

UNIVERZITET ODBRANE

Vojna akademija

Zoran J. Bajić

**Primena materijala na bazi kalcita i apatita za
uklanjanje teških metala iz površinskih voda sa
lokacija na kojima se vrši aktiviranje ubojnih
sredstava**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF DEFENCE

Military Academy

Zoran J. Bajić

**The application of materials based on calcite and
apatite for the removal of heavy metal from
surface water at the explosive ordnance firing and
detonating locations**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016



**Vojna akademija,
Univerzitet Odbrane**

PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE

-
- Mentor:** pukovnik dr Zlate Veličković, docent,
Vojna akademija, Univerzitet odbrane.
- Član:** general-major dr Mladen Vuruna, redovni profesor,
Univerzitet odbrane.
- Član:** dr Aleksandar Marinković, docent,
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
-

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je rađena u laboratorijama Katedre za inženjerstvo zaštite životne sredine i Katedre za organsku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Radom su rukovodili dr Aleksandar Marinković, docent TMF-a u Beogradu, i pukovnik dr Zlate Veličković, docent sa Vojne akademije Univerziteta Odbrane, kojima se srdačno zahvaljujem na strpljenju, korisnim savetima i sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem predsedniku komisije, rektoru Univerziteta Odbrane, dr Mladenu Vuruni, redovnom profesoru Vojne akademije, na saradnji, stručnoj pomoći i savetima.

Posebnu zahvalnost dugujem dragim kolegama sa TMF-a: dr Veljku Đokiću, dr Aleksandri Perić-Grujić, dr Petru Uskokoviću i dr Mirjani Ristić na saradnji i vremenu, jer su njegova stručnost, znanje i podrška izuzetno doprineli izradi ove disertacije.

Zahvalnost dugujem prijateljima i kolegama sa Vojne akademije sa katedre vojnohemijskog inženjerstva na razumevanju i podršci tokom izrade doktorske disertacije. Posebno se zahvaljujem profesorima Vojne akademije dr Radunu Jeremiću i dr Radenku Dimitrijeviću na nemerljivoj podršci tokom svog usavršavanja. Zahvaljujem se posebno kolegi dr Draganu Pamučaru na pomoći oko neuro-fuzzy modelovanja.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima, bratu i njegovoj porodici na stalnoj i bezrezervnoj podršci tokom izrade ove disertacije.

I na kraju, posebno se i od srca zahvaljujem svojoj supruzi Sneži, čija ljubav, razumevanje i podrška su bili svetlost, putokaz i jasna staza, koji su mi olakšali završetak doktorske disertacije.



Vojna akademija,
Univerzitet Odbrane

INFORMACIJE O DOKTORSKOJ DISERTCIJI

Naslov doktorske disertacije: **Primena materijala na bazi kalcita i apatita za uklanjanje teških metala iz površinskih voda sa lokacija na kojima se vrši aktiviranje ubojnih sredstava**

Rezime: Aktiviranjem ubojnih sredstava (UbS) dolazi do oslobađanja toksičnih elemenata i jedinjenja u okolinu. UbS u svom sastavu najčešće sadrže sledeće kontaminante: teške metale, nemetale, organske toksične supstance i ostatke eksplozivnih materija ili produkte njihovog razlaganja. Od teških metala, najveći negativni uticaj na ekosistem imaju olovo, kadmijum, hrom, cink, živa, a od nemetala arsen i antimon. Predmet istraživanja ove disertacije je ispitivanje mogućnosti korišćenja prirodnih i modifikovanih materijala na bazi minerala kalcita i apatita za efikasno izdvajanje teških metala iz vode. Za potrebe istraživanja korišćeni su prirodni, jeftini i lako dostupni materijali bigar i mineral apatit iz dobijen iz bio-otpada riblje krljušti. U prvom delu disertacije su opisani sinteza i karakterizacija adsorbenta dobijenog iz bigra. Opisana je modifikacija bigra pomoću nanočestica bakra. Dobijeni uzorci su karakterisani različitim tehnikama, kao što su: elementarna analiza, BET, XRD, SEM, TEM, HRTEM, SAED, EDX i FTIR. Modifikovani bigar (T-Cu) se pokazao kao dobar adsorbent za uklanjanje arsenitnih i arsenatnih jona iz vode šaržnim i protočnim postupcima. U drugom delu je opisana sinteza adsorbenta dobijenog iz riblje krljušti rečnog šarana (*Cyprinus carpio*) i karakterizacija dobijenog materijala. Dobijeni uzorci su karakterisani različitim tehnikama, kao što su: elementarna analiza, BET, SEM i FTIR. Pripremljeni adsorbent na bazi minerala hidroksiapatita (CSHAp – carp scale hydroxy apatite) se pokazao izuzetni dobrim za uklanjanje jona olova, kadmijuma, ali i arsenata iz vode šaržnim postupkom. U ovom delu je izvršena i optimizacije procesa adsorpcije arsenita upotrebom metode odzivnih površina kao i upotreba neuro-fuzzy sistema ANFIS za modelovanje adsorpcije.

Ključne reči: Kalcit, apatit, ubojna sredstva, površinske vode, teški metali, adsorpcija

Naučna oblast: Zaštita životne sredine

Uža naučna oblast: Zaštita životne sredine



**Military Academy,
University of Defence**

**INFORMATION REGARDING DOCTORAL
DISSERTATION**

Doctoral dissertation title: **The application of materials based on calcite and apatite for the removal of heavy metal from surface water at the explosive ordnance firing and detonating locations**

Abstract: Toxic elements and compounds are released into the environment during the firing and detonation of explosive ordnance. Explosive ordnance mainly release heavy metals, metalloids, toxic organic compounds and residues of explosives or products of their decomposition. The greatest negative impact on the environment have the following heavy metals: lead, cadmium, chromium, zinc, mercury, arsenic and antimony. The main research object of this dissertation is investigation of the possible use of natural and modified materials based on calcite and apatite minerals for the efficient removal of heavy metals from water. Used adsorbents materials are cheap, available and natural, mineral tuffa and apatite mineral obtained from the waste fish scale. The synthesis and characterisation of the tuffa based adsorbent is explained in the first part of the dissertation. Tuffa modification with nano copper has been thoroughly described. Obtained samples were fully explicated with different techniques such as: elementary analysis, BET, XRD, SEM, TEM, HRTEM, SAED, EDX and FTIR. Modified tuffa (T-Cu) has been proven as good adsorbent for the removal of arsenite and arsenate ions from water using batch and column adsorption procedures. In the second part, the synthesis and characterisation of adsorbent from carp fish scale (*Cyprinus carpio*) has been elaborated. Obtained samples have been studied with elementary analysis, BET, SEM and FTIR techniques. Prepared adsorbent based on natural hydroxyapatite (CSHAp – carp scale hydroxyapatite) has been verified as suitable for the removal of lead, cadmium and arsenate ions from water using batch studies. This part includes the optimization of arsenite adsorption using response surface methodology and neuro-fuzzy system ANFIS for adsorption modelling.

Keywords: Calcite, apatite, explosive ordnance, surface water, heavy metal, adsorption

Scientific area: Environmental protection

Scientific sub-area: Environmental protection

Sadržaj

POGLAVLJE 1.....	1
Uvod	1
Reference poglavlja 1.....	6
POGLAVLJE 2.....	10
Teorijske osnove	10
2.1 Teški metali kao kontaminanti u životnoj sredini.....	10
2.2 Aktiviranje ubojnih sredstava kao izvor zagađenja vode teškim metalima.....	12
2.3 Teorija adsorpcije.....	17
2.3.1. Adsorpcione izoterme.....	18
2.3.2. Kinetika adsorpcije.....	22
2.3.3. Termodinamika adsorpcije.....	23
2.3.4. Protočna adsorpcija.....	24
2.4 Adsorbenti.....	30
2.4.1. Bigar (prirodni kalcit).....	30
2.4.2. Riblja krljušt (prirodni apatit).....	33
2.5 Modelovanje procesa adsorpcije.....	37
2.5.1 Metoda odzivnih površina (Response Surface Methodology – RSM).....	37
2.5.2 Sistem adaptivnih neuro-fuzzy mreža (ANFIS).....	39
Reference poglavlja 2.....	44
POGLAVLJE 3.....	56
Ekperimentalni deo	56
3.1 Sinteza bigra modifikovanog nanočesticama bakra i postavke eksperimenata adsorpcije.....	56
3.1.1 Reaktanti.....	56
3.1.2 Dobijanje bigra modifikovanog nanočesticama bakra.....	57
3.1.3 Postavke eksperimenata adsorpcije arsena na T-Cu.....	59
3.2 Sinteza i karakterizacija adsorbenta dobijenog iz riblje krljušti i postavke eksperimenata adsorpcije.....	60
3.2.1 Reaktanti.....	60
3.2.2 Postavke eksperimenata adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.....	61
3.3 Karakterizacija adsorbenata.....	61
Reference poglavlja 3.....	64

POGLAVLJE 4	65
Rezultati i diskusija	65
4.1 Adsorpcija As(III) i As(V) na T-Cu.....	65
4.1.1 Karakterizacija adsorbenta T-Cu.....	65
4.1.2 Uticaj pH vrednosti rastvora i konkurentnih jona na adsorpciju arsena na T-Cu	77
4.1.3 Ravnotežne izoterme adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu.....	81
4.1.4 Kinetika adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu.....	87
4.1.5 Termodinamika adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu.....	95
4.1.6 Protočna adsorpcija As(III) i As(V) na T-Cu.....	96
4.1.7 Studija desorpcije As(III) i As(V)	99
4.2 Adsorpcija Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.....	101
4.2.1 Karakterizacija adsorbenta CSHAp.....	101
4.2.2 Uticaj pH vrednosti rastvora i konkurentnih jona na adsorpciju Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp	105
4.2.3 Ravnotežne izoterme adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na HAp	109
4.2.4 Kinetika adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp	112
4.2.5 Termodinamika adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.....	113
4.3 Modelovanje procesa adsorpcije jona As(III) na CSHAp	114
4.3.1 Modelovanje adsorpcije As(III) na CSHAp upotrebom metode odzivnih površina	114
4.3.2 ANFIS i adsorpcija As(III) na CSHAp.....	123
Reference poglavlja 4.....	133
POGLAVLJE 5	139
Zaključak	139

SPISAK SKRAĆENICA

ANFIS	Adaptive Network-based Fuzzy Inference System
ANOVA	Analiza Varijanse
ARE	Srednja relativna greška
ARS	Srednja relativna standardna greška
BDL	Bellow Detection Limit
BET	Brunauer, Emmett & Teller
BJH	Barrett, Joyner & Halenda
CCD	Central Composite Design
CSHAp	Carp Scale Hydroxy Apatite, hidroksiapatit iz krljušti šarana
C.V.	Koeficijent varijacije
EBCT	Empty Bed Contact Time
EBV	Empty Bed Volume
EDX	Energy Dispersive X-Ray analysis
EPA	Environmental Protection Agency, američka agencija za zaštitu životne sredine
ERRSQ/SSE	Suma kvadratnih grešaