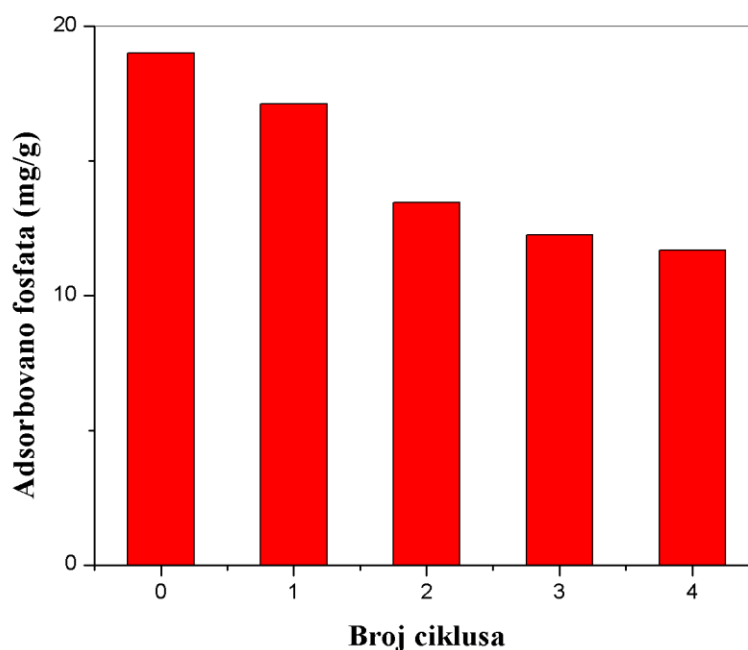
Slika 23. Hromatogram rastvora fosfata pre i posle adsorpcije na uzorku MBPEG.

FT-IR spektar uzorka MBPEG pre i posle adsorpcije fosfata, prikazan je na slici 22. Primećuje se da široki mod na talasnom broju 3430 cm^{-1} koji je povezan sa OH istežućim vibracijama, koje potiču od fizisorbovane vode na površini materijala, opada nakon adsorpcije što ukazuje na interakciju između površinskih hidroksilnih grupa i fosfatnih jona. Na FT-IR spektru uzorka pre adsorpcije uočava se traka slabog intenziteta na 1060 cm^{-1} , koja je posledica korišćenja gvožđe(II)-sulfata u procesu sinteze magnetita, dok se na spektru nakon adsorpcije uočava traka na 1016 cm^{-1} koja odgovara adsorbovanim fosfatnim jonima. Na slici 23 prikazani su hromatogrami rastvora fosfata pre i posle adsorpcije. Jasno se uočava da intenzitet fosfatnog pika nakon adsorpcije opada, dok se na retencionom vremenu sulfata pojavljuje novi pik. Smanjenje površine pika fosfata i pojavljivanje nakon adsorpcije novog pika sulfata, uz FT-IR spektar, evidentno ukazuje da je došlo do zamene sulfatnih jona fosfatnim, zbog njihovog većeg afiniteta prema površini magnetita. Od ranije je poznato da se sulfatni joni adsorbuju na površinu magnetita uz formiranje nespecifičnih kompleksa. Mansour i saradnici [175] su pokazali da se sulfatni joni adsorbuju sa izvesnim udelom specifičnih kompleksa (ispod pH 5) na površini magnetita. Ekperiment u ovom radu je izveden na

pH 4 što ukazuje da je u toku adsorpcije došlo do obrazovanja i specifičnih i nespecifičnih kompleksa.

5.2.4. ADSORPCIONO-DESORPCIONI EKSPERIMENTI

Pored adsorpcionog kapaciteta, za potencijalnu primenu je veoma bitna i sposobnost adsorbenta za ponovno korišćenje. Regeneracija pomoću 0,5 M rastvora NaOH i ponovna adsorpcija fosfata ispitivana je na uzorku MPEG200003.1 za koji je utvrđeno da ima najveći adsorpcioni kapacitet. Urađena su ukupno 4 adsorpciono-desorpciona ciklusa i rezultati su prikazani na slici 24.



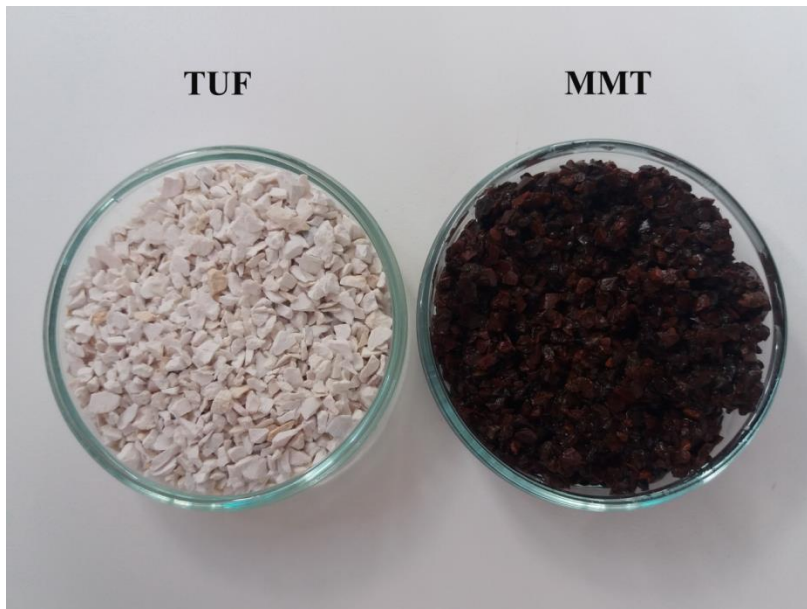
Slika 24. Promena adsorpcionog kapaciteta za fosfate uzorka MPEG200003.1 u funkciji broja regeneracionih ciklusa. Eksperimentalni uslovi: $c_i = 460 \text{ mg/dm}^3$, odnos adsorbent/rastvor = $0,2 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$.

Kapacitet uzorka magnetita za uklanjanje fosfata posle 4 ciklusa iznosio je: 90, 71, 64 i 61% od prvobitnog kapaciteta, redom. Do najvećeg smanjenja adsorpcionog kapaciteta je došlo nakon drugog ciklusa. Rezultati ukazuju da je adsorpcija fosfata relativno reverzibilan proces i da regeneracija dostiže konstantnu vrednost od oko 60% maksimalnog adsorpcionog kapaciteta.

5.3. KARAKTERIZACIJA TUFA I MAGNETITOM MODIFIKOVANOG TUFA

Na slici 25 prikazani su čist tuf (T) i uzorak dobijen koprecipitacijom $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ u prisustvu tufa (uzorak MMT). Evidentno je da se boja tufa od bež-bele promenila u braon-crnu, što ukazuje na formiranje filma magnetita na površini čestica tufa. Ispiranje uzorka dejonizovanom vodom nije dovelo do promene boje. U skladu sa vizuelnom konstatacijom, elementarna AAS analiza je potvrdila odsustvo gvožđa u vodenom rastvoru nakon ispiranja.

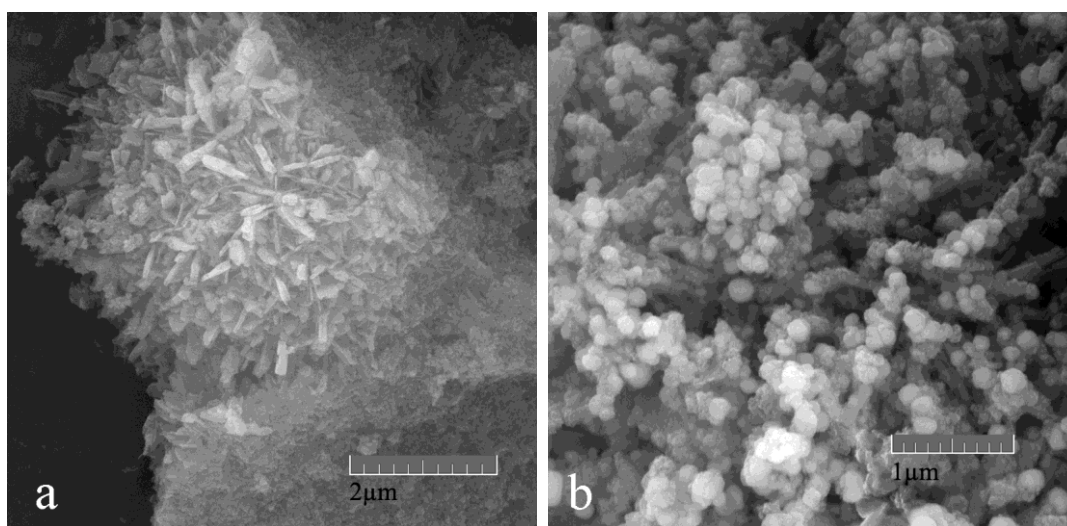
Sadržaj gvožđa u MMT određen je metodom ekstrakcije. Napravljena je suspenzija od 8 cm³ koncentrovane HCl i 0,5 g MMT. Nakon 30 minuta mešanja rastvor je dekantovan i preostali deo čvrstog uzorka ispran nekoliko puta dejonizovanom vodom. Tako dobijen rastvor je analiziran na sadržaj gvožđa atomskom apsorpcionom spektrometrijom. Dobijeni rezultati su pokazali da je sadržaj gvožđa u uzorku MMT bio 26,44 mg/g, što ukazuje na mogući sadržaj magnetita od 36,54 mg/g.



Slika 25. Uzorak tufa i magnetitom modifikovanog tufa MMT.

5.3.1. MORFOLOŠKE OSOBINE UZORAKA T I MMT

Mikrografije uzoraka T i MMT su prikazane na slici 26. Na slici 26a se može uočiti da nemodifikovan tuf ima igličastu strukturu, dok posle modifikacije magnetitom, slika 26b, nastali sferni agregati čestica magnetita potpuno prekrivaju dotadašnju igličastu strukturu tufa. Iz navedenog se može zaključiti da tuf predstavlja dobru podlogu za deponovanje magnetita i da je postignuta ravnomerna raspodela čestica magnetita veličine 100 – 200 nm.

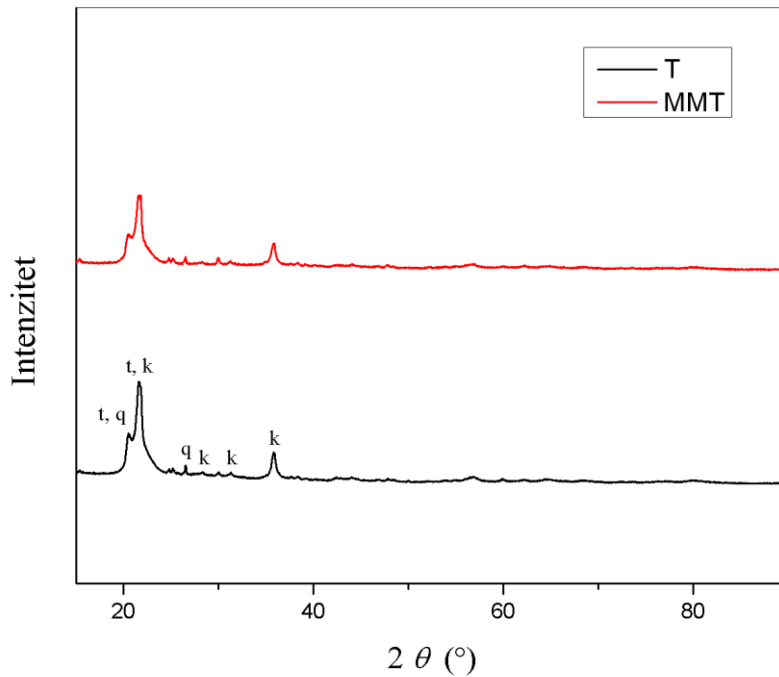


Slika 26. SEM mikrografije uzoraka: (a) T i (b) MMT

5.3.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJA I ANALIZA T I MMT

Na difraktogramima prašenih uzoraka T i MMT (slika 27) ne uočavaju se razlike u položaju i intenzitetu pikova polaznog tufa i magnetitom modifikovanog tufa. Na osnovu prethodne analize utvrđeno je da uzorak MMT sadrži 3,65% magnetita što je ili nedovoljna količina da bi se uočile razlike u difraktogramima između polaznog i modifikovanog materijala, ili je prisutan magnetit u amorfnom stanju koji se ne može detektovati rendgenskom difrakcionom analizom. Na difraktogramu se zapažaju tri pika većeg intenziteta na pozicijama 20,5°, 21,7° i 35,9° i pikovi slabog intenziteta na 26,5°, 28,3°, 31,3°. Iz difraktograma se vidi, da je glavna komponenta tufa SiO₂, prisutna u obliku tri minerala: α -kristobalita, tridimita i α -kvarca. Karakteristični pikovi za α -kristobalit nalaze se na 21,83°, 28,33°, 31,29° i 36,00° (JCPDS 39-1425). Pikovi

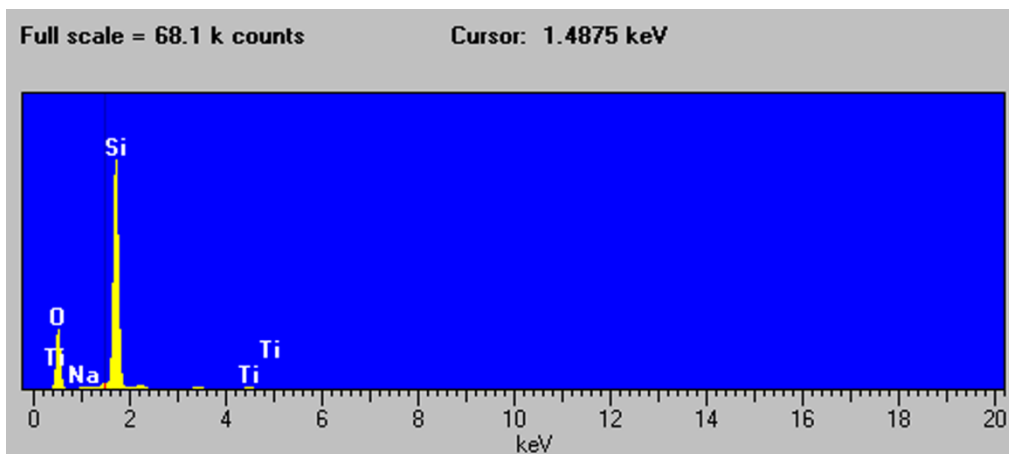
karakteristični za tridimit su na pozicijama 20,50° i 21,62° (JCPDS 18-1170), dok α -kvarcu odgovaraju pikovi na 20,82° i 26,62° (JCPDS 46-1045).



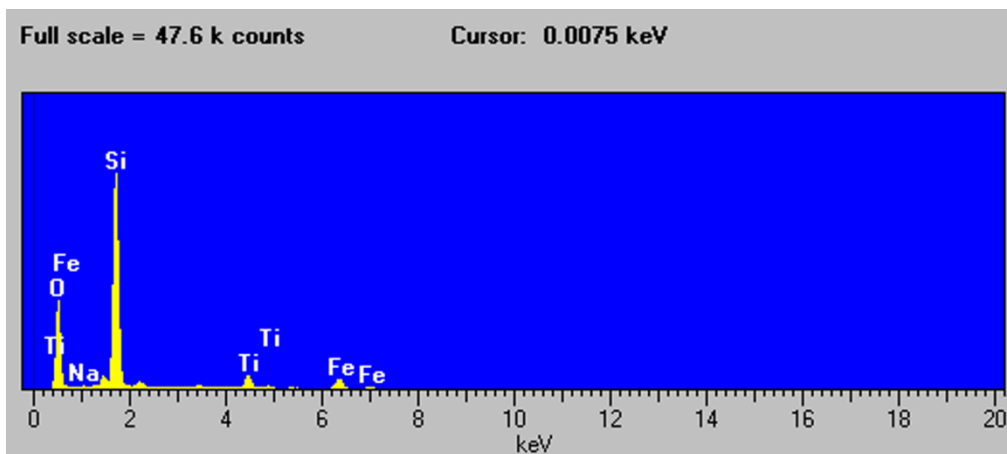
Slika 27. Difraktogrami uzoraka T i MMT: t – tridimit, q – α -kvarc, k – α -kristobalit.

5.3.3. EDS ANALIZA UZORAKA T I MMT

S obzirom da rendgenska difrakciona analiza nije potvrdila prisustvo kristala magnetita u modificiranom uzorku, urađena je energetska disperzivna rendgenska spektroskopija da bi se potvrdilo prisustvo gvožđa u MMT uzorku (slike 28 i 29, tabele 16 i 17).



Slika 28. EDS spektar uzorka T.



Slika 29. EDS spektar uzorka MMT.

Tabela 16. Rezultati EDS analize uzorka T

element	mas. %	atom. %
O	61,92	74,08
Na	0,27	0,22
Si	37,59	25,61
Ti	0,22	0,09
Suma	100	100

Tabela 17. Rezultati EDS analize uzorka MMT

element	mas. %	atom. %
O	56,08	69,83
Na	0,14	0,12
Si	40,88	29,00
Ti	0,22	0,09
Fe	2,68	0,95
Suma	100	100

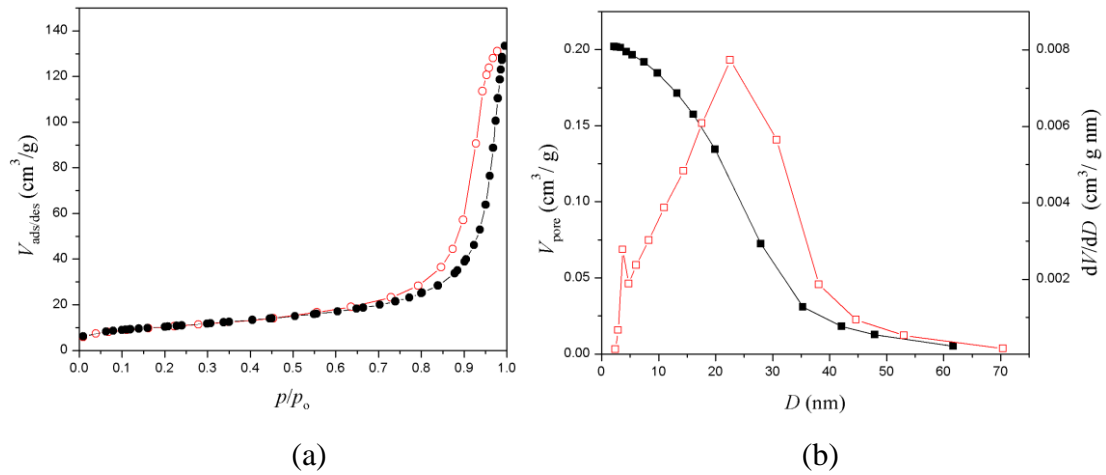
Rezultati EDS analize pokazuju da je glavna komponenta oba uzorka SiO_2 i da se u uzorku MMT uočava prisustvo gvožđa u približno istoj količini kao što je pokazala metoda ekstrakcije.

5.3.4. SPECIFIČNA POVRŠINA UZORAKA T I MMT

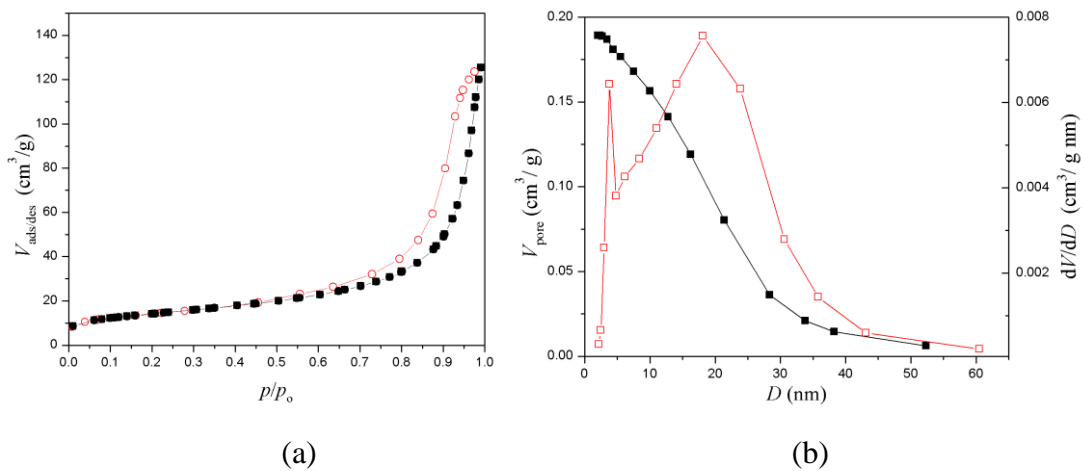
Na slikama 30 – 33 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme i raspodela veličina pora uzorka tufa i magnetitom modifikovanog tufa. Po klasifikaciji [176], izoterme uzoraka T i MMT su tipa IV sa karakterističnom histerezisnom petljom nastalom kao posledica kapilarne kondenzacije koja se odigrava u mezoporama. U pitanju je izoterma tipa IV sa histerezisnom petljom H3 gde adsorpciona grana podseća na izotermu tipa II. Petlje ovog tipa se javljaju kod agregata pločastih čestica koji nisu čvrsti (gline), ali i kod mreža pora koje se sastoje od makropora koje nisu kompletno ispunjene kondenzatom. Oblik petlje kod uzoraka T i MMT je verovatno posledica prisustva makropora pošto ovi uzorci ne sadrže pločaste ćelije.

Na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma izračunate su specifične površine uzoraka (S_{BET}), ukupna zapremina pora, zapremine mezopora i mikropora kao i srednji prečnik pora (D_{sr}) i prečnik najzastupljenijih pora (D_{max}) i rezultati su prikazani u tabeli 18. Primećuje se značajno povećanje specifične površine, oko 35%, uzorka MMT u odnosu na nemodifikovani tuf. Ukupna zapremina pora kao i zapremina mezopora kod MMT su se smanjile. Raspodela veličine pora, slika 33, je pomerena ka nižoj vrednosti što ukazuje na smanjene veličine mezopora. Modifikacija magnetitom je dovela do smanjenja srednjeg prečnika pora (D_{sr}), kao i prečnika najzastupljenijih pora (D_{max}), odnosno vrednosti D pri kojoj raspodela pora dostiže maksimum.

Rezultati pokazuju da je u toku modifikacije tufa očigledno došlo do oblaganja, kako spoljašnje tako i unutrašnje površine granula česticama magnetita, što je prouzrokovalo smanjenje dimenzija pora (D_{sr} : 17,9 prema 13,5 za T i MMT, redom), ali i povećanje specifične površine što je jedan od preduslova za poboljšanje adsorpcionog kapaciteta materijala.



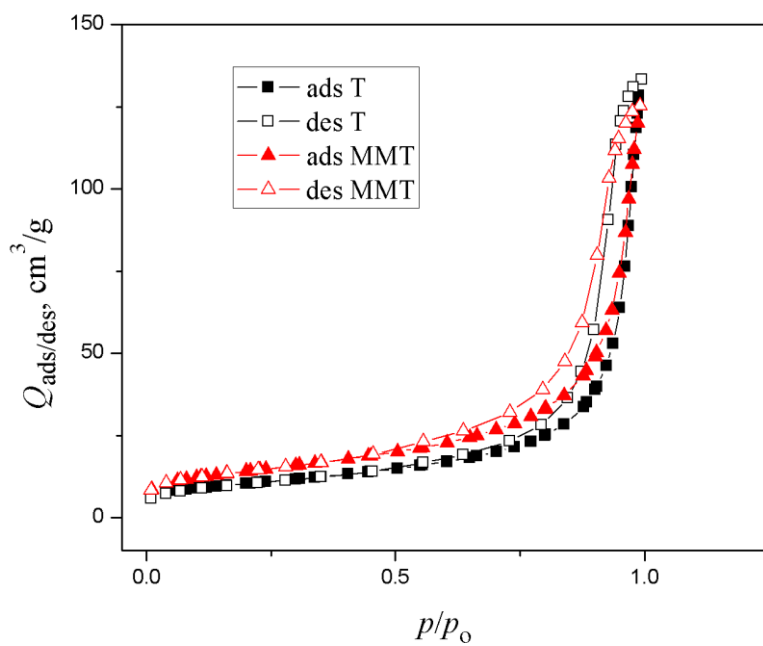
Slika 30. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na T;
(b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) T.



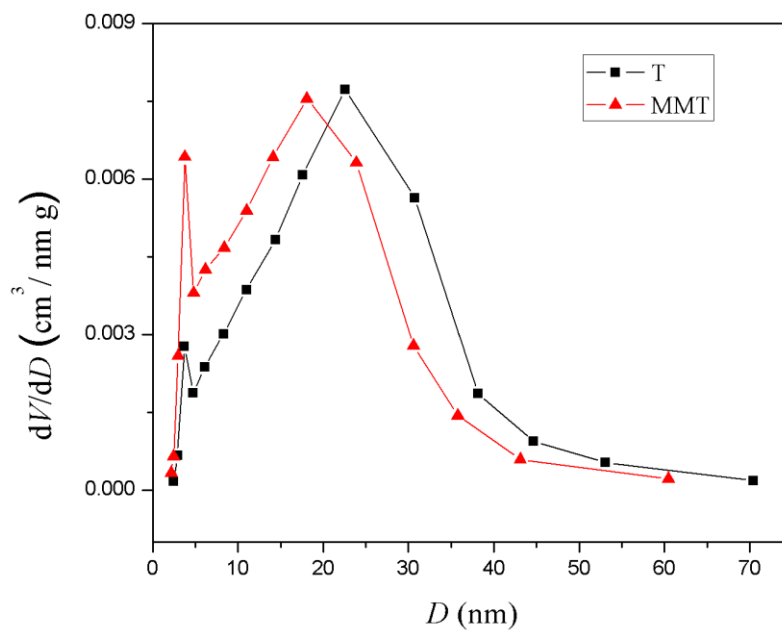
Slika 31. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MMT;
(b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) MMT.

Tabela 18. Teksturalne karakteristike tufa i MMT

Uzorak	S_{BET} m^2/g	$V_{\text{pora, ukupno}}$ cm^3/g	V_{mezopora} cm^3/g	$V_{\text{mikropora}}$ cm^3/g	D_{srednji} nm	D_{max} nm
T	36,3	0,2027	0,2018	0,0115	17,9	23,8
MMT	49,0	0,1911	0,1891	0,0160	13,5	19,4



Slika 32. Adsorpciona i desorpciona kriva pri adsorpciji azota na T i MMT.

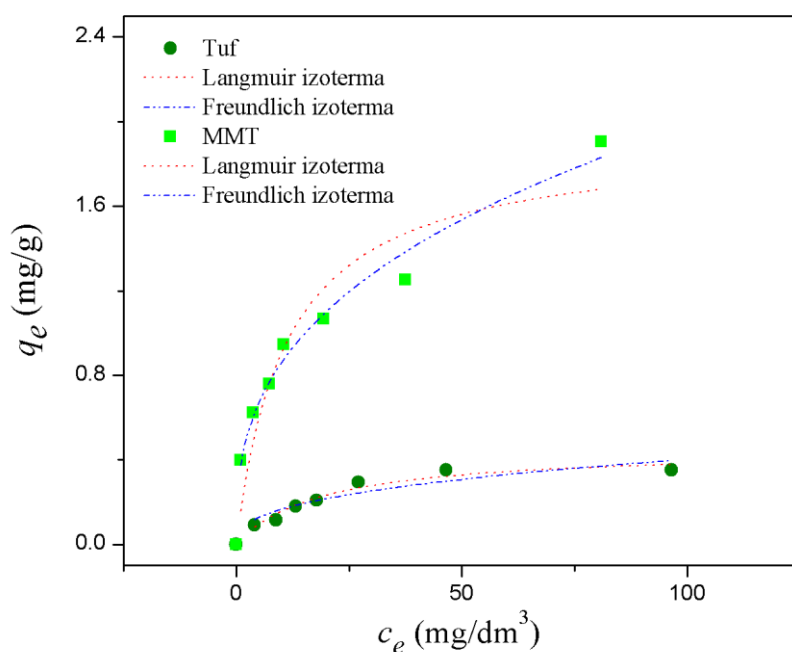


Slika 33. Raspodela veličina pora za T i MMT.

5.4. ADSORPCIJA FOSFATA NA UZORCIMA T I MMT

5.4.1. ODREĐIVANJE ADSORPCIONIH IZOTERMI

Rezultati ispitivanja adsorpcije na uzorcima tufa i magnetitom modifikovanog tufa su prezentovani na slici 34, zajedno sa rezultatima fitovanja Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom. Prikazane zavisnosti adsorpcionog kapaciteta od ravnotežne koncentracije fosfata dobijene su uravnotežavanjem (24 h) na pH_i 4 rastvora fosfata početnih koncentracija 5 – 100 mg/dm³ pri odnosu adsorbent/rastvor od 10 g/dm³.



Slika 34. Adsorpcione izoterme za sorpciju PO_4^{3-} na uzorcima: (●) T i (■) MMT, pH_i = 4,0 i odnosu sorbent/rastvor = 0,2 g : 20 cm³.

Uzorak MMT je znatno efikasniji adsorbent za uklanjanje fosfata iz rastvora nego uzorak tufa. Količina adsorbovanih fosfata se povećala od 0,45 mg/g (adsorbent T) do 1,91 mg/g (adsorbent MMT). Eksperimentalni podaci su fitovani sa Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom i rezultati su prikazani u tabelama 19 i 20. Očigledno je da Langmuir-ov model bolje opisuje adsorpciju fosfata na tufu, dok Freundlich-ov model se pokazao kao pogodniji za opisivanje adsorpcije na MMT (tabela 19). Očigledno, da je uzorak MMT više od 4 puta efikasniji od uzorka tufa pre modifikacije.

Rezultati su u dobroj korelaciji sa literaturnim podacima u kojima su korišćeni drugi materijali kao podloga za magnetit i druge okside gvožđa. Za kompozitne materijale na bazi biočađi i sericitne gline, maksimalni adsorpcioni kapacitet za fosfate iznosio je 2,46 mg/g, odnosno 3,93 mg/g [125, 178].

Tabela 19. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na T pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

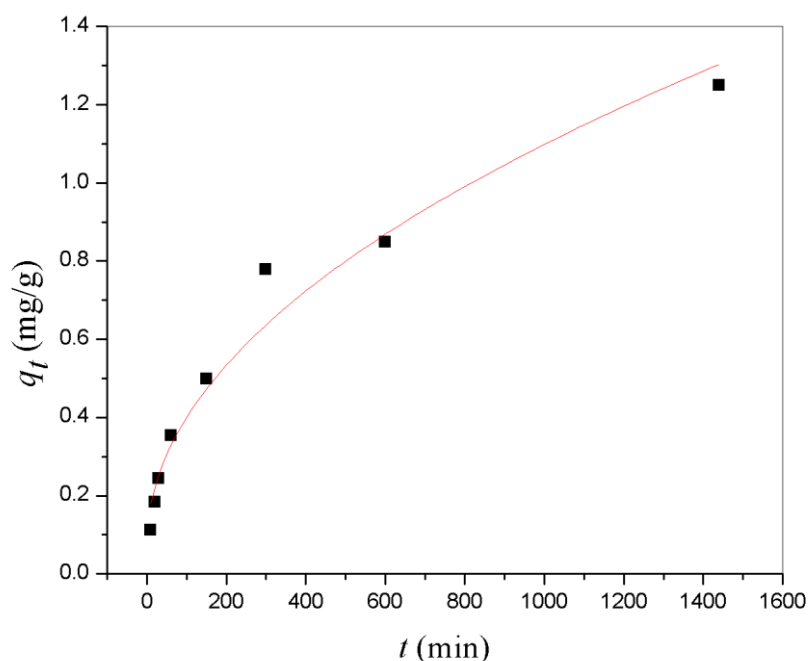
Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	0,450	$6,8810^{-4}$	0,957
	K_L (dm^3/mg)	0,0538		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	0,0689	0,00196	0,877
	n	2,62		

Tabela 20. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na MMT pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	1,91	0,0393	0,884
	K_L (dm^3/mg)	0,0893		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	0,372	0,00591	0,983
	n	2,76		

5.4.2. KINETIKA ADSORPCIJE

Kinetika adsorpcije fosfata na uzorku MMT analizirana je u vremenskom intervalu od 1440 minuta. Pre adsorpcije početni rastvor fosfata od $60 \text{ mg}/\text{dm}^3$ je podešen na $\text{pH}_i = 4$. Zavisnost adsorbovane količine fosfata u funkciji vremena prikazana je na slici 35.



Slika 35. Uticaj vremena uravnotežavanja na adsorbovanu količinu PO_4^{3-} na (■) MMT
 Eksperimentalni uslovi: $\text{pH}_i = 4,0$, $c_i = 60 \text{ mg/dm}^3$,
 odnos adsorbent/rastvor = $0,2 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$.

Evidentno je da se adsorpcioni proces može podeliti u dva dela. Prvi stupanj je veoma brz, traje 1 h, ali u njemu se ukloni samo 25% od ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta. U drugoj fazi preostala količina fosfata se adsorbuje dosta sporije.

Za analizu eksperimentalnih podataka korišćena su tri kinetička modela: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i unutarčestični. Iz tabele 21 uočava se da je unutarčestični kinetički model najpogodniji za opisivanje adsorpcije fosfata na MMT. Mala vrednost odsečka C ukazuje na mali uticaj graničnog sloja [132]. Prema unutarčestičnom modelu, ako je zavisnost q_t od $t^{1/2}$ linearna i ne proolazi kroz koordinatni početak (odsečak $C > 0$, tada je unutarčestična difuzija zastupljena u adsorpciji, ali nije stupanj koji određuje brzinu adsorpcije, već je brzina određena i debljinom graničnog sloja (odnosno filma na granici adsorbent-rastvor) i brzinom unutarčestične difuzije. Što je vrednost C manja, tim je veći uticaj unutarčestične difuzije.

Tabela 21. Vrednosti kinetičkih parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka sorpcije PO_4^{3-} jona na MMT. Eksperimentalni uslovi: $\text{pH}_i = 4,0$, odnos MMT/rastvor = $0,2 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ mg/dm}^3$.

Kinetički model	Kinetički parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Pseudo-prvog reda	q_e (mg/g)	1,13	0,01464	0,929
	k_1 (dm^3/min)	0,00401		
Pseudo-drugog reda	q_e (mg/g)	1,32	0,00774	0,963
	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	0,00364		
Unutarčestični kinetički model	K_d ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$)	0,0323	0,00511	0,975
	C	0,0782		

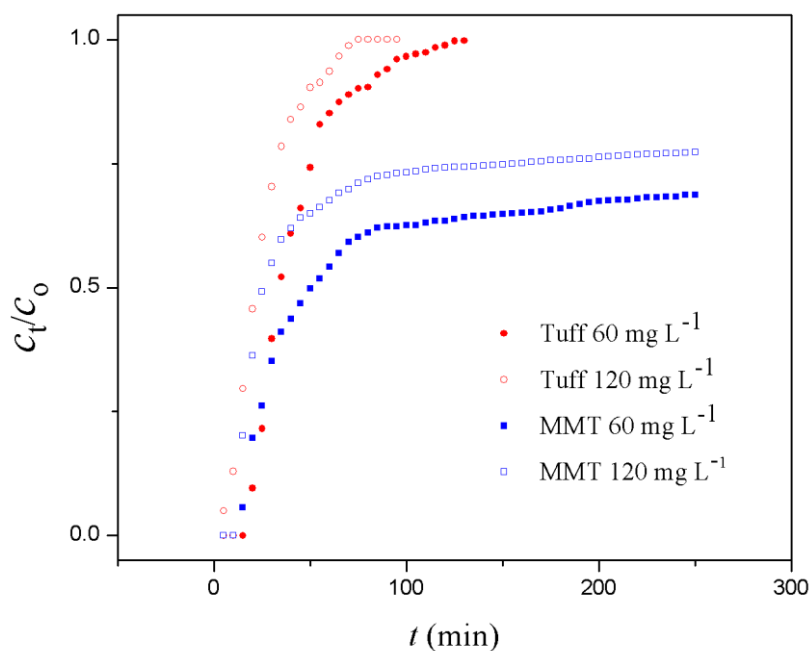
5.4.3. ADSORPCIJA U KOLONI

Uticao ulazne koncentracije fosfata na adsorpciju

Uticao koncentracije fosfata na probojnu krivu ispitan je na adsorbentima T i MMT sa dve početne koncentracije fosfata, 60 i 120 mg/dm^3 , pri protoku od $4 \text{ cm}^3/\text{min}$. Eksperimentalno dobijeni podaci prikazani su na slici 36.

Primetno je da se zasićenje kolone sa tufom kao adsorbentom postiže u mnogo kraćem vremenskom intervalu za obe ulazne koncentracije nego za MMT kao adsorbent, što ukazuje da je MMT mnogo bolji adsorbent fosfata od tufa. Nakon 4 h, kolona ispunjena sa MMT i dalje je sposobna za uklanjanje 32 i 23% fosfata ulaznih koncentracija 60 i 120 mg/dm^3 , redom. Izračunato totalno vreme zasićenja iznosilo je 1040 i 970 min za date koncentracije, redom (tabele 22 i 23). Kao što je i očekivano, vreme potrebno za zasićenje kolone opada sa povećavanjem ulazne koncentracije. S druge strane, adsorpcioni kapacitet adsorbenta se povećava sa povećanjem ulazne koncentracije fosfata, što je rezultat povećanja difuzionog koeficijenta usled većeg koncentracionog gradijenta. Iz tabelarnih podataka (tabele 22 i 23) može se zaključiti da povećanje ulaznih koncentracija fosfata od 60 do 120 mg/dm^3 , povećava adsorpcioni kapacitet tufa od $0,208$ do $0,244 \text{ mg/g}$, dok vreme iscrpljivanja kolone opada sa 125 na

70 min. Za MMT adsorbent, povećanje ulaznih koncentracija fosfata od 60 do 120 mg/dm³ dovelo je do povećanja adsorpcionog kapaciteta od 1,24 do 1,30 mg/g. Evidentno je da je veća početna koncentracija pokretačka sila prenosa mase, stoga adsorbent dostiže zasićenje brže, a vreme iscrpljivanja kolone se skraćuje. Rezultati pokazuju da maksimalni adsorpcioni kapacitet za MMT je 6 puta veći nego u slučaju nemodifikovanog tufa.



Slika 36. Uticaj ulazne koncentracije PO_4^{3-} jona na probojnu krivu: (●) T, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ mg/dm}^3$, (○) T, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 120 \text{ mg/dm}^3$, (■) MMT, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ mg/dm}^3$ i (□) MMT, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 120 \text{ mg/dm}^3$. Eksperimentalni uslovi rada kolone: brzina protoka $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$.

Tabela 22. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na T i MMT u koloni pri eksperimentalnim uslovima rada kolone: $\text{pH}_i = 4,0$ na $25\text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45\text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 60\text{ mg/dm}^3$.

Uzorak	Q (cm^3/min)	t_{total} (min)	m_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_e (mg/g)	Ukupno uklanjanje (%)
T	4	125	30,0	9,37	0,208	31,2
MMT	4	1040	250	55,6	1,24	22,2
MMT	8	785	377	41,3	0,918	11,0

Tabela 23. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na T i MMT u koloni pri eksperimentalnim uslovima rada kolone: brzina protoka $Q = 4\text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25\text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45\text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 120\text{ mg/dm}^3$.

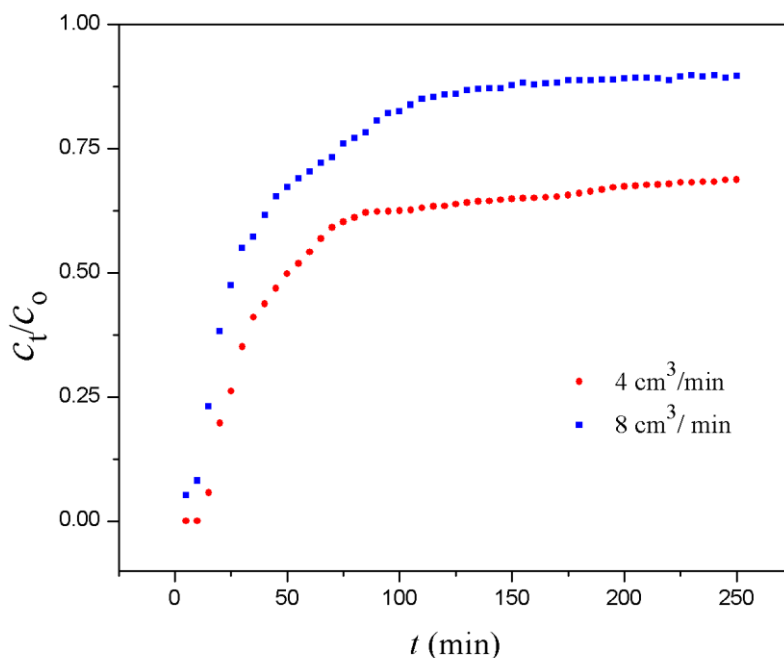
Uzorak	t_{total} (min)	m_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_e (mg/g)	Ukupno uklanjanje (%)
T	70	36,0	11,0	0,244	30,5
MMT	970	467	58,7	1,30	12,6

Tabela 24. Parametri istovremene adsorpcije PO_4^{3-} i $\text{As}_2\text{O}_5^{3-}$ jona na MMT u koloni pri eksperimentalnim uslovima rada kolone: brzina protoka $Q = 4\text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25\text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45\text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 20\text{ mg/dm}^3$, $c_i(\text{As(V)}) = 20\text{ mg/dm}^3$.

	t_{total} (min)	m_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_e (mg/g)	Ukupno uklanjanje (%)
PO_4^{3-}	305	24,7	9,45	0,210	38,2
$\text{As}_2\text{O}_5^{3-}$	470	37,6	13,0	0,289	34,5

Uticaj brzine protoka na adsorpciju fosfata

Uticaj protoka na adsorpciju fosfata ispitivan je na MMT adsorbentu sa dva različita protoka 4 i 8 cm³/min i početnom koncentracijom fosfata od 60 mg/dm³. Eksperimentalno dobijene krive prikazane su na slici 37.



Slika 37. Uticaj protoka na adsorpciju PO₄³⁻ jona na MMT. Eksperimentalni uslovi rada kolone: pH_i = 4,0 na 25 °C, masa adsorbenta m = 45 g, c_i(PO₄³⁻) = 60 mg/dm³.

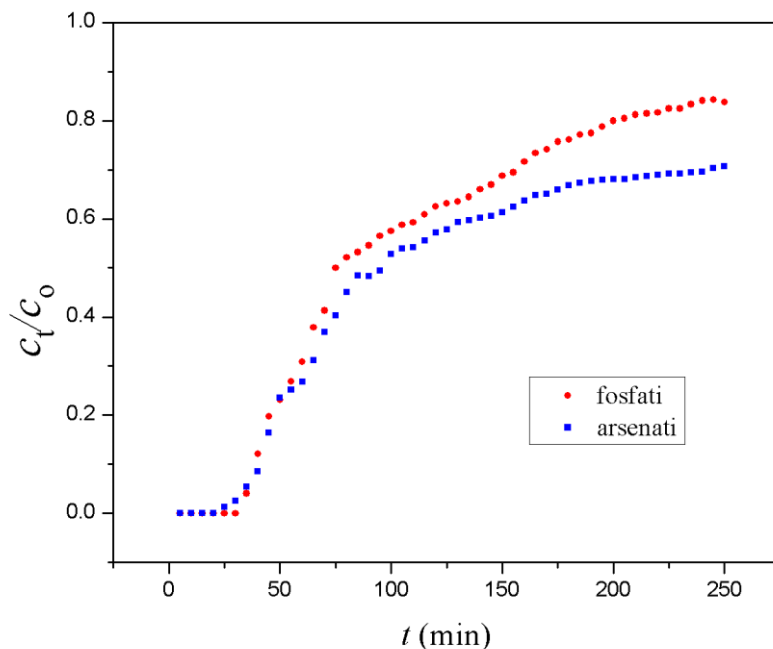
Evidentno je da obe krive imaju sličan oblik sa dve prevojne tačke i tri segmenta. Prvi segment (oko 30 min) sugerise da je adsorpcija brza i da se odvija na spoljašnjoj površini granula ispune. Druga faza, između dve prevojne tačke, ukazuje da se proces nastavlja kao kombinacija film/unutarčestičnog difuzionog procesa. Poslednji segment odgovara sporij adsorpciji, gde je difuzija u unutrašnjim porama granula MMT ograničavajući faktor brzine adsorpcionog procesa. Činjenica da je kriva za protok od 8 cm³/min pomerenaviše u poređenju sa krivom za protok od 4 cm³/min ukazuje da brži protok influenta ne obezbeđuje dovoljno kontaktnog vremena sa adsorbentom što prouzrokuje manji obim uklanjanja fosfata.

Ispitivanje istovremene adsorpcije fosfatnih i arsenatnih jona

Arsen je jedan od često prisutnih zagađivača u vodi. Zbog svoje toksičnosti i negativnog uticaja na zdravlje potrebno ga je ukloniti tokom tretmana vode. U podzemnim vodama se uglavnom nalazi kao trovalentni, As(III), i petovalentni jon As(V). Većina postupaka za uklanjanje arsena iz vode podrazumeva oksidaciju As(III) u As(V) i zatim uklanjanje As(V) jona. Jedna od najboljih tehnologija za uklanjanje arsena iz vode za piće je adsorpcija

Istovremena adsorpcija fosfatnih i arsenatnih jona ispitivana je na MMT adsorbentu korišćenjem rastvora početne koncentracije 20 mg/dm^3 As(V)/fosfat ($\text{pH} = 4$) i protoku od $4 \text{ cm}^3/\text{min}$. Visina ispune kolone iznosila je kao i u prethodnim eksperimentima 16 cm (45 g adsorbenta). Eksperimentalni podaci, prikazani su na slici 37, pokazuju da postoji analogija između adsorpcije ove dve vrste jona.

Slika 38 pokazuje da je probojna kriva za arsenatni jon sličnog oblika kao i kriva za fosfate. Kriva je pomerenjena nešto niže u odnosu na probojnu krivu fosfata, što je najverovatnije posledica veće koncentracije arsenatnih jona u rastvoru.



Slika 38. Eksperimentalne krive istovremene adsorpcije arsenatnih i fosfatnih jona na MMT. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i((\text{PO}_4^{3-})/\text{As}(\text{V})) = 20 \text{ mg/dm}^3$.

Primena modela na adsorpciju u koloni

Na eksperimentalne podatke adsorpcije u koloni primenjena su četiri adsorpciona modela: Bohart-Adams-ov, Thomas-ov, Yoon-Nelson-ov i Yan-ov model. Nakon nelinearnog fitovanja (jednačine 29 – 32) dobijeni parametri prikazani su u tabelama 25 – 31. Rezultati su pokazali da je Yan-ov model, empirijski izveden na osnovu adsorpcije teških metala u koloni, najpogodniji za opisivanje adsorpcije fosfata na adsorbentima T i MMT u dinamičkim uslovima.

Tabela 25. Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na T korišćenjem Bohart-Adams-ovog, Thomas-ovog, Yoon-Nelson-ovog i Yan-ovog modela. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model	Parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Bohart – Adams	$K_{\text{BA}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,00149	0,00282	0,978
Thomas	$K_{\text{Th}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,00153	0,00282	0,979
	$q_{\text{T}} (\text{mg}/\text{g})$	0,201		
Yoon – Nelson	$K_{\text{YN}} (1/\text{min})$	0,092	0,00282	0,979
	$\tau (\text{min})$	37,7		
Yan	$K_{\text{Y}} (\text{dm}^6/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,00220	0,000468	0,997
	$q_{\text{Y}} (\text{mg}/\text{g})$	0,0576		

Tabela 26. Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na T korišćenjem Bohart-Adams-ovog, Thomas-ovog, Yoon-Nelson-ovog i Yan-ovog modela. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 120 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model	Parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Bohart – Adams	$K_{\text{BA}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000941	0,00127	0,984
Thomas	$K_{\text{Th}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000908	0,00119	0,986
	$q_{\text{T}} (\text{mg}/\text{g})$	0,247		
Yoon – Nelson	$K_{\text{YN}} (1/\text{min})$	0,109	0,00119	0,986
	$\tau (\text{min})$	23,1		
Yan	$K_{\text{Y}} (\text{dm}^6/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,0000878	0,000289	0,997
	$q_{\text{Y}} (\text{mg}/\text{g})$	0,0851		

Tabela 27. Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na MMT korišćenjem Bohart-Adams-ovog, Thomas-ovog, Yoon-Nelson-ovog i Yan-ovog modela. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model	Parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Bohart – Adams	$K_{\text{BA}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,0000595	0,0183	0,425
Thomas	$K_{\text{Th}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000135	0,0127	0,607
	$q_{\text{T}} (\text{mg}/\text{g})$	0,466		
Yoon – Nelson	$K_{\text{YN}} (1/\text{min})$	0,00811	0,0127	0,607
	$\tau (\text{min})$	87,4		
Yan	$K_{\text{Y}} (\text{dm}^6/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,0000536	0,00354	0,891
	$q_{\text{Y}} (\text{mg}/\text{g})$	0,443		

Tabela 28. Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na MMT korišćenjem Bohart-Adams-ovog, Thomas-ovog, Yoon-Nelson-ovog i Yan-ovog modela. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 120 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model	Parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Bohart – Adams	$K_{\text{BA}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,0000499	0,0169	0,464
Thomas	$K_{\text{Th}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,0000742	0,0154	0,519
	$q_{\text{T}} (\text{mg}/\text{g})$	0,337		
Yoon – Nelson	$K_{\text{YN}} (1/\text{min})$	0,00890	0,0154	0,519
	$\tau (\text{min})$	31,6		
Yan	$K_{\text{Y}} (\text{dm}^6/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,0000272	0,00480	0,850
	$q_{\text{Y}} (\text{mg}/\text{g})$	0,454		

Tabela 29. Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka adsorpcije PO_4^{3-} jona na MMT korišćenjem Bohart-Adams-ovog, Thomas-ovog, Yoon-Nelson-ovog i Yan-ovog modela. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 8 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model	Parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Bohart – Adams	$K_{\text{BA}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000162	0,0177	0,585
Thomas	$K_{\text{Th}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000384	0,00829	0,809
	$q_{\text{T}} (\text{mg}/\text{g})$	0,384		
Yoon – Nelson	$K_{\text{YN}} (1/\text{min})$	0,0230	0,00829	0,809
	$\tau (\text{min})$	36,4		
Yan	$K_{\text{Y}} (\text{dm}^6/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000166	0,00862	0,980
	$q_{\text{Y}} (\text{mg}/\text{g})$	0,260		

Tabela 30. Vrednosti parametara za PO_4^{3-} dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka istovremene adsorpcije PO_4^{3-} i $\text{As}_2\text{O}_5^{3-}$ jona na MMT korišćenjem Bohart-Adams-ovog, Thomas-ovog, Yoon-Nelson-ovog i Yan-ovog modela. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 20 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $c_i(\text{As(V)}) = 20 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model	Parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Bohart – Adams	$K_{\text{BA}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000882	0,00867	0,894
Thomas	$K_{\text{Th}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000930	0,00852	0,898
	$q_{\text{T}} (\text{mg}/\text{g})$	0,189		
Yoon – Nelson	$K_{\text{YN}} (1/\text{min})$	0,0186	0,00852	0,898
	$\tau (\text{min})$	106		
Yan	$K_{\text{Y}} (\text{dm}^6/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000366	0,00162	0,981
	$q_{\text{Y}} (\text{mg}/\text{g})$	0,0892		

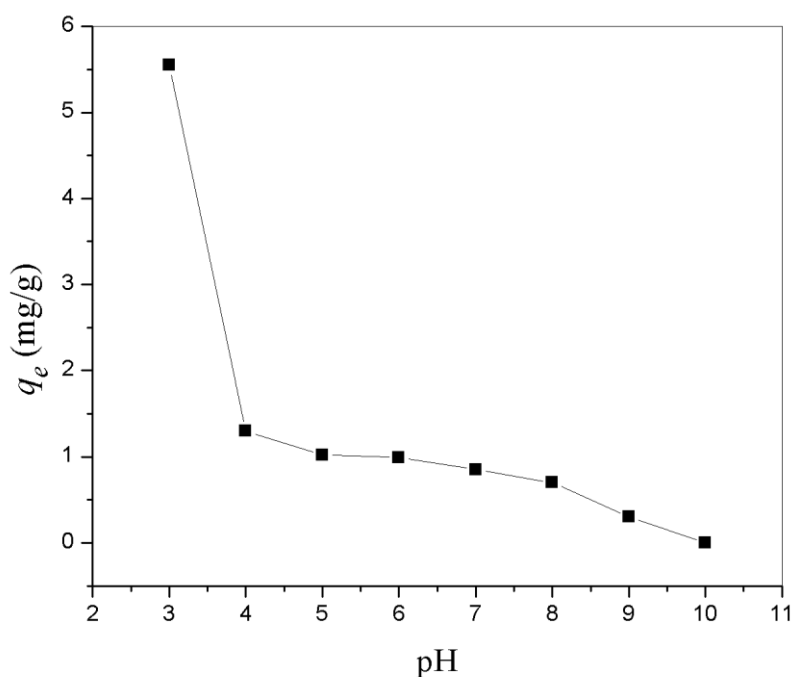
Tabela 31. Vrednosti parametara za $\text{As}_2\text{O}_5^{3-}$ dobijenih fitovanjem eksperimentalnih podataka istovremene adsorpcije PO_4^{3-} i $\text{As}_2\text{O}_5^{3-}$ jona na MMT korišćenjem Bohart-Adams-ovog, Thomas-ovog, Yoon-Nelson-ovog i Yan-ovog modela. Eksperimentalni uslovi rada kolone: protok $Q = 4 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{pH}_i = 4,0$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, masa adsorbenta $m = 45 \text{ g}$, $c_i(\text{PO}_4^{3-}) = 20 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $c_i(\text{As(V)}) = 20 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model	Parametri		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Bohart – Adams	$K_{\text{BA}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000540	0,0127	0,788
Thomas	$K_{\text{Th}} (\text{dm}^3/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000676	0,0105	0,829
	$q_{\text{T}} (\text{mg}/\text{g})$	0,230		
Yoon – Nelson	$K_{\text{YN}} (1/\text{min})$	0,0135	0,0105	0,829
	$\tau (\text{min})$	129		
Yan	$K_{\text{Y}} (\text{dm}^6/(\text{mg} \cdot \text{min}))$	0,000291	0,00232	0,962
	$q_{\text{Y}} (\text{mg}/\text{g})$	0,135		

5.4.4. UTICAJ pH RASTVORA NA ADSORPCIJU I MEHANIZAM ADSORPCIJE, ZETA POTENCIJAL

Ispitan je i uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju fosfata na uzorku MMT. Na slici 39 je prikazana zavisnost ravnotežnih adsorbovanih količina fosfata u pH opsegu od 3 do 10.

Na osnovu prikazanog grafika može se zaključiti da kapacitet adsorpcije raste sa opadanjem pH vrednosti rastvora i dostiže najveću vrednost na pH 3, u skladu sa literaturom [175].



Slika 39. Uticaj pH vrednosti na adsorbovanu količinu PO_4^{3-} na uzorku MMT.

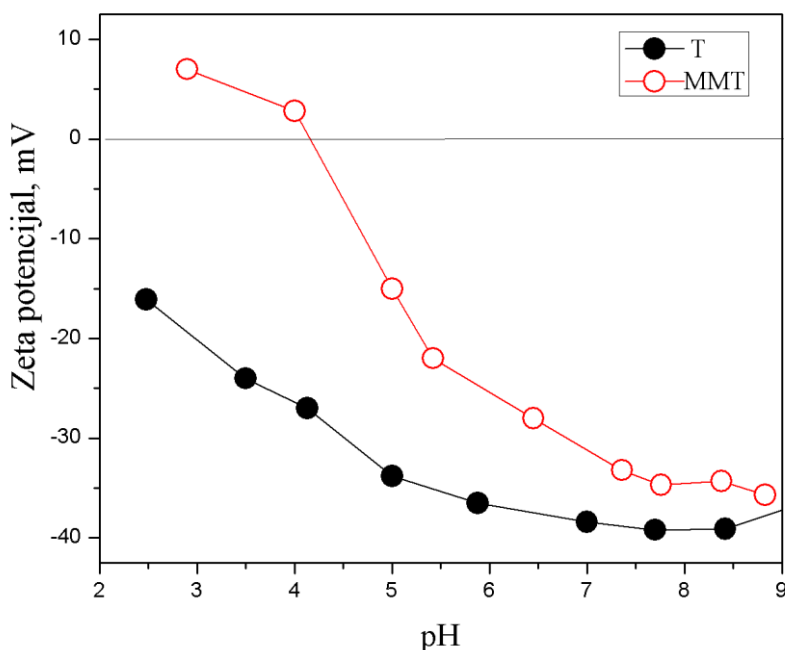
Eksperimentalni uslovi: $c_i = 50 \text{ mg/dm}^3$, odnos adsorbent/rastvor = $0,2 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$.

Da bi se sagledao mehanizam adsorpcije fosfata na MMT adsorbentu, ispitano je i površinsko naelektrisanje MMT kao adsorbenta, praćenjem vrednosti zeta (ζ) potencijala MMT sa promenom pH.

Zeta potencijal uzoraka t i MMT

Na slici 40 prikazane su promene u zeta (ζ) potencijalu u opsegu pH vrednosti 2,5 – 10 za uzorak tufa bez i nakon modifikacije magnetitom. Sprašeni uzorci T i MMT su prethodno uravnotežavani 24 h u rastvoru 0,01 M KNO_3 . Iz dijagrama se vidi da je površina tufa negativna u ispitivanom intervalu pH, što je i očekivano s obzirom da je glavna komponenta tufa SiO_2 , poznat po kiselim osobinama i niskoj vrednosti izoelektrične tačke, pH_{iet} [177].

Iz dobijene zavisnosti evidentno je da je oblaganje tufa magnetitom uticalo na smanjenje negativnog naelektrisanja i da je površina MMT čak pozitivno naelektrisana pri $\text{pH} \leq 4,5$, vrednost pH koja ujedno predstavlja pH_{iet} za MMT.

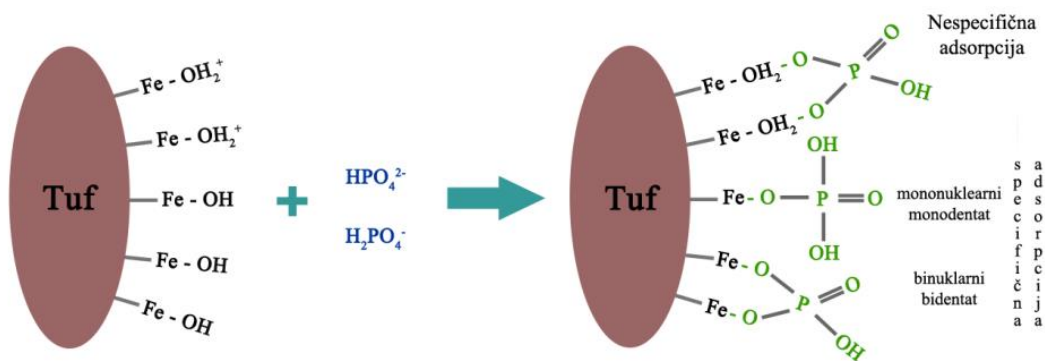


Slika 40. Zeta potencijal u zavisnosti od pH uzoraka T i MMT u 0,01M rastvoru KNO_3 .

Između zavisnosti na slikama 39 i 40, postoji jasna korelacija. U pH opsegu 3 – 7, preovlađujući oblik fosfatnih jona je H_2PO_4^- , dok je HPO_4^{2-} dominantan u opsegu od 7 do 10 [175,176]. Najbolji uslovi za odvijanje procesa adsorpcije fosfata od svih ispitivanih pH vrednosti su pri pH 3 vrednosti rastvora, gde je najveće dejstvo elektrostatičkih sila privlačenja između pozitivno naelektrisanih površinskih grupa $\text{Fe}(\text{OH}_2^+)$ i negativno naelektrisanih fosfatnih jona. Sa rastom pH vrednosti menja se i naelektrisanje površine MMT adsorbenta usled čega dolazi do smanjenja adsorpcije

zbog međusobnog odbijanja negativno naelektrisane površine MMT adsorbenta (FeO) i negativno naelektrisanih jona fosfata. Na pH 10 adsorpcioni kapacitet je jednak 0.

U prethodnom poglavlju je diskutovano da se adsorpcija fosfata odvija građenjem specifičnih, unutrašnjih, kompleksa (zamene OH površinskih grupa na magnetitu fosfatnim jonima), ali da je mehanizam vezivanja delimično i elektrostatičke prirode, privlačenje između protonovanih grupa magnetita i fosfatnog jona. Na slici 41 predstavljen je mogući mehanizam adsorpcije fosfata na tufu čija je površina modifikovana magnetitom.



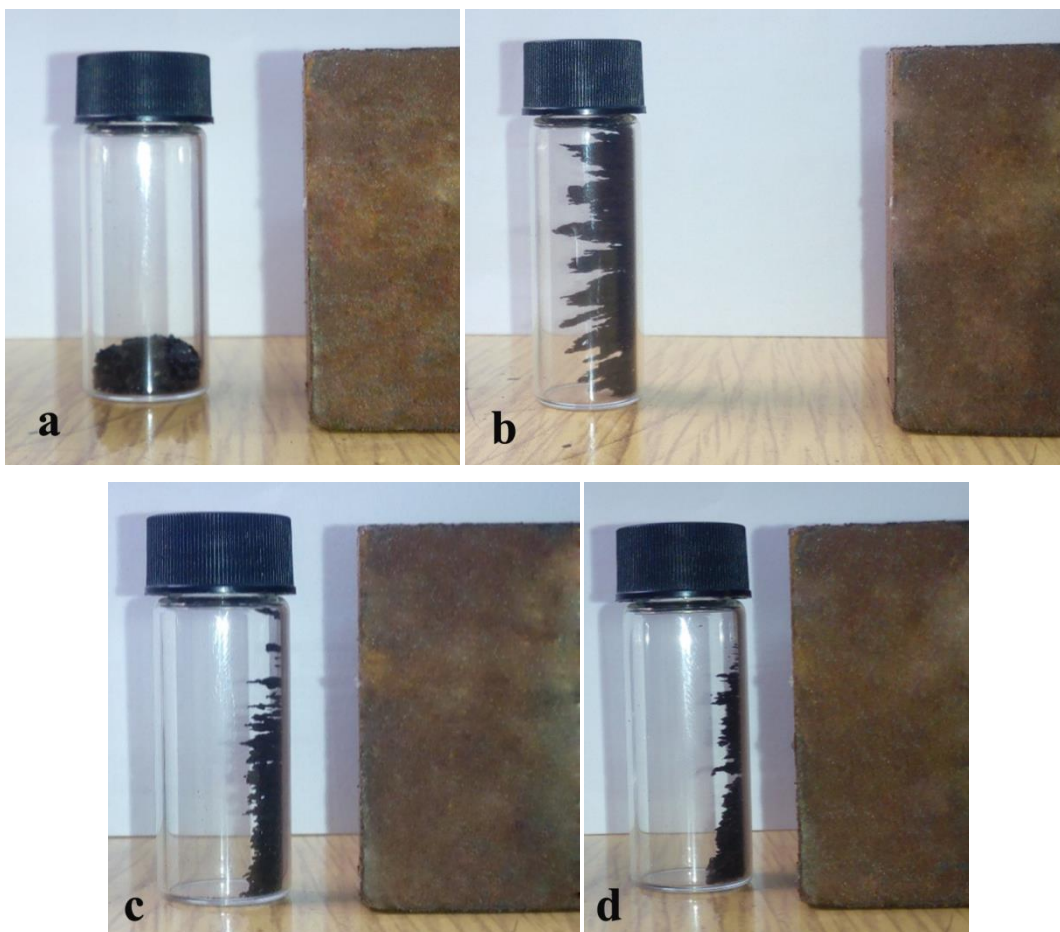
Slika 41. Pretpostavljeni mehanizam adsorpcije fosfata na MMT uzorku.

5.4.5. ADSORPCIONO-DESORPCIONI EKSPERIMENTI

Regeneracija i ponovna adsorpcija ispitivana je na uzorku MMT. Eksperimenti su izvođeni u dva ciklusa. Za adsorpcioni deo ciklusa korišćen je rastvor fosfata početne koncentracije $c_i = 50 \text{ mg/dm}^3$, na pH_i 4, a za desorpciju je korišćen 0,1 M rastvorom NaOH. Izvođena su adsorpciono-desorpciona uravnotežavanja u trajanju od 24 h pri odnosu adsorbent/rastvor od 10 g/dm^3 . Adsorpcioni kapacitet posle prvog ciklusa iznosio je 96,4% od prvobitnog adsorpcionog kapaciteta, a posle drugog 95,2% što ukazuje na dobru sposobnost za ponovno korišćenje magnetitom modifikovanog tufa.

5.5. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNOG KRIOGELA I KOMPOZITA UGLJENIČNI KRIOGEL/MAGNETIT

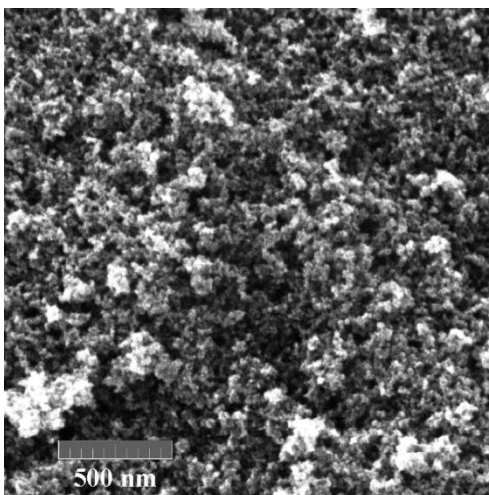
Sintetisano je ukupno 8 kompozitnih uzoraka ugljeni kriegel/magnetit korišćenjem metode koprecipitacije $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jona u prisustvu ugljeničnog kriogela. Na slici 42 prikazano je dejstvo magnetnog polja na magnetit, kriegel i dva kompozita. Očekivano, magnet najjače deluje na čist magnetit, a ne deluje na kriegel. Takođe evidentna su i magnetna svojstva kompozitnih materijala KKM1:1 i KKM3:1 pri čemu dejstvo magnetnog polja je nešto slabije na kompozit koji je sintetisan u odnosu 3:1 jer sadrži dosta manje magnetita. Činjenica da sintetisani kompozitni uzorci reaguju na spoljašnje magnetno polje bez razdvajanja faza ukazuje da su čestice magnetita ravnomerno i efikasno raspoređene na površini kriogela.



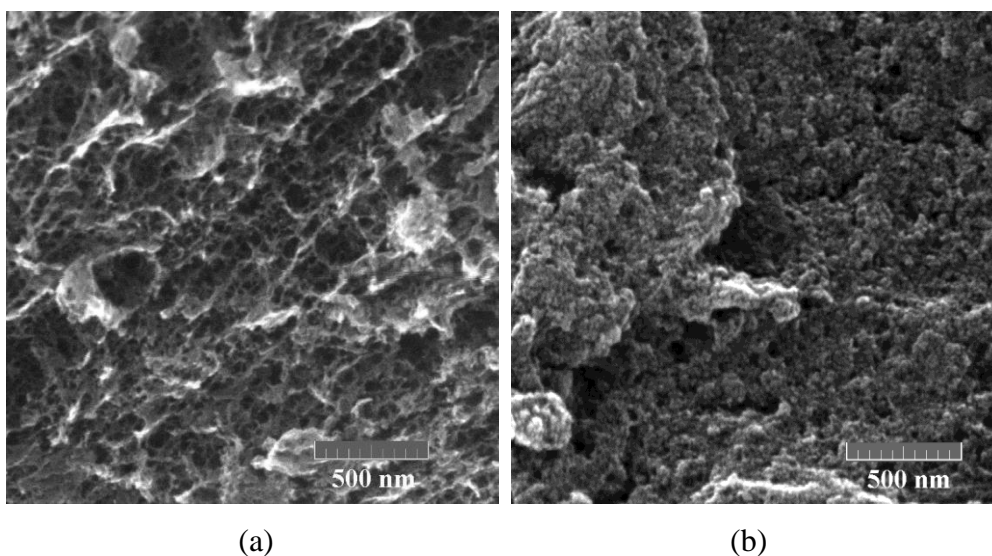
Slika 42. Ponašanje uzoraka u magnetnom polju: (a) kriegel, (b) magnetit, (c) KKM1:1, (d) KKM3:1.

5.5.1. MORFOLOŠKE OSOBINE KK I KOMPOZITNIH UZORAKA

Na slikama 43 – 48, prikazane su mikrografije magnetita, ugljeničnog kriogela (KK) i kompozitnih uzoraka magnetita sa ugljeničnim kriogelom. Na slici 43, uočava se da su čestice magnetita nanometarskih veličina, ali da su prisutni brojni aglomerati različitih dimenzija (50-400 nm). Izrazito porozna struktura KK, uočena na slici 44a, formirana je tokom procesa karbonizacije. Evidentno, na osnovu slike 44b, da je u toku procesa oksidacije došlo do narušavanja porozne strukture i da su pore manje uočljive. Površina uzorka postaje nepravilnija i sa sitnijim porama.

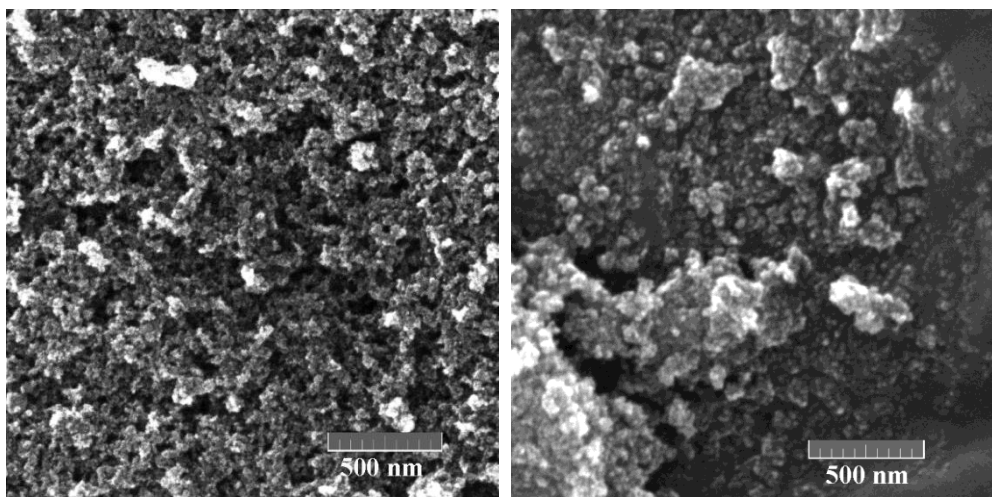


Slika 43. SEM mikrografija sintetičanog magnetita.



Slika 44. SEM mikrografije: (a) KK i (b) KKO.

Na slikama 45a i 47a, gde su prikazani uzorci KKM1:1 i KKM3:1, zapaža se prisustvo magnetita na površini kriogela, s tim da su čestice u velikoj meri aglomerisane i da formiraju sloj magnetita na površini kriogela. U slučaju kompozita koji je sintetisan sa tri puta manjom količinom kriogela, prekrivenost površine kriogela magnetitom je bolja, odnosno pore nisu uočljive kao kod uzorka pri većem odnosom KK/magnetit.



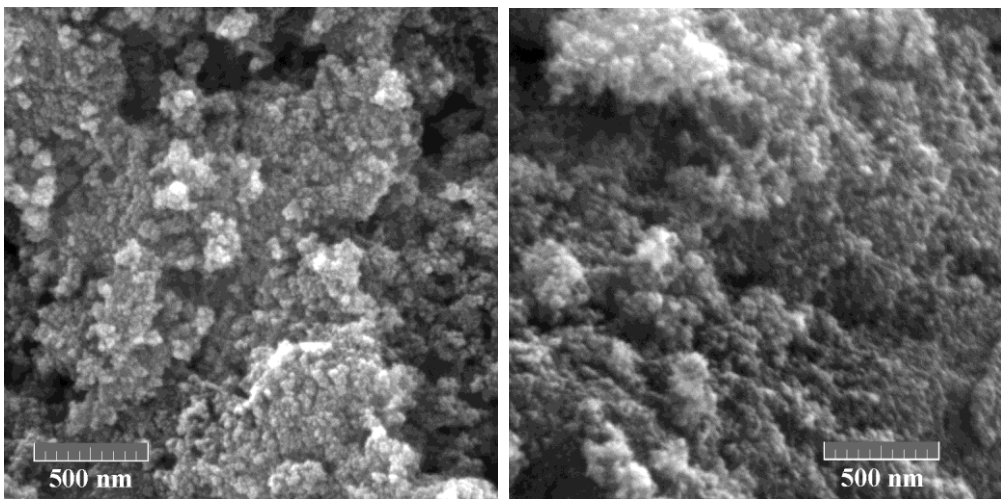
(a)

(b)

Slika 45. SEM mikrofografije: (a) KKM1:1 i (b) KKM1:1-HCl

U slučaju sinteze kompozita KKO/magnetit dobijenih korišćenjem 1:1 i 3:1 odnosa, uz upotrebu oksidisanog ugljeničnog kriogela (slike 46 i 48), uočava se veće prisustvo čestica. Novonastala faza magnetita formirana je u obliku manjih ili većih pahuljastih agregata na površini KKO, koji su prilično ravnomerno raspoređeni na česticama KKO. Pretpostavka je da se oksidacijom ugljeničnog kriogela formiraju oksidne funkcionalne grupe na površini, što olakšava formiranje nukleusa nove faze.

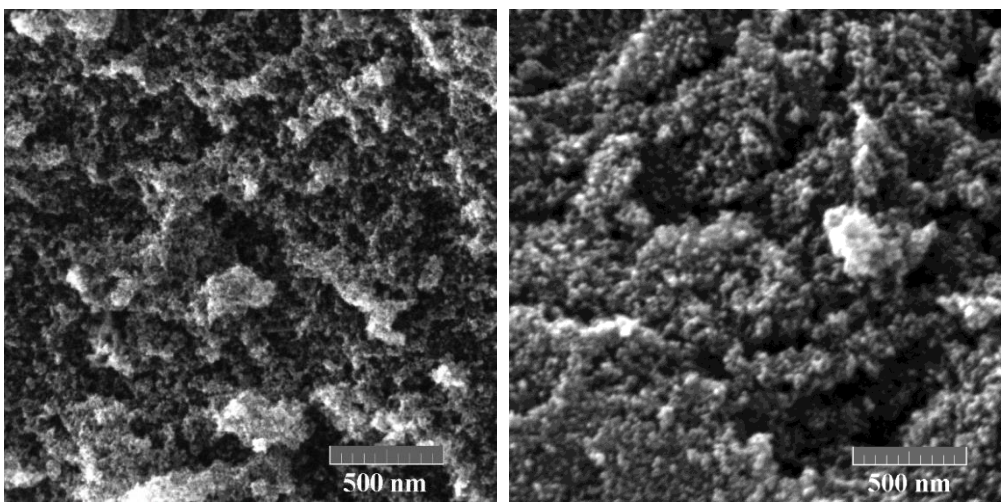
Mikrofografije kompozitnih uzoraka sintetisanih korišćenjem KK i KKO, pri oba ispitivana odnosa, ali uz dodatak rastvora HCl radi sprečavanja hidrolize jona gvožđa, prikazane su na slikama 45b, 46b, 47b i 48b. Rezultati pokazuju da postoji pozitivni efekat na stepen dispergovanja čestica magnetita. Prisustvo nehidrolizovanih jona gvožđa omogućilo je nukleaciju i ujednačen rast kristala/čestica magnetita, koji su ravnomerno raspoređeni po površini kriogela. Najhomogenija prekrivenost površine postignuta je korišćenjem oksidisanog kriogela sa odnosom 1:1 (uzorak KKOM1:1-HCl). Uočava se potpuna prekrivenost KKO površine magnetitom.



(a)

(b)

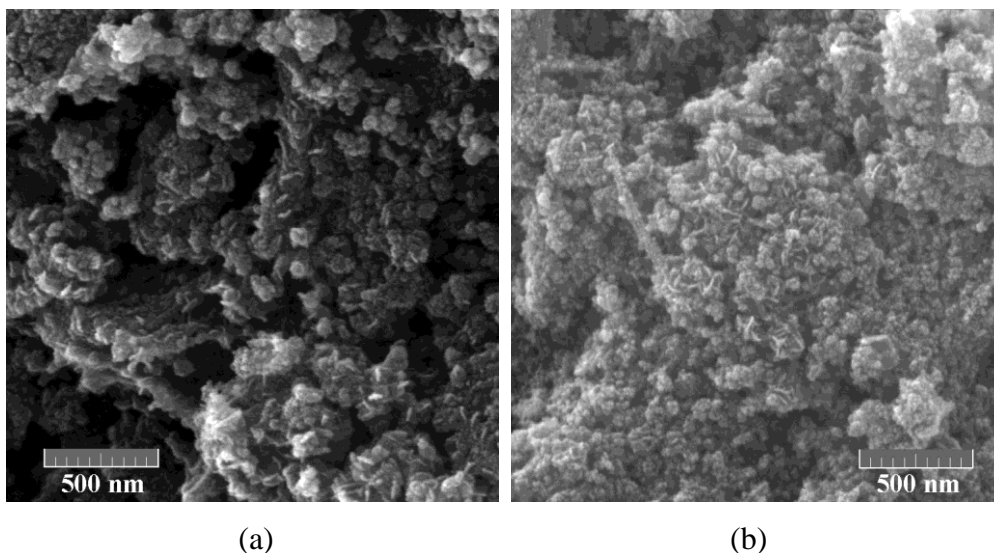
Slika 46. SEM mikrografije: (a) KKOM1:1 i (b) KKOM1:1-HCl.



(a)

(b)

Slika 47. SEM mikrografije: (a) KKM3:1 i (b) KKM3:1-HCl.

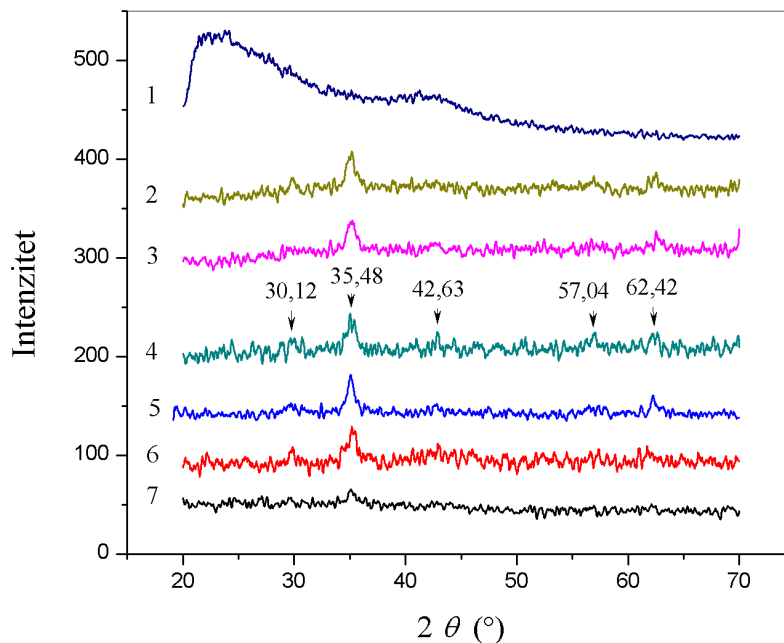


Slika 48. SEM mikrografije: (a) KKOM3:1 i (b) KKOM3:1-HCl.

5.5.2. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA KOMPOZITNIH UZORAKA

Na slici 49 su dati difraktogrami oksidisanog ugljeničnog kriogela i 6 kompozitnih uzoraka. Difraktogram uzorka KKO potvrđuje amorfnu strukturu. S druge strane kod kompozitnih uzoraka se uočavaju pikovi koji odgovaraju kubnoj strukturi magnetita prema kartici JCPDS (65-3107). Pikovi su slabog intenziteta što ukazuje da su zastupljeni kristaliti malih dimenzija.

Iz tabele 32, gde su prikazane veličine kristalita magnetita u kompozitnim uzorcima, zapaža se da su svi uzorci približno istog reda veličine kristalita oko 10 nm, ali i da uzorci sa više magnetita imaju veće kristalite. Veličina kristalita zavisi od broja stvorenih nukleusa na površini kriogela i što je veći broj nukleacionih mesta kristaliti će biti manjih dimenzija. Pri sintezama sa istim odnosom ugljenični kriogel/magnetit, najmanju veličinu kristalita bi trebalo da imaju uzorci sa najboljom dispergovanošću magnetita na površini, tj. sa najvećim brojem nukleacionih mesta (uzorci sa oksidanim kriogelom). Međutim ovakav zaključak je teško potvrditi rezultatima prikazanim u tabeli 32 prvenstveno zbog toga što su kristaliti svih kompozitnih uzoraka malih dimenzija, pa je greška određivanja veličine kristalita dosta velika, imajući u vidu difuznost difrakcionih pikova.



Slika 49. Difraktogrami kompozitnih uzoraka: (1) KKO; (2) KKOM1:1-HCl; (3) KKOM1:1; (4) KKM1:1-HCl; (5) KKM1:1; (6) KKM3:1-HCl; (7) KKOM3:1.

Tabela 32. Veličine kristalita magnetita u kompozitnim uzorcima

Uzorak	KKOM 1:1-HCl	KKOM1:1	KKM 1:1-HCl	KKM1:1	KKM 3:1-HCl	KKOM3:1
Veličina kristalita, nm	10,8	14,5	15,6	9,0	7,9	10,9

5.5.3. INFRACRVENA ANALIZA KOMPOZITNIH UZORAKA

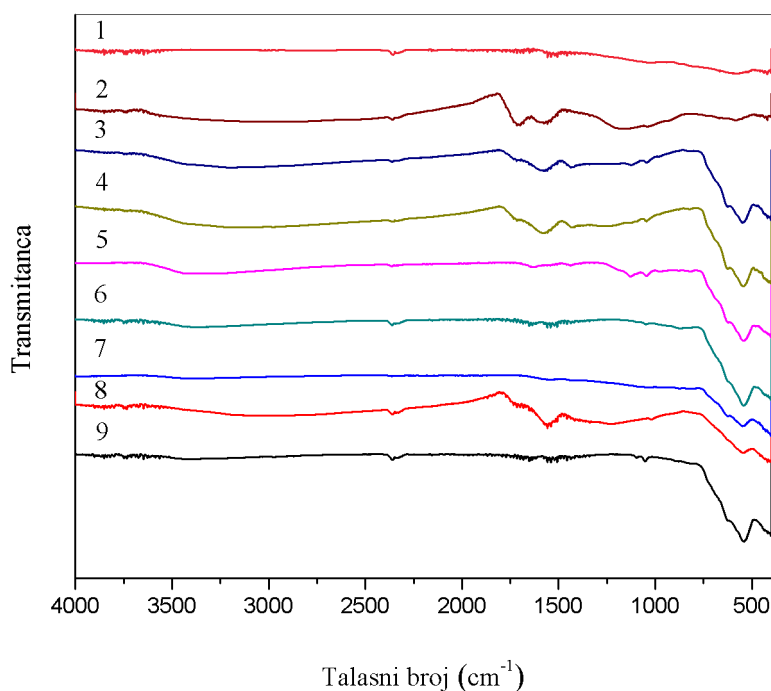
Površina ugljeničnog kriogela (KK), oksidisanog ugljeničnog kriogela (KKO), čistog magnetita i 6 kompozitnih uzoraka analizirane su infracrvenom spektrometrijom i dobijeni FT-IR spektri su prikazani na slikama 50 i 51.

Na slici 50 dat je objedinjen prikaz FT-IR spektara za 9 uzoraka. U svim spektrima uočava se traka slabog intenziteta oko 3740 cm^{-1} koja se vezuje za OH vibracije koje potiču od fisorbovane vode na površini materijala.

Traka visokog intenziteta oko talasnog broja 580 cm^{-1} odgovara vibracijama Fe–O veze. Traka je prisutna kod čistog magnetita i kod kompozitnih uzoraka, s tim da

je većeg intenziteta kod uzoraka sintetisanih u odnosu 1:1 ugljenični kriogel/magnetit nego kod odnosa 3:1, u skladu sa većim sadržajem magnetita.

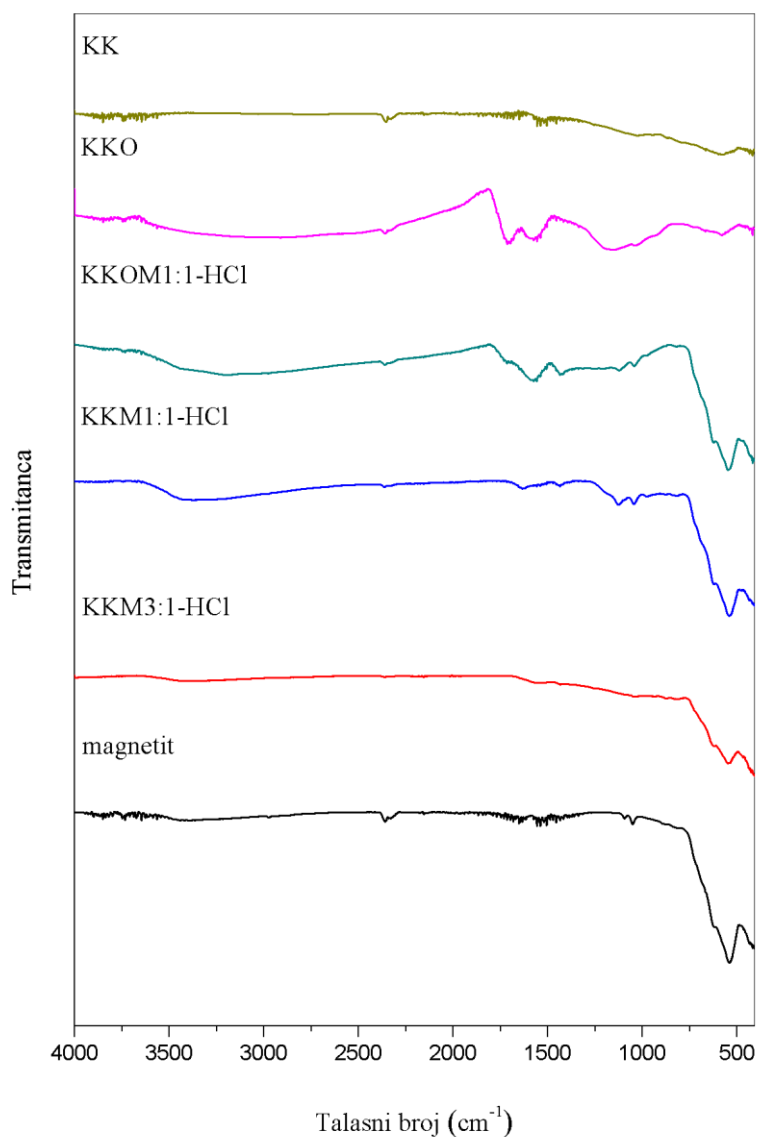
Na osnovu spektara koji odgovaraju uzorcima na bazi oksidisanog kriogela, slike 50 i 51, može se uočiti postojanje trake na oko 1720 cm^{-1} koja ukazuje na prisustvo C=O veza, kao i trake na oko 1570 cm^{-1} koja ukazuje na postojanje C—O veza. Ove trake potvrđuju uspešnu oksidaciju ugljeničnog kriogela, s obzirom na povećanje broja oksidnih grupa na površini. U oblasti između 1100 i 1400 cm^{-1} takođe se javljaju nove trake koje nisu karakteristične za ugljenični kriogel, što ukazuje da su i ove trake nastale kao posledica oksidacije.



Slika 50. FT-IR spektri uzoraka: (1) KK; (2) KKO; (3) KKOM1:1-HCl; (4) KKOM1:1; (5) KKM1:1-HCl; (6) KKM1:1; (7) KKM3:1-HCl; (8) KKOM3:1 i (9) magnetit.

Na slici 51 kod spektara kompozitnih uzoraka na bazi oksidisanog kriogela primećuje se značajno smanjenje intenziteta trake koja se odnosi na prisustvo C=O veza, dok intenzitet trake koja ukazuje na C—O vezu ostaje približno isti. Iz ovakvih rezultata proizilazi da se magnetit vezuje za površinu KKO preko C=O veze i da bi se

povećanjem ovih veza na površini kriogela obezbedilo bolje prekrivanje kriogela magnetitom.



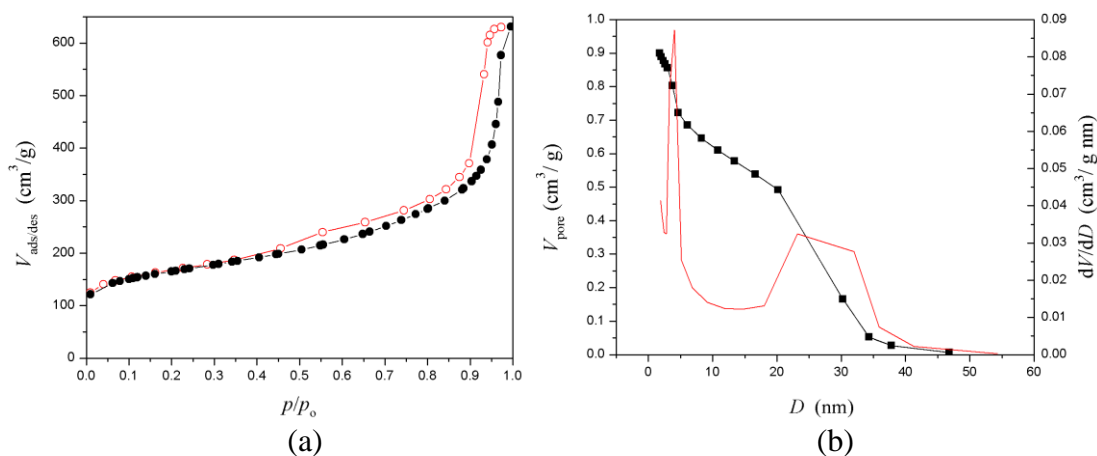
Slika 51. FT-IR spektri KK, KKO i kompozitnih uzoraka KKOM1:1-HCl, KKM1:1-HCl, KKM3:1-HCl.

5.5.4. SPECIFIČNA POVRŠINA KOMPOZITNIH UZORAKA

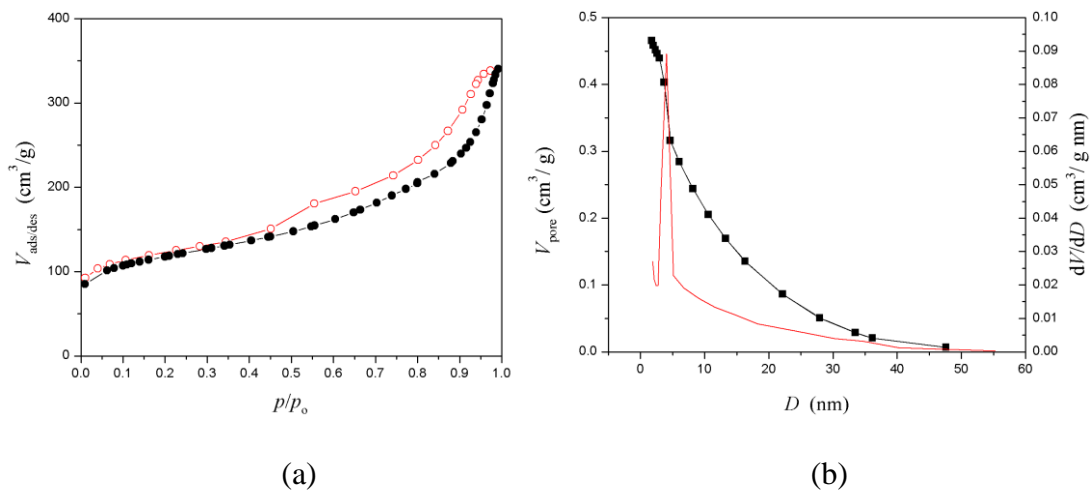
Na slikama 52 – 59 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme i raspodela veličina pora neoksidisanog i oksidisanog ugljeničnog kriogela i 6 uzoraka kompozitnih materijala. Po IUPAC klasifikaciji [173], izoterme svih uzoraka su tipa IV jer pokazuju

histerezisni oblik. Zbog činjenice da se ne javlja plato pri visokim vrednostima p/p_0 , histerezis ovih uzoraka je tipa H3 ili H4. Razlika između H3 i H4 je u izgledu adsorpcione krive, koja u slučaju histerezisa H3 odgovara tipu 2, dok u slučaju H4 predstavlja kombinaciju tipa 1 i tipa 2. Tip adsorpcione izoterme 2 je karakterističan za neporozne ili makroporozne materijale, dok je tip 1 karakterističan za mikroporozne materijale. U tom smislu, tip histerezisne petlje H3 je karakterističan za mezo-makroporozne materijale, a tip H4 za materijale koji sadrže značajne udele i mikro- i mezo- i makropora.

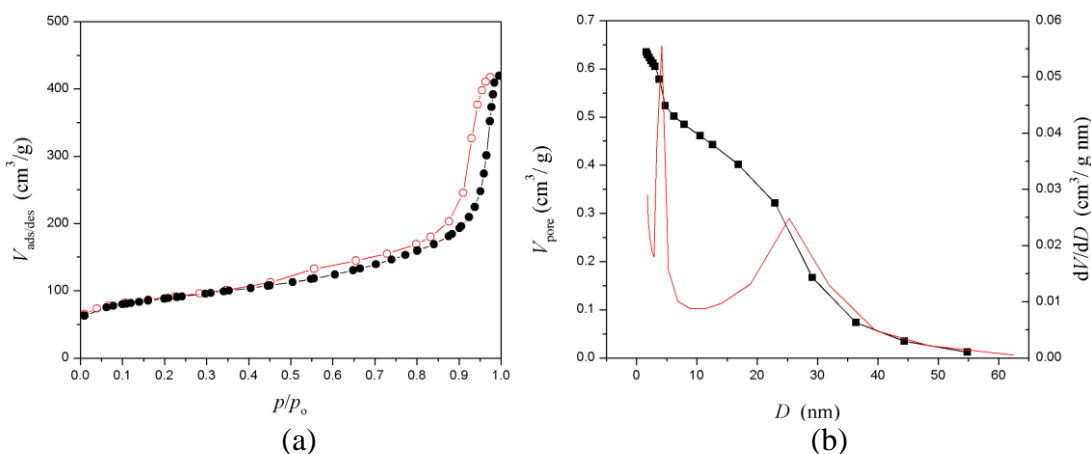
Na osnovu adsorpciono-desorpcionih izotermi određene su specifične površine uzoraka (S_{BET}), ukupna zapremina pora, zapremine mezopora i mikropora kao i srednji prečnik pora (D_{sr}) i prečnik najzastupljenijih pora (D_{max}) i rezultati su prikazani u tabeli 33.



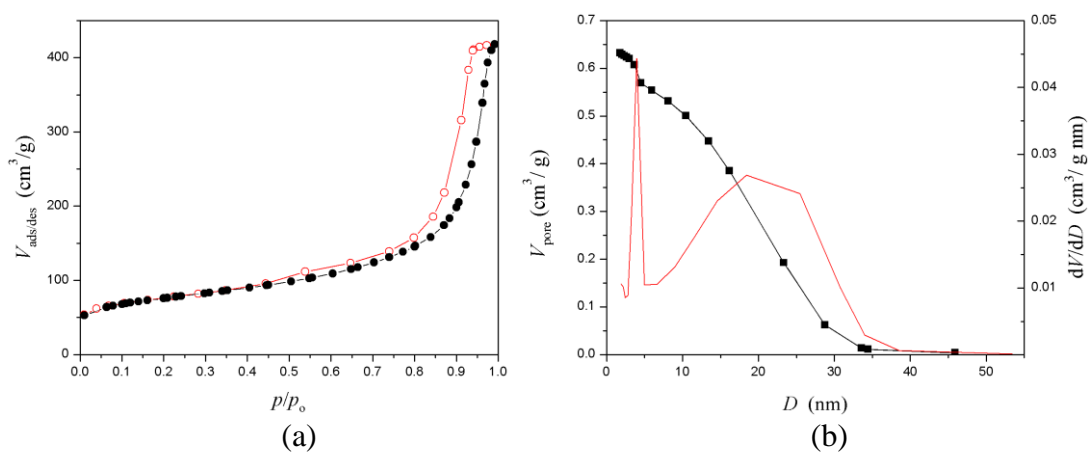
Slika 52. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KK;
(b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) na KK.



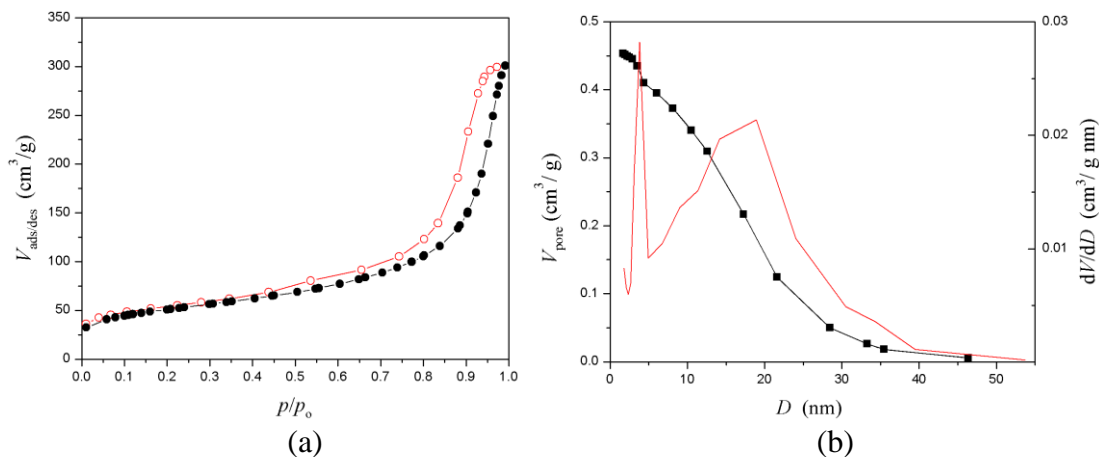
Slika 53. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KKO; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) na KKO.



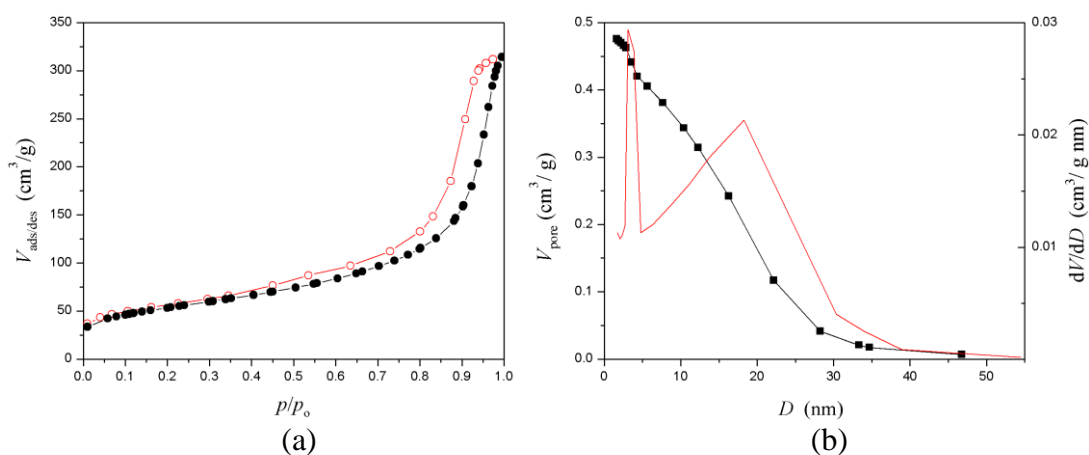
Slika 54. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KKM 1:1; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) KKM 1:1.



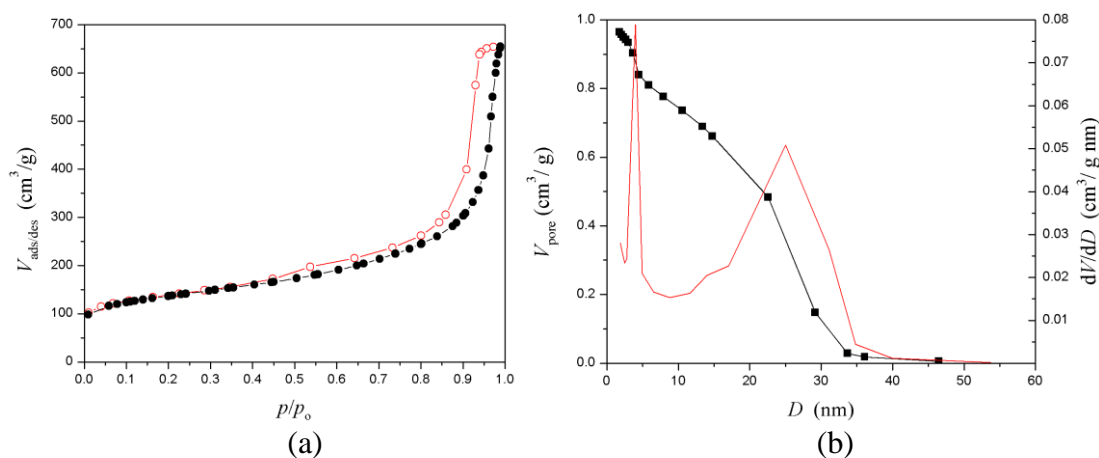
Slika 55. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KKM 1:1-HCl; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) KKM 1:1-HCl.



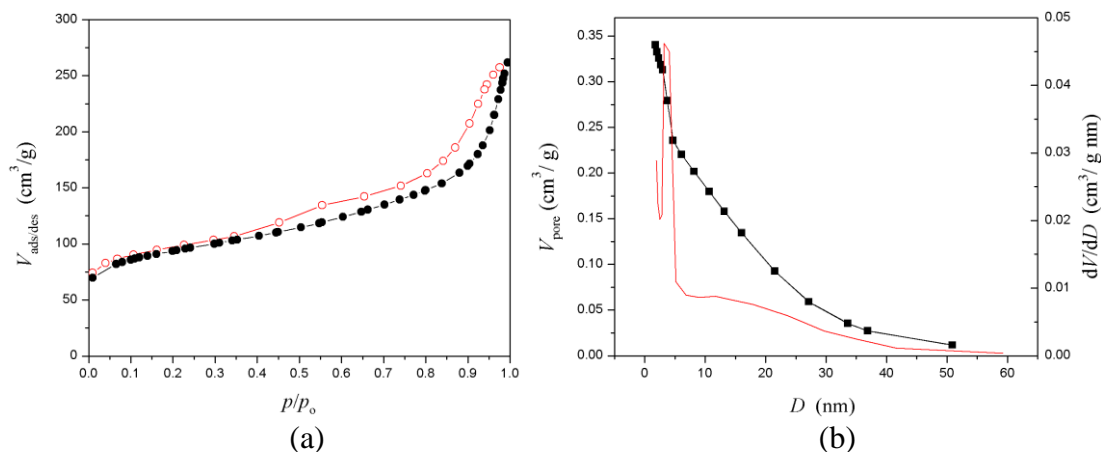
Slika 56. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KKOM 1:1; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) KKOM 1:1.



Slika 57. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KKOM 1:1-HCl; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) KKOM 1:1-HCl.



Slika 58. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KKM 3:1-HCl; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) KKM 3:1-HCl.



Slika 59. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na KKOM 3:1; (b) zapremina (■) i raspodela veličina pora (□) KKOM 3:1.

Tabela 33. Teksturalne karakteristike kompozitnih uzoraka.

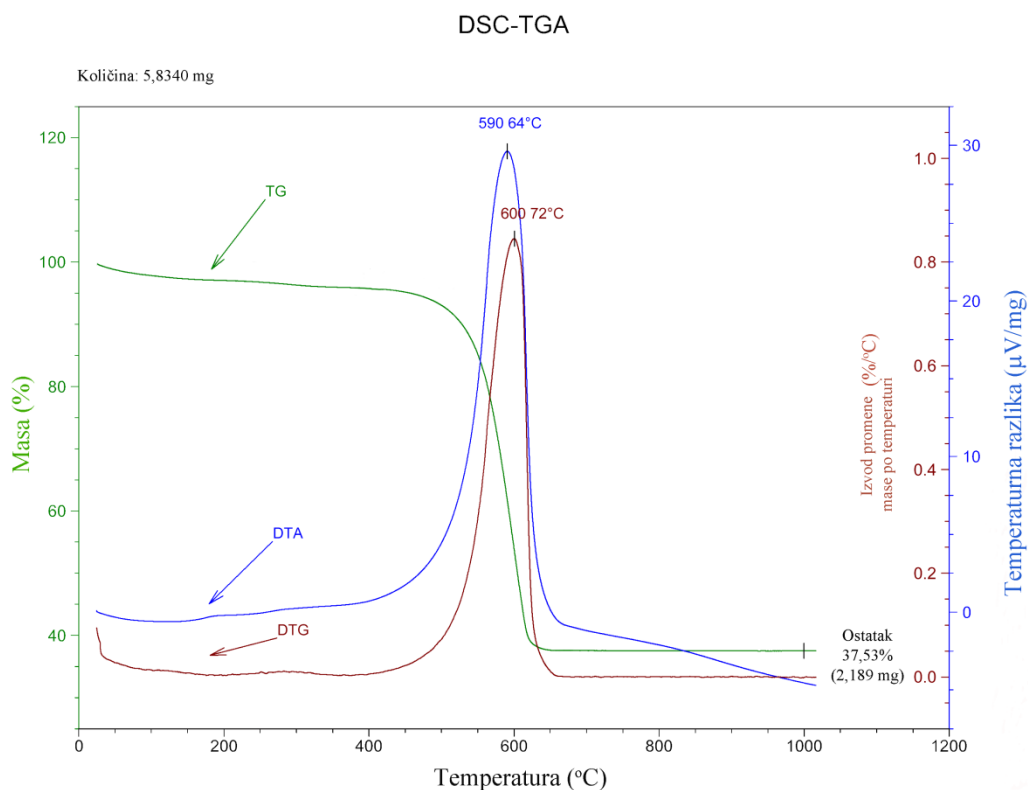
Uzorak	S_{BET} m^2/g	$V_{\text{pora, ukupno}}$ cm^3/g	V_{mezopora} cm^3/g	$V_{\text{mikropora}}$ cm^3/g	D_{srednje} nm	D_{max} nm
KK	538,8	0,9746	0,8994	0,2132	9,08	3,86; 26,3
KKO	384,3	0,5233	0,4653	0,1516	6,50	4,12
KKM1:1	293,0	0,6454	0,6349	0,1118	9,9	4,16; 25,3
KKM1:1-HCl	251,7	0,6447	0,6318	0,0943	11,5	4,02; 21,1
KKOM1:1	173,2	0,4634	0,4535	0,0605	10,7	3,90; 17,4
KKOM1:1-HCl	184,3	0,4822	0,4759	0,0614	9,7	3,37; 18,9
KKM3:1-HCl	450,0	1,0110	0,9642	0,1736	10,8	4,02; 25,0
KKOM3:1	302,2	0,3982	0,3402	0,1231	6,76	3,60

Iz prikazanih rezultata proizilazi da ugljeni kriogel ima poroznu strukturu u kojoj dominiraju mezopore sa značajnim udelom mikropora (tabela 33). Procesom oksidacije narušava se postojeća struktura i dolazi do smanjenja zapremine pora i specifične površine (smanjenje od 35%). Međutim svrha oksidacije je da se obezbede nove oksidne grupe i mesta za nukleaciju na površini uzorka za koje će se vezati kristaliti magnetita. Formiranjem novih kompozitnih uzoraka stvara se i nova struktura

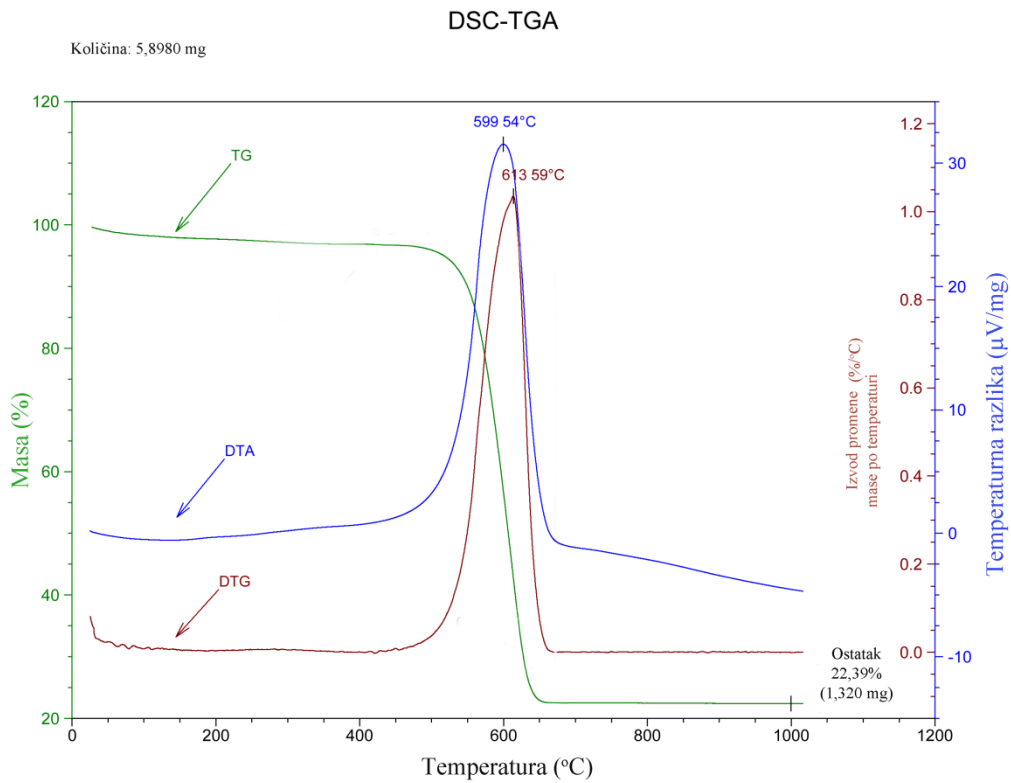
materijala. Kristaliti magnetita zauzimaju određenu zapreminu pora i dolazi do smanjenja ukupne zapremine mikro i mezopora kao i specifične površine. Povećanjem udela magnetita u uzorku smanjuje se specifična površina i zapremina pora ali raspodela veličine pora ostaje približno ista.

5.5.5. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA I TERMO-GRAVIMETRIJSKA ANALIZA KOMPOZITNIH UZORAKA

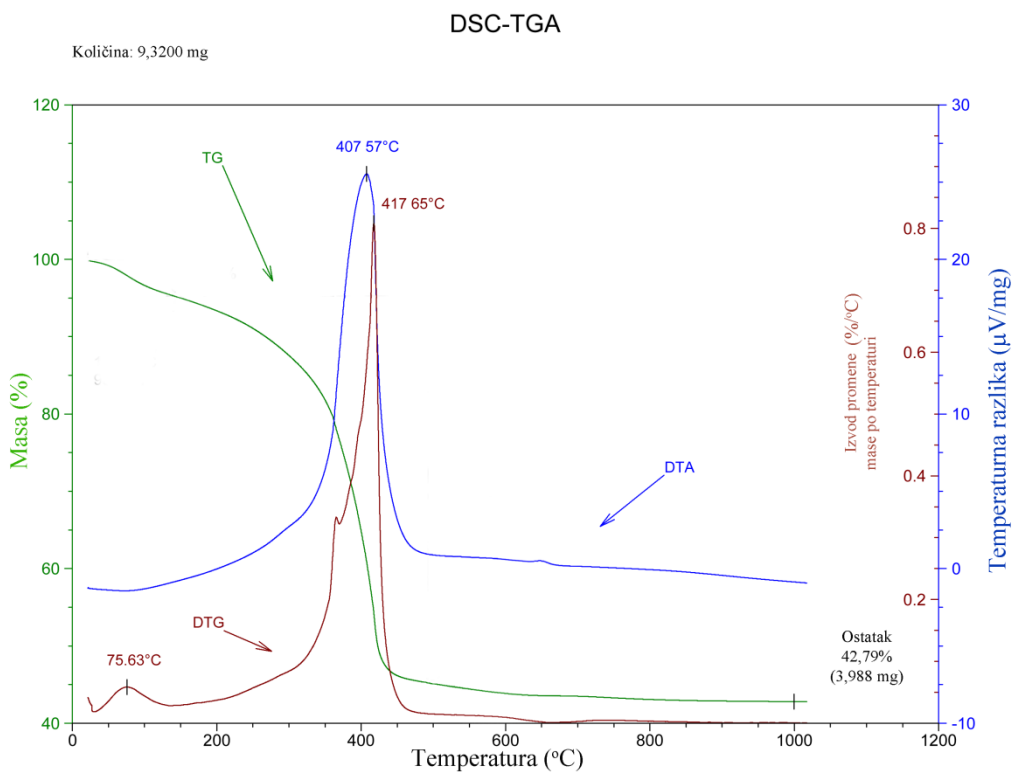
TG analizom je praćena promena mase kompozitnih uzoraka u zavisnosti od temperature s ciljem određivanja udela magnetita u kompozitu. Na slikama 60 – 63 su prikazani rezultati DTA-TGA analize za 4 uzorka kompozita. Pored DTA i TGA krivih, na slikama je prikazana i DTG kriva (diferencijal TGA krive).



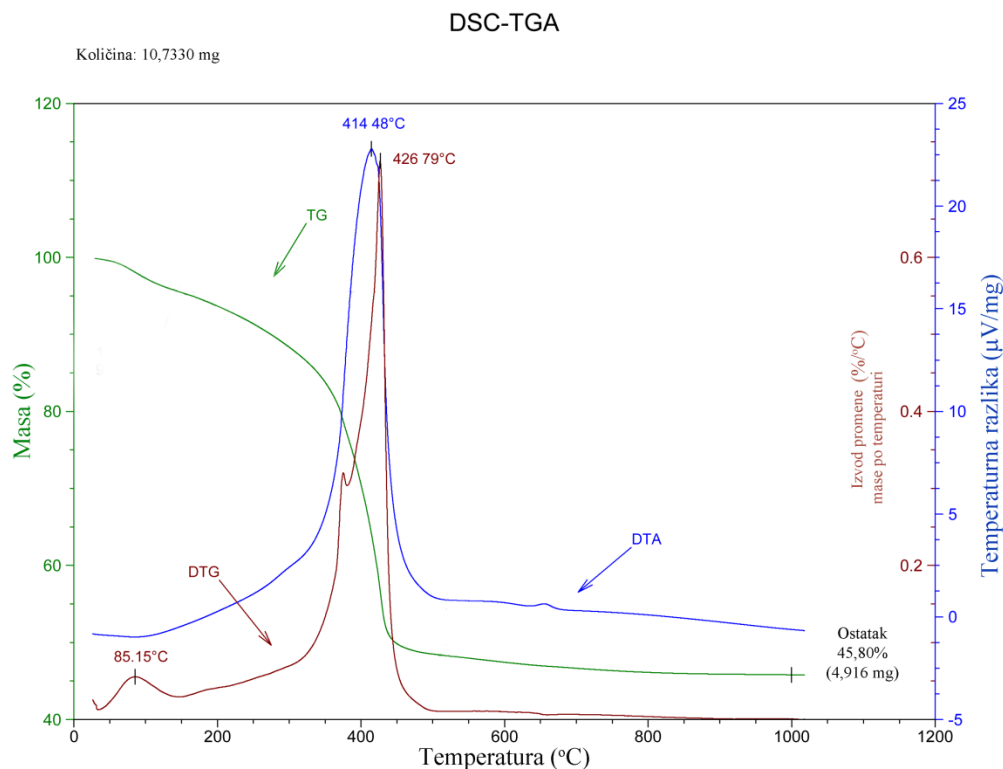
Slika 60. DTA-TGA analiza uzorka KKM1:1.



Slika 61. DTA-TGA analiza uzorka KKM3:1.



Slika 62. DTA-TGA analiza uzorka KKOM1:1.



Slika 63. DTA-TGA analiza uzorka KKOM1:1-HCl.

Kod prva dva uzorka na TG krivama može se primetiti intenzivan pad na temperaturama između 400 i 670°C što ukazuje na značajnu promenu mase, najverovatnije usled sagorevanja ugljeničnog kriogela i otpuštanja CO₂. U istom temperaturnom intervalu, na DTA krivoj javlja se intenzivan egzotermni pik, što potvrđuje pretpostavku o prirodi ovih promena. Ne primećuju se eventualni pikovi na DTA i TGA krivoj koji bi ukazali na oksidaciju Fe₃O₄ u Fe₂O₃, a koja je očekivana na nižim temperaturama (170 - 300°C). Kod druga dva uzorka (KKOM1:1 i KKOM1:1-HCl) se primećuje na TG krivama, ne tako intenzivan, već postepeniji pad između 140 i 500°C što može ukazivati i na proces oksidacije Fe₃O₄ u Fe₂O₃. Uzrok povećanja oksidacije magnetita može biti i bolja dispergovanost i veća površina prekrivena česticama magnetita koje nisu u tolikoj meri aglomerisane.

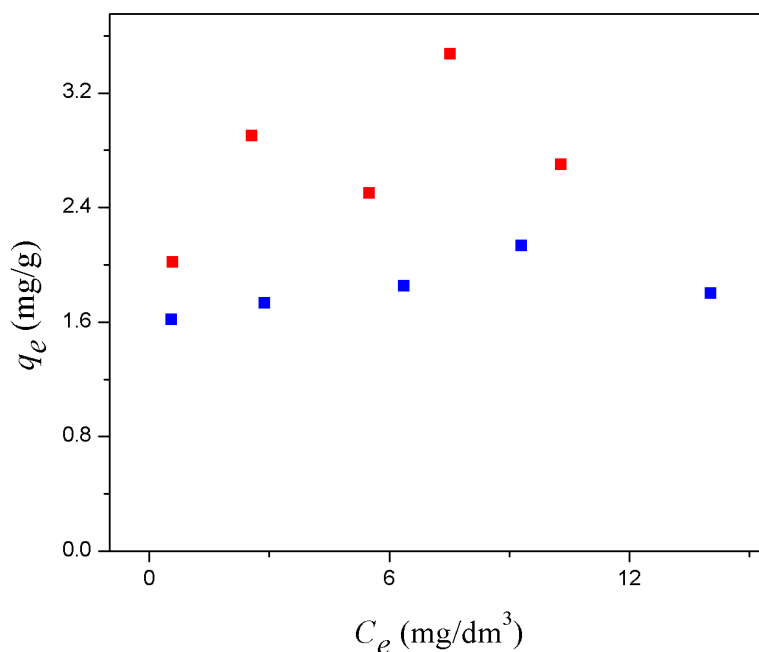
Važan podatak koji se dobija DTA-TGA analizom jeste gubitak mase na osnovu kog se može pretpostaviti sadržaj magnetita u kompozitu. Kod uzoraka koji su sintetisani sa neoksidisanim ugljeničnim kriogelom gubitak mase je iznosio 62,47% (uzorak KKM1:1) i 77,61% (uzorak KKM3:1). Pod pretpostavkom da je sav kriogel izreagovao, odnos kriogel/magnetit u uzorku KKM1:1 bi iznosio približno 1,7:1, dok u uzorku KKM3:1 oko 3,5:1. Međutim kod ovih rezultata nije uzeta u obzir

nehomogenost uzoraka koja može dosta doprineti odstupanju samih rezultata. Tome ide u prilog i činjenica da kod uzoraka sintetisanih sa oksidisanim kriogelom i uz dodatak HCl, gde je ravnomernije raspoređen magnetit na površini kriogela, dobijeni rezultati iznose: 1,3:1 za KKOM1:1 i 1,2:1 za KKOM1:1-HCl.

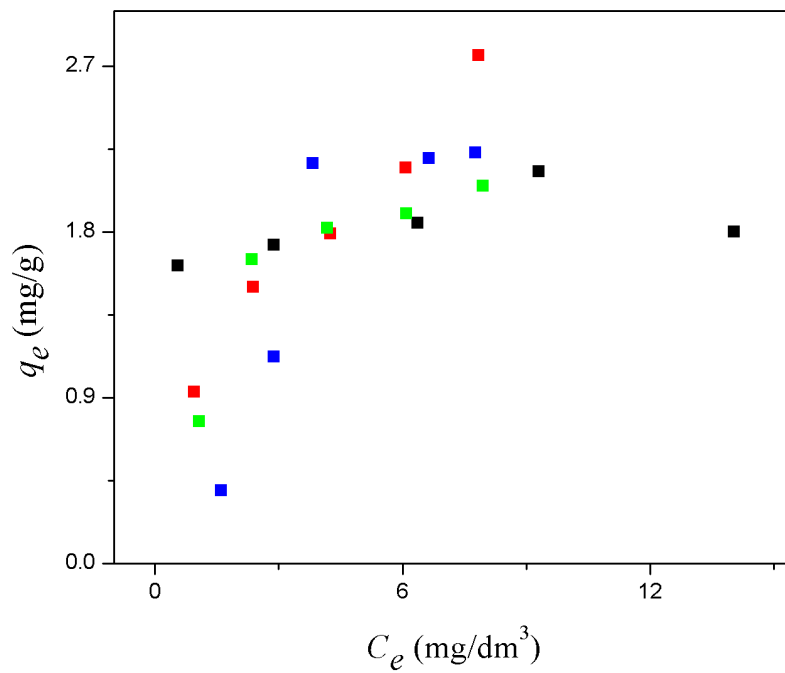
5.6. ADSORPCIJA FOSFATA NA KOMPOZITNIM UZORCIMA

5.6.1. ODREĐIVANJE ADSORPCIONIH IZOTERMI

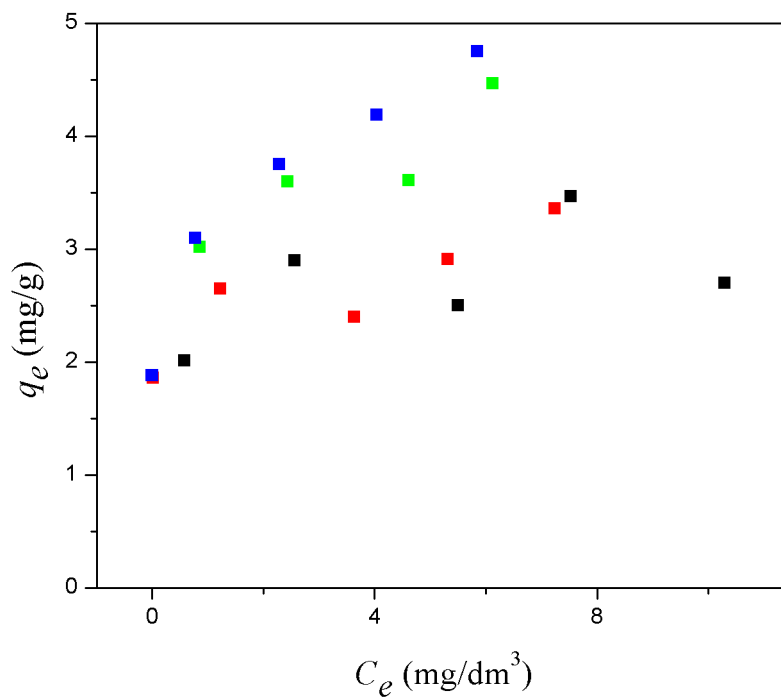
Ispitivana je adsorpcija na 8 kompozitnih uzoraka ugljenični kriogel/magnetit kao i na uzorku ugljeničnog kriogela koji je korišćen za sintezu kompozitnih uzoraka u različitim odnosima i postupcima sinteza. Dobijeni rezultati adsorpcionih izotermi su predstavljeni su na slikama 64 – 66. Korišćeni su rastvori fosfata, prethodno podešeni na pH_i 4, početnih koncentracija 2 – 10 mg/dm^3 . Uravnotežavano je 0,02 g adsorbenta u 20 cm^3 rastvora, na 25°C, u trajanju od 24 h.



Slika 64. Adsorpcione izoterme za adsorpciju PO_4^{3-} na uzorcima: (■) KKM3:1, (■) KKM1:1, pri $\text{pH}_i = 4,0$ i odnosu adsorbent/rastvor = 0,02 g : 20 cm^3 .



Slika 65. Adsorpcione izoterme za adsorpciju PO_4^{3-} na uzorcima: (■) KKM3:1, (■) KKM3:1-HCl, (■) KKOM3:1 i (■) KKOM3:1-HCl, $\text{pH}_i = 4,0$ i odnosu adsorbent/rastvor = $0,02 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$.



Slika 66. Adsorpcione izoterme za adsorpciju PO_4^{3-} na uzorcima: (■) KKM1:1, (■) KKM1:1-HCl, (■) KKOM1:1 i (■) KKOM1:1-HCl, $\text{pH}_i = 4,0$ i odnosu adsorbent/rastvor = $0,02 \text{ g} : 20 \text{ cm}^3$.

Istraživanja su pokazala da se adsorpcija fosfata se ne odigrava u datim uslovima na početnom uzorku KK ili je zanemarljiva. Na slici 64 su prikazani dobijeni rezultati izoterme za uzorke KKM1:1 i KKM3:1 i kao što je i očekivano, vidi se da je adsorpcija bolja za kompozitni uzorak sa većom količinom magnetita. Potvrda ove činjenice su i dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti po Langmuir-u (tabele 34 i 38) koji iznose za KKM1:1 3,05 mg/g i KKM3:1 1,95 mg/g.

Na slici 65 prikazane su adsorpcione izoterme za 4 kompozitna uzorka sintetisana pri odnosu ugljenični kriogel/magnetit 3:1, a na slici 66 adsorpcione izoterme uzoraka sintetisanih pri odnosu 1:1. Sagledavajući oba dijagrama može se zaključiti da adsorpcioni kapacitet fosfata raste kod uzoraka kod kojih je korišćen oksidisani kriogel u sintezi, a takođe i uzorci sintetisani uz dodatak rastvora HCl imaju veću adsorpciju fosfata u odnosu na uzorke u sintezama gde nije korišćen dodatak kiseline. Najbolja adsorpcija fosfata se postiže kod uzoraka sintetisanih sa oksidisanim ugljeničnim kriogelom i uz dodatak rastvora HCl. Ove rezultate prate i rezultati dobijeni u tabelama 34 – 41, s tim da postoje izvesna odstupanja verovatno usled relativno malog broja eksperimentalnih rezultata i odstupanja pojedinih tačaka. Stoga ni analiza sa primenom adsorpcionih modela i dobijenih koeficijenata korelacije ne može biti u potpunosti pouzdana, međutim i pored toga trend zavisnosti adsorpcije od parametara sinteze se može uočiti.

Tabela 34. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na KKM1:1 pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	3,05	0,180	0,622
	K_L (dm^3/mg)	3,51		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) ^{1/n}	2,32	0,212	0,553
	n	8,52		

Tabela 35. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na KKM1:1-HCl pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	2,84	0,165	0,684
	K_L (dm^3/mg)	113,8		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	2,55	0,108	0,794
	n	11,9		

Tabela 36. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na KKOM1:1 pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	4,33	0,162	0,774
	K_L (dm^3/mg)	2,45		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	3,05	0,112	0,843
	n	5,73		

Tabela 37. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na KKOM1:1-HCl pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	4,86	0,0843	0,913
	K_L (dm^3/mg)	2,02		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	3,20	0,0150	0,985
	n	4,75		

Tabela 38. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na KKM3:1 pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	1,95	0,0261	0,576
	K_L (dm^3/mg)	4,52		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	1,61	0,0241	0,607
	n	12,5		

Tabela 39. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na KKM3:1-HCl pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	3,72	0,0503	0,936
	K_L (dm^3/mg)	0,270		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	0,910	0,0217	0,972
	n	1,96		

Tabela 40. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na KKOM3:1 pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	2,55	0,0281	0,934
	K_L (dm^3/mg)	0,552		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	1,01	0,0575	0,865
	n	2,76		

Tabela 41. Parametri adsorpcije PO_4^{3-} jona na osnovu Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela adsorpcione izoterme na $\text{KKOM}3:1\text{-HCl}$ pri $\text{pH}_i = 4$ i koeficijent korelacije.

Model izoterme	Parametri adsorpcije		χ^2 raspodela	Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	4,83	0,196	0,830
	K_L (dm^3/mg)	0,126		
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm^3/mg) $^{1/n}$	0,602	0,231	0,799
	n	1,46		

6. ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije je sinteza adsorbenata na bazi magnetita i ispitivanje njihovih adsorpcijskih karakteristika za uklanjanje fosfatnih jona iz vodenih rastvora. Na osnovu eksperimentalnih rezultata došlo se do sledećih zaključaka:

1. Hidrotermalnom metodom, bez i sa prisustvom PEG, sintetisan je magnetit, što je potvrđeno primenom XRD, FT-IR i analizom saturacione magnetizacije.
2. Sintezom bez PEG-a dobijene su oktaedarske čestice veličine do 2,5 μm . Korišćenjem PEG-a molarnih masa 400 i 20,000 i različitih odnosa PEG/voda, dovelo je do promene u morfologiji čestica (oblik i veličina). U prisustvu PEG-a 400 u odnosu 1:3, formirane su i sferne, nanometarske čestice (10 nm), dok je korišćenjem 3:1 odnosa PEG/voda (PEG 400 i 20 000), dobijeni prah magnetita sastavljen samo od nanometarskih sfernih čestica.
3. Uočeno je povećanje specifične površine uzoraka magnetita sintetisanih uz prisustvo PEG-a. Specifična površina uzorka sa odnosom PEG(20.000)/voda 3:1 uvećana je 8 puta u poređenju sa uzorkom sintetisanim bez prisustva PEG-a. PEG je imao ulogu surfaktanta koji je služio da se odvoje nukleacioni centri, što je dovelo do smanjivanja veličine čestica i povećanja poroznosti prahova. Ključni faktor kod povećanja mezoporoznosti je odnos PEG/voda, dok molarna masa PEG-a ima manji uticaj.
4. Rezultati adsorpcije su pokazali da je MPEG200003.1 uzorak adsorbovao čak 8 puta veću količinu fosfata u odnosu na uzorak magnetita sintetisan bez prisustva PEG-a. Na osnovu nelinearnog fitovanja adsorpcijskih izoterma zaključeno je da je Langmuir-ov model najpogodniji za opisivanje adsorpcije fosfata za uzorke MBPEG i MPEG200003.1, dok za uzorke MPEG4001.3 i MPEG4003.1 najbolje slaganje je pokazao Freundlich-ov model. Maksimalni adsorpcijski kapaciteti na osnovu Langmuir-ovog modela za uzorke MBPEG, MPEG4001.3, MPEG4003.1 i MPEG200003.1, iznosili su 3,07, 6,85, 15,4 i 26,2 mg/g redom.
5. Eksperimentalne podatke kinetike adsorpcije najbolje opisuje pseudo-drugi red za uzorak sintetisan bez prisustva PEG-a, dok je Elovich-ev model najpogodniji za opisivanje adsorpcijske kinetike uzoraka sintetisanih uz dodatak PEG-a.

6. Sva 4 sintetisana praha magnetita imaju približno istu tačku nultog naelektrisanja, $\text{pH}_{\text{tnn}} \approx 4,6$, dok je izoelektrična tačka ($\zeta = 0$) za sva 4 uzorka iznosila oko $\text{pH} \approx 8$, što ukazuje da prisustvo PEG-a u sintezi nije dovelo do promena površinskih osobina. Pomeranje pH_{tnn} i pH_{iet} u suprotnim smerovima potvrđuje da se adsorpcija fosfata na magnetitu odigrava putem specifičnih interakcija, dok FT-IR analiza i analiza jonskom hromatografijom ukazuju da je u toku adsorpcije došlo do zamene sulfatnih grupa fosfatnim jonima (formiranjem nespecifičnih kompleksa).
7. Metodom koprecipitacije sintetisani su kompozitni uzorci ugljenični kriogel/magnetit u odnosu 3:1 i 1:1. Korišćen je neoksidisan KK i oksidisan (KKO) kriogel. XRD analizom potvrđeno je prisustvo kristalita magnetita dimenzija oko 10 nm.
8. Utvrđeno je da se procesom oksidacije narušava postojeća struktura KK i da dolazi do smanjenja zapremine pora i specifične površine (smanjenje od 35%). Formiranjem kristalita magnetita u kompozitu dolazi do smanjenja ukupne zapremine mikro i mezopora, kao i specifične površine, pri čemu se sa povećanjem udela magnetita u uzorku smanjuju specifična površina i zapremina pora, ali raspodela veličine pora ostaje približno ista.
9. FT-IR analiza kompozitnih uzoraka na bazi KKO, ukazuje da se magnetit vezuje za površinu KKO preko C=O veze, s obzirom da intenzitet pika C—O veze ostaje nepromenjen.
10. Najveća adsorpcija fosfata je postignuta kod uzorka KKOM1:1 sintetisanog uz dodatak HCl, zahvaljujući najvećem udelu i homogenoj raspodeli magnetita.
11. Modifikacija tufa oblaganjem magnetitom, dovela je do ispunjavanja pora česticama magnetita, što je prouzrokovalo smanjenje dimenzija pora, ali istovremeno i povećanje specifične površine (35%).
12. Elementarna analiza sadržaja gvožđa je pokazala da u uzorku MMT ima 26,44 mg/g gvožđa, što ukazuje na moguć sadržaj magnetita od 36,54 mg/g.
13. Na osnovu nelinearnog fitovanja adsorpcionih izoterma zaključeno je da Langmuir-ov model bolje opisuje adsorpciju fosfata na tufu, dok Freundlich-ov model se pokazao kao pogodniji za opisivanje adsorpcije na uzorku MMT.

Izračunati maksimalni adsorpcioni kapaciteti Langmuir-ovim modelom su iznosili: 0,45 i 1,91 mg/g za T i MMT, redom.

14. Unutarčestični kinetički model se pokazao kao najpodesniji za opisivanje adsorpcije fosfata na magnetitom modifikovanom tufu.
15. Eksperimentalni rezultati adsorpcije u koloni su pokazali da je maksimalni adsorpcioni kapacitet za MMT 6 puta veći nego u slučaju nemodifikovanog tufa. Nelinearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka utvrđeno je da Yan-ov model ima najbolje poklapanje sa procesom adsorpcije fosfata na adsorbentima T i MMT.
16. Analizom zavisnosti adsorpcionih kapaciteta od pH utvrđeno je da adsorpcija raste sa opadanjem pH rastvora u skladu sa promenom zeta potencijala.
17. Adsorpciono-desorpcionim eksperimentima ustanovljeno je da adsorpcija fosfata na sintetisanim prahovima magnetita relativno reverzibilan proces i da regeneracija dostiže konstantnu vrednost oko 60% od maksimalnog adsorpcionog kapaciteta. Rezultati ponovnog korišćenja MMT uzorka pokazuju da regeneracija dostiže čak 95% od prvobitnog adsorpcionog kapaciteta nakon dva ciklusa.

U ovom radu je pokazano da se primenom savremenih načina sinteze adsorpcioni kapacitet magnetita znatno poboljšava i da u kombinaciji sa drugim materijalima unapređuje njihove adsorpcione osobine. Magnetičnost daje dodatni kvalitet adsorbentima na bazi magnetita pri tretmanu voda, zbog mogućnosti lakšeg uklanjanja iz vodenih rastvora.

LITERATURA

- [1] D. Donnert, M. Salecker, Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water, *Water Sci. Technol.* 40 (1999b) 195–202.
- [2] H. Carlsson, H. Aspegren, N. Lee, A. Hilmer, Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems, *Water Res.* 31 (1997) 1047–1055.
- [3] D. Jenkins, J. F. Ferguson, A. B. Menar, Chemical processes for phosphorus removal, *Water Res.* 5 (1971) 369 – 87.
- [4] M. Ozacar, I.A. Sengil, Enhancing phosphate removal from wastewater by using polyelectrolytes and clay injection, *J. Hazard Mater.* 100 (2003) 131–146.
- [5] H. Huang, J. Liu, S. Wang, Y. Jiang, D. Xiao, L. Ding, F. Gao, Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of $Mg_3(PO_4)_2$ as active component, *Ecol. Eng.* 92 (2016) 111–118.
- [6] G. Laliberte, P. Lessard, J. De La Noüe, S. Sylvestre, Effect of phosphorus addition on nutrient removal from wastewater with the cyanobacterium *Phormidium bohneri*, *Bioresource Technol.* 59 (1997) 227–233.
- [7] S. Sawayama, K.K. Rao, D.O. Hall, Nitrate and phosphate ion removal from water by *Phormidium laminosum* immobilized on hollow fibres in a photobioreactor, *Appl. Microbiol. Biot.* 49 (1998a) 463–468.
- [8] P. Chevalier, D. Proulx, P. Lessard, W.F. Vincent, J. de la Noüe, Nitrogen and phosphorus removal by high latitude mat-forming cyanobacteria for potential use in tertiary wastewater treatment, *J. Appl. Phycol.* 12 (2000) 105–112.
- [9] S.S. Choi, Y.J. Yoo, Removal of phosphate in a sequencing batch reactor by *Staphylococcus auricularis*, *Biotechnol. Lett.* 22 (2000) 1549–1552.
- [10] S. Sawayama, K.K. Rao, D.O. Hall, Immobilization of *Rhodobacter capsulatus* on cellulose beads and water treatment using a photobioreactor, *J. Ferment Bioeng.* 86 (1998b) 517–520.
- [11] T. Hülsen, E. M. Barry, Y. Lu, D. Puyol, J. Keller, D. J. Batstone, Domestic wastewater treatment with purple phototrophic bacteria using a novel continuous photo anaerobic membrane bioreactor, *Water Res.* 100 (2016) 486-495.
- [12] H. Nagadomi, T. Kitamura, M. Watanabe, K. Sasaki, Simultaneous removal of chemical oxygen demand (COD), phosphate, nitrate and H_2S in the synthetic sewage

wastewater using porous ceramic immobilized photosynthetic bacteria, *Biotechnol. Lett.* 22 (2000) 1369–1374.

[13] L.E. Gonzalez, R.O. Cañizares, S. Baena,. Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*, *Bioresource Technol.* 60 (1997) 259–262.

[14] S.M. Phang, M.S. Miah, B.G.Yeoh, M.A.Hashim, *Spirulina* cultivation in digested sago starch factory wastewater, *J. Appl. Phycol.* 12 (2000) 395–400.

[15] J.C. Ogbonna, H. Yoshizawa, H. Tanaka, Treatment of high strength organic wastewater by a mixed culture of photosynthetic microorganisms, *J. Appl. Phycol.* 12 (2000) 277–284.

[16] P.S. Lau, N.F.Y. Tam, Y.S. Wong, Wastewater nutrients (N and P) removal by carrageenan and alginate immobilized *Chlorella vulgaris*, *Environ. Technol.* 18 (1997) 945–951.

[17] N.F.Y. Tam, Y.S. Wong, Effect of immobilized microalgal bead concentrations on wastewater nutrient removal, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 145–151.

[18] G. Mujtaba, M. Rizwan, G. Kim, K. Lee, Removal of nutrients and COD through co-culturing activated sludge and immobilized *Chlorella vulgaris*, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 155–162.

[19] L.E. Gonzalez, Y. Bashan, Growth promotion of the microalgae *Chlorella vulgaris* when coimmobilized and cocultured in alginate beads with the plant growth-promoting bacteria *Azospirillum brasilense*, *Appl. Environ. Microbiol.* 66 (2000) 1537–1541.

[20] L.E. de-Bashan, M. Moreno, J.P. Hernández, Y. Bashan, Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*, *Water Res.* 36 (2002b) 2941–2948.

[21] L.E. de-Bashan, J.P. Hernández, T. Morey, Y. Bashan, Microalgae growth-promoting bacteria as “helpers” for microalgae: a novel approach for removing ammonium and phosphorus from municipal wastewater, *Water Res.* 38 (2004) 466–474.

[22] E.G. Srinath, C.A. Sastry, S.C. Pillai, Rapid removal of phosphorus from sewage by activated sludge, *Experientia*, 15 (1959) 339–40.

- [23] T. Stephenson, J.N. Lester, R. Perry, Advanced wastewater treatment for biological phosphorus removal, *Proc. Int. Con. Management Strategies for Phosphorus in the Environment*. Selper Ltd, UK, 192 (1985) 7.
- [24] S. Yeoman, T. Stephenson, J.N. Lester, R. Perry, Biotechnology for phosphorus removal during wastewater treatment, *Biotech. Adv.* 4 (1986) 13-26.
- [25] M. Merzouki, J.-P. Delgenes, N. Bernet, R. Moletta, M. Benlemlih, Polyphosphate-accumulating and denitrifying bacteria isolated from anaerobic-anoxic and anaerobic-aerobic sequencing batch reactors, *Curr. Microbiol.* 38 (1999) 9–17.
- [26] Y.H. Liu, Low sludge carbohydrate content: a prerequisite for enhanced biological phosphate removal, *Water Environ. Res.* 69 (1997) 1290–1295.
- [27] Y.H. Liu, Relation between sludge carbohydrate content and biological phosphate removal, *Water Res.* 32 (1998) 1635–1641.
- [28] C. Vohla, M. Kõiv, H. J. Bavor, F. Chazarenc, Ü. Mander, Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review, *Ecol. Eng.* 37 (2011) 70–89.
- [29] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açıkyıldız, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 257–263.
- [30] C. Mangwandi, A. Albadarin, Y. Glocheux, G. Walker, Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1123-1130.
- [31] L. Johansson, Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents, *Environ. Technol.* 20 (1999a) 309–316.
- [32] S. Gray, J. Kinross, P. Read, A. Marland, The nutrient assimilative capacity of maerl as a substrate in constructed wetland systems for waste treatment, *Water Res.* 34 (2000) 2183–2190.
- [33] H. Brix, C.A. Arias, M. Del Bubba, Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands, *Water Sci. Technol.* 44 (11–12) (2001) 47–54.
- [34] A. Drizo, C.A. Frost, J. Grace, K.A. Smith, Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems, *Water Res.* 33 (17) (1999) 3595–3602.

- [35] E.A. Korkusuz, M. Beklioglu, G.N. Demirer, Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey, *Ecol. Eng.* 24 (2005)187–200.
- [36] R.G. Gerritse, Mobility of phosphate from waste water in calcareous sands of Rottneest Island (W.A.), *Aust. J. Soil Res.* 31 (1993) 235–244.
- [37] H.S. Altundoğan, F. Tümen, Removal of phosphorus from aqueous solutions by using bauxite. 1. Effect of pH on the adsorption of various phosphates, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 77–85.
- [38] A. Drizo, C.A. Frost, J. Grace, K.A. Smith, Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems, *Water Res.* 33 (17) (1999) 3595–3602.
- [39] A.S. Brooks, M.N. Rozenwald, L.D. Geohring, L.W. Lion, T.S. Steenhuis, Phosphorus removal by wollastonite: a constructed wetland substrate, *Ecol. Eng.* 15 (2000) 121–132.
- [40] N. Bellier, F. Chazarenc, Y. Comeau, Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite, *Water Res.* 40 (2006) 2965–2971.
- [41] P. Molle, A. Lienard, A. Grasmick, A. Iwema, A. Kabbabi, Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands, *Water Sci. Technol.* 51 (9) (2005)193–203.
- [42] K. Sakadevan, H.J. Bavor, Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems, *Water Res.* 32 (1998) 393–399.
- [43] R. Mann, Phosphorus removal by constructed wetlands: substratum adsorption. In: Cooper, P.F., Findlater, B.C. (Eds.), *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*, Pergamon Press, Oxford, UK. (1990).
- [44] R.H. Kadlec, R.L. Knight, *Treatment Wetlands*, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, (1996) 893 pp.
- [45] C.J. Richardson, S.S. Qian, C.B. Craft, Predictive models for phosphorus retention in wetlands. In: Vymazal, J. (Ed.), *Proceedings of Conference on Nutrient Cycling and Retention in Wetlands and Their Use for Wastewater Treatment*, Prague, Institute of Botany, Trebon, Czech Republic, (1996) pp. 125–150.

- [46] A. Kaasik, C. Vohla, R. Motlep, U. Mander, K. Kirsimae, Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands, *Water Res.* 42 (2008) 1315–1323.
- [47] J. Chen, H. Kong, W. Wu, X. Chen, D. Zhang, Z. Sun, Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition, *J. Hazard. Mater.* B139, (2007) 293–300.
- [48] J. Yan, D.W. Kirk, C.Q. Jia, X. Liu, Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 395–401.
- [49] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, P. Chularuengakorn, Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution, *Fuel* 87 (2008) 2469–2476.
- [50] Y. Li, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, Z. Jia, Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 374–383.
- [51] L. Chang-jun, L. Yan-zhong, L. Zhao-kun, C. Zhao-yang, Z. Zhong-guo, J. Zhi-ping, Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud, *J. of Environ. Sci.* 19 (2007) 1166–1170.
- [52] D.J. Akhurst, G.B. Jones, M. Clark, D. McConchie, Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues (Bauxsol™), *Environ. Chem.* 3 (2006) 65–74.
- [53] M.J. Baker, D.W. Blowes, C.J. Ptacek, Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems, *Environ. Sci. Technol.* 32 (15) (1998) 2308–2316.
- [54] S.M. Ashekuzzaman, J.-Q. Jiang, Study on the sorption–desorption–regeneration performance of Ca-, Mg- and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 97–105.
- [55] H.-S. Shin, M.-J. Kim, S.-Y. Nam, H.-C. Moon, Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs), *Water Sci. Technol.* 34 (1996) 161–168.
- [56] K. Kuzawa, Y.-J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai, T.-G. Lee, Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent, *Chemosphere* 62 (2006) 45–52.

- [57] N.K. Lazaridis, Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite, *Water Air Soil Poll.* 146 (2003) 127–139.
- [58] K. Yang, L.-G. Yan, Y.-M. Yang, S.-J. Yu, R.-R. Shan, H.-Q. Yu, B.-C. Zhu, B. Du, Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Sep. Purif. Technol.* 124, (2014) 36–42.
- [59] O.R. Harvey, R.D. Rhue, Kinetics and energetics of phosphate sorption in a multi-component Al(III)–Fe(III) hydr(oxide) sorbent system, *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 384–393.
- [60] M. Mallet, K. Barthélémy, C. Ruby, A. Renard, S. Naille, Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 95–101.
- [61] Y. Xiaofang, W. Dongsheng, S. Zhongxi, T. Hongxiao, Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides–water interface: Role of the surface acid–base properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 297 (2007) 84–90.
- [62] W. Li, X. Feng, Y. Yan, D.L. Sparks, B.L. Phillips, Solid-State NMR Spectroscopic Study of Phosphate Sorption Mechanisms on Aluminum (Hydr)oxides, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 8308–8315.
- [63] J. Xie, Y. Lin, C. Li, D. Wu, H. Kong, Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide, *Powder Technol.* 269 (2015) 351–357.
- [64] F. Xie, F. Wu, G. Liu, Y. Mu, C. Feng, H. Wang, J.P. Giesy, Removal of Phosphate from Eutrophic Lakes through Adsorption by in Situ Formation of Magnesium Hydroxide from Diatomite, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 582–590.
- [65] Y. Su, H. Cui, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles, *Water Res.* 47 (2013) 5018–5026.
- [66] J. Lin, S. He, X. Wang, H. Zhang, Y. Zhan, Removal of phosphate from aqueous solution by a novel Mg(OH)₂/ZrO₂ composite: Adsorption behavior and mechanism, *Colloids Surf. A* 561 (2019) 301–314.
- [67] G.S. Zhang, H.J. Liu, R.P. Liu, J.H. Qu, Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.* 335 (2009) 168–174.

- [68] G. Li, S. Gao, G. Zhang, X. Zhang, Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxides, *Chem. Eng. J.* 235 (2014) 124–131.
- [69] Y. Su, W. Yang, W. Sun, Q. Li, J.K. Shang, Synthesis of mesoporous cerium–zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water, *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 270–279.
- [70] J. Chen, H. Kong, D. Wu, Z. Hu, Z. Wang, Y. Wang, Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash, *J. Colloid Interf. Sci.* 300, (2006) 491–497.
- [71] M.S. Onyango, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda, Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using synthetic zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 894–900.
- [72] L.A. Wendling, P. Blomberg, T. Sarlin, O. Priha, M. Arnold, Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability, *Appl. Geochem.* 37 (2013) 157–169.
- [73] P. Ning, H.-J. Bart, B. Li, X. Lu, Y. Zhang, Phosphate removal from wastewater by model-La(III) zeolite adsorbents, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 670–674.
- [74] M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, M. Mandu Inyang, Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 26–32.
- [75] M. Zhang, B. Gao, Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 286–292.
- [76] J. Liu, L. Wan, L. Zhang, Q. Zhou, Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 490–496.
- [77] L. Zhang, Q. Zhou, J. Liu, N. Chang, L. Wan, J. Chen, Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 160–167.
- [78] M.R. Awual, A. Jyo, T. Ihara, N. Seko, M. Tamada, K.T. Lim, Enhanced trace phosphate removal from water by zirconium(IV) loaded fibrous adsorbent, *Water Res.* 45 (2011) 4592–4600.

- [79] L.M. Blaney, S. Cinar, A.K. SenGupta, Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater, *Water Res.* 41 (2007) 1603–1613.
- [80] I. Yoshida, M. Nishimura, K. Matuso, K. Ueno, Studies on the selective adsorption of anion by metal-ion loaded ion-exchange resin. V. Adsorption of phosphate ion on ion-exchange resin loaded with zirconium(IV), IRC 50-Zr(IV), *Sep. Sci. Technol.* 18 (1983) 73–82.
- [81] X. Zhu, A. Jyo, Column-mode phosphate removal by a novel highly selective Adsorbent, *Water Res.* 39 (2005) 2301–2308.
- [82] S. Sengupta, A. Pandit, Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer, *Water Res.* 45 (2011) 3318–3330.
- [83] M.R. Awual, A. Jyo, Assessing of phosphorus removal by polymeric anion exchangers, *Desalination* 281 (2011) 111–117.
- [84] D. P. Kozlenko, L.S. Dubrovinsky, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, V. Cerantola, A. I. Chumakov, B. N. Savenko, Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly, *Sci. Rep.* (2019) 9:4464.
- [85] A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55 (2009) 22-45.
- [86] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [87] S. Park, S. Lim, H. Choi, Chemical vapor deposition of iron and iron oxide thin films from Fe(II) dihydride complexes, *Chem. Mater.* 18 (22) (2006) 5150-5152.
- [88] T. Sugimoto, E. Matijevic, Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels, *J. Colloid Interface Sci.* 74 (1) (1980) 227-243.
- [89] Massart R, Cabuil V. 1987. Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium-yield and particle-size control, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* (84) 967–973.
- [90] Massart R (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media, *IEEE Trans. Magn.* 17, 1247- 1248.
- [91] S. Majidi, F.Z. Sehrig, S.M. Farkhani, M. S. Goloujeh, A. Akbarzadeh, Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles, *Artif. Cell. Nanomed. B.* 44: 7 (2016) 22–734.

- [92] W. Wu, Q. He, C. Jiang, Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 397–415.
- [93] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, *J. Iran Chem. Soc.* 7 (2010) 1–37.
- [94] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis, *J. Colloid Interface Sci.* 314: (2007) 274–280.
- [95] P. Tartaj, M.P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, C.J. Serna, Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications, *J. Magn. Mater.* 290 (2005) 28-34.
- [96] L. Shen, P.E. Laibinis, T.A. Hatton, Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces, *Langmuir* 15 (1999) 447-453.
- [97] D.K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed, Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 225 (2001) 30-36.
- [98] Blaney, Lee, "Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications" (2007). Volume 15 - 2007. Paper 5.
- [99] Y. Lee, J. Lee, C.J. Bae, J.G. Park, H.J. Noh, J.H. Park, T. Hyeon, Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 503-509.
- [100] O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mira, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, Sol–gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties, *Superlattice. Microst.* 52 (2012) 793–799.
- [101] F. Heider, D.J. Dunlop, N. Sugiura, Magnetic properties of hydrothermally recrystallized magnetite crystals, *Science* 236 (1987) 1287-1290.
- [102] M.N. Viswanathiah, J.A.K. Tareen, Krishnamurthy, Low temperature hydrothermal synthesis of magnetite, *J. Crystal Growth* 49 (1980) 189-192.
- [103] R.S. Sapiieszko, E. Matijevic, Preparation of well defined colloidal particles by thermal decomposition of metal chelates. I. Iron oxides, *J. Colloid Interface Sci.* 74 (1980) 405-422.

- [104] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 4, (1992) 1019–1022.
- [105] S. Ahmadi, C.-H. Chia, S. Zakaria, K. Saeedfar, N. Asim, Synthesis of Fe₃O₄ nanocrystals using hydrothermal approach, *J. Magn. Mater.* 324 (2012) 4147–4150.
- [106] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A. K. SenGupta, Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *J. Nanopart. Res.* (2012) 14:715.
- [107] F. A. Harraz, Polyethylene glycol-assisted hydrothermal growth of magnetite nanowires: Synthesis and magnetic properties, *Physica E* 40 (2008) 3131–3136.
- [108] S.-Y. Yoon, C.-G. Lee, J.-A. Park, J.-H. Kim, S.-B. Kim, S.-H. Lee, J.-W. Choi, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 341–347.
- [109] J. Choi, J. Chung, W. Lee, J.-O. Kim, Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.* 34 (2016) 198–203.
- [110] Y.-F. Lin, H.-W. Chen, Y.-C. Chen, C.-S. Chiou, Application of magnetite modified with polyacrylamide to adsorb phosphate in aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 45–51.
- [111] Y.-F. Lin, H.-W. Chen, C.-C. Chang, W.-C. Hung, C.-S. Chiou, Application of magnetite modified with aluminum/silica to adsorb phosphate in aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 1449–1456.
- [112] A. Arshada, J. Iqbal, I. Ahmad, M. Israr, Graphene/Fe₃O₄ nanocomposite: Interplay between photo-Fenton type reaction, and carbon purity for the removal of methyl orange, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2643–2648.
- [113] C. Li, Y. Dong, J. Yang, Y. Li, C. Huang, Modified nano-graphite/Fe₃O₄ composite as efficient adsorbent for the removal of methyl violet from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 196 (2014) 348–356.
- [114] T. Hao, X.H. Rao, Z.J. Li, Synthesis of magnetic separable iron oxide/carbon nanocomposites for efficient adsorptive removal of Congo red, *J. Alloy. Compd.* 617 (2014) 76–80.

- [115] M. Juned, K. Ahmed, M. Ahmaruzzaman, A facile synthesis of Fe₃O₄-charcoal composite for the sorption of a hazardous dye from aquatic environment, *J. Environ. Manag.* 163 (2015) 163–173.
- [116] K. Cheng, Y.M. Zhou, Z.Y. Sun, Synthesis of carbon-coated, porous and water-dispersive Fe₃O₄ nanocapsules and their excellent performance for heavy metal removal applications, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5854.
- [117] Z.H. Long, Y.Q. Zhan, F. Li, X.Y. Wan, Y. He, C.Y. Hou, H. Hu, Hydrothermal synthesis of graphene oxide/multiwalled carbon nanotube/Fe₃O₄, ternary nanocomposite for removal of Cu (II) and methylene blue, *J. Nanopart. Res.* 19 (2017) 318–334.
- [118] Z. Han, B. Sani, W. Mrozik, M. Obst, B. Beckingham, H.K. Karapanagioti, D. Werner, Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars, *Water Res.* 70 (2015) 394–403.
- [119] M.C. Liu, T. Wen, X.L. Wu, Synthesis of porous Fe₃O₄ hollow microspheres/graphene oxide composite for Cr (VI) removal, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14710–14717.
- [120] L. Ren, H. Lin, F. Meng, F. Zhang, One-step solvothermal synthesis of Fe₃O₄@Carbon composites and their application in removing of Cr (VI) and Congo red, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9646–9652.
- [121] X. Zhang, J. Wang, Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles for magnetic separation of uranium, *Solid State Sci.* 75 (2018) 14–20.
- [122] M. Alfe, P. Ammendola, V. Gargiulo, F. Raganati, R. Chirone, Magnetite loaded carbon fine particles as low-cost CO₂ adsorbent in a sound assisted fluidized bed, *P. Combust. Inst.* 35 (2015) 2801–2809.
- [123] B. Chen, Z. Chen, S. Lv, A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 716–723.
- [124] Y. Zhou, B. Gao, A. R. Zimmerman, H. Chen, M. Zhang, X. Cao, Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 152 (2014) 538–542.
- [125] Z. Zhu, C.P. Huang, Y. Zhu, W. Wei, H. Qin, A hierarchical porous adsorbent of nano- α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ on bamboo biochar (HPA-Fe/C-B) for the removal of phosphate from water, *J. Water Process Eng.* 25 (2018) 96–104.

- [126] A.G. Karunanayake, C. Navarathna, S. Gunatilake, M. Crowley, R. Anderson, D. Mohan, F. Perez, C.U. Pittman, T.E. Mlsna, Fe₃O₄ Nanoparticles Dispersed on Douglas Fir Biochar for Phosphate Sorption, *ACS Appl. Nano Mater.*, DOI: 10.1021/acsanm.9b00430.
- [127] L.C.A. Oliveira, R.V.R.A. Rios, J.D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R.M. Lago, Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Carbon* 40 (2002) 2177–2183.
- [128] Z.-L. Shi, F.-M. Liu, S.-H. Yao, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide, *New Carbon Mater.* 26(4) (2011) 299–306.
- [129] Q. Zhou, X. Wang, J. Liu, L. Zhang, Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 619–626.
- [130] J. Liu, Q. Zhou, J. Chen, L. Zhang, N. Chang, Phosphate adsorption on hydroxyl–iron–lanthanum doped activated carbon fiber, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 859–867.
- [131] A. Zach-Maor, R. Semiat, H. Shemer, Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal, *J. Colloid Interface Sci.* 357 (2011) 440–446.
- [132] A. Zach-Maor, R. Semiat, H. Shemer, Adsorption–desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: interface and bulk interactions, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 608–614.
- [133] Z. Wang, M. Shi, J. Li, Z. Zheng, Influence of moderate pre-oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron-containing activated carbon, *J. Environ. Sci.* 26 (2014) 519–528.
- [134] L. Bai, L. Yuan, Y. Ji, H. Yan, Effective removal of phosphate from aqueous by graphene oxide decorated with α -Fe₂O₃: Kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study, *Arab. J. Sci. Eng.* 43 (2018) 3611–3620.
- [135] Y. Liu, H. Huang, D. Gan, L. Guo, M. Liu, J. Chen, F. Deng, N. Zhou, X. Zhang, Y. Wei, A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption, *Ceram. Int.* 44 (2018) 18571–18577.

- [136] M.Y. Akram, S. Ahmed, L. Li, N. Akhtar, S. Ali, G. Muhyodin, X.-Q. Zhu, J. Nie, N-doped reduced graphene oxide decorated with Fe₃O₄ composite: Stable and magnetically separable adsorbent solution for high performance phosphate removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103137.
- [137] K.Y. Kang, B.I. Lee, J.S. Lee, Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels, *Carbon* 47 (2009) 1171-1180.
- [138] A. Halama, B. Szubzda, G. Pasciak, Carbon aerogels as electrode materials for electrical double layer supercapacitors – synthesis and properties, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7501 – 7505.
- [139] X.Y. Yuan, Y.J. Chao, Z.F. Ma, X. Deng, Preparation and characterization of carbon xerogel (CX) and CX-SiO composite as anode material for lithium-ion battery, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2591–2595.
- [140] T. Yamamoto, T. Ohmori, Y.H. Kim, Preparation and characterization of monodisperse carbon cryogel microspheres, *Microporous and Mesoporous Mater.* 112 (2008) 211–218.
- [141] R.A. Catalao, F.J. Maldonado-Hodar, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro, Reduction of NO with metal-doped carbon aerogels, *Appl. Catal., B* 88 (2009) 135–141.
- [142] L.W. Hrubesh, R.W. Pekala, Thermal properties of organic and inorganic aerogels, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 731–738.
- [143] J.M.D. Tascon, *Novel Carbon Adsorbents*, first ed., Elsevier, Oxford, (2012) 207-435.
- [144] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Beguin, J.P. Pirard, Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials, *Carbon* 43 (2005) 2481–2494.
- [145] T. Minović Arsić, *Sinteza i karakterizacija ugljeničnog kriogela i kompozita ugljenični kriogel/cerija za primenu u adsorpciji arsena iz vodenih rastvora*, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2018).
- [146] A.M. ElKhatat, S.A. Al-Muhtaseb, Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2887-2903.
- [147] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Adv. Mater.* 15(2) (2003) 101-114.

- [148] B. Babić, Kinetika elektrohemijske reakcije oksidacije vodonika na ugljeničnoj kriogel elektrodi sa nanostrukturnim katalizatorom, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2005).
- [149] L. Qian, H. Zhang, Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 172-184.
- [150] A. Naghash, A. Nezamzadeh-Ejhieh, Comparison of the efficiency of modified clinoptilolite with HDTMA and HDP surfactants for the removal of phosphate in aqueous solutions, *J. Ind. Eng. Chem.* 31 (2015) 185–191.
- [151] M. Arias, J. Da Silva-Carballal, L. García-Río, J. Mejuto, A. Núñez, Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles, *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 65–70.
- [152] Z. Wang, M. Shi, J. Li, L. Zhou, Z. Wang, Z. Zheng, Sorption of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds onto iron-doped ceramic sand, *Ecol. Eng.* 58 (2013) 286– 295.
- [153] S. Đorđević, V. Dražić, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1987).
- [154] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [155] H. Grajek, A. Świątkowski, J. Goworek, The Comparison of the Static and Dynamic Adsorption of Benzene, Methenol and Acetone as Single Adsorbates and Binary Mixtures, In: *Fundamentals of Adsorption*, Ed. M.D. LeVan, Kluwer Academic Publishers Boston, Massachusetts (1996) 329-336.
- [156] N. Blagojev, D. Kukić, V. Vasić, M. Šćiban, J. Prodanović, O. Bera, A new approach for modelling and optimization of Cu(II) biosorption from aqueous solutions using sugar beet shreds in a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* 363 (2019) 366 – 375.
- [157] A. L. P. Xavier, O. F. H. Adarme, L. M. Furtado, G. M. D. Ferreira, L. H. M. da Silva, L. Fr. Gil, L. V. A. Gurgel, Modeling adsorption of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 516 (2018) 431 – 445.

- [158] C. P. Thurgood, Estimation of Parameters for the Bohart-Adams Model, A.I.Ch.E National Meeting, November 16–21, 2007, Philadelphia, PA, USA.
- [159] Z. Aksu, F. Gonen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.* 39 (2004) 599–613.
- [160] M. L. Soto, A. Moure, H. Domínguez, J. C. Parajó, Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins, *J. Food Eng.* 209 (2017) 52–60.
- [161] G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen, A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column, *Adsorpt. Sci. Technol.* 19 (2001) 25–43.
- [162] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [163] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [164] K.S.W. Sing, The use of gas adsorption for the characterization of porous solids, *Colloids and Surfaces* 38 (1989) 113.
- [165] S.K. Milonjić, A.Lj. Ruvarac, M.V. Šušić, The Heat of Immersion of Natural Magnetite in Aqueous Solutions, *Thermochim. Acta* 11 (1975) 261–266.
- [166] L.S. Čerović, S.K. Milonjić, M.B. Todorović, M.I. Trtanj, Y.S. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, E.A. Levashov, Point of zero charge of different carbides, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 29 (2007) 1–6.
- [167] R. Tan, Y. He, Y. Zhu, B. Xu, L. Cao, Hydrothermal preparation of mesoporous TiO₂ powder from Ti(SO₄)₂ with poly(ethylene glycol) as template, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) (3973 – 39).
- [168] H. El Ghandoor, H.M. Zidan, M.M.H. Khalil, M.I.M. Ismail, Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 5734–5745.
- [169] K. He, C.-Y. Xu, L. Zhen, W.-Z. Shao, Hydrothermal synthesis and characterization of single-crystalline Fe₃O₄ nanowires with high aspect ratio and uniformity, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3159–3162.

- [170] D. Long, W. Li, L. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, S.-H. Yoon, Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide, *Langmuir* 26 (2010) 16096–16102.
- [171] W. Suna, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao, Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 33 (2008) 1112–1117.
- [172] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [173] T.J. Daou, S. Begin-Colin, J.M. Grenèche, F. Thomas, A. Derory, P. Bernhardt, P. Legaré, G. Pourroy, Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4494–4505.
- [174] I. de Vicente, A. Merino-Martos, L. Cruz-Pizarro, J. de Vicente, On the use of magnetic nano and microparticles for lake restoration, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 375–381.
- [175] C. Mansour, G. Lefèvre, E.M. Pavageau, H. Catellete, M. Fedoroff, S. Zanna, Sorption of sulfates onto magnetite, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 77–82.
- [176] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 2015 87(9-10): 1051–1069.
- [177] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach, *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 439–448.
- [178] C. Lee, J. Jung, R. R. Pawar, M. Kim, Lalhmunsiana, S.-M. Lee, Arsenate and phosphate removal from water using Fe-sericite composite beads in batch and fixed-bed systems, *J. Ind. Eng. Chem.* 47 (2017) 375–383.

BIOGRAFIJA AUTORA

Andrija B. Savić je rođen 21.05.1971. u Loznici, Republika Srbija. Nakon završene osnovne škole u Užicu, srednjoškolsko obrazovanje stiče završetkom gimnazije „Uroš Predić” u Pančevu. Tehnološko-metalurški fakultet, odsek Hemijsko inženjerstvo, na Beogradskom univerzitetu upisao je 1990. godine. Diplomski rad sa temom: „ Optimizacija procesa deferizacije i demanganizacije vode za piće” odbranio je decembra 1997. godine pod mentorstvom prof. dr Luke Knežića.

Stručni ispit iz oblasti tehnologije položio je juna 2005. godine. Učestvovao je u izradi više projekata i postrojenja u oblasti prerade voda.

Doktorske studije na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2008/2009. godine. Uspešno je položio sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 9,08.

Od 2007. godine zaposlen je u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje Instituta za nuklearne nauke „Vinča”. Do sada je objavio dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), dva rada u časopisima međunarodnog značaja (M23), jedno saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini M(33) i četiri saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Андрија Б. Савић

Број индекса 4048/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, карактеризација и примена адсорбената на бази магнетита за уклањање

фосфата из воде

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 11.09.2019.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Андрија Б. Савић

Број индекса 4048/2015

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада Синтеза, карактеризација и примена адсорбената на бази магнетита за уклањање фосфата из воде

Ментор др Рада Петровић и др Љиљана Живковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 11.09.2019.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза, карактеризација и примена адсорбената на бази магнетита за уклањање
фосфата из воде

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 11.09.2019.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.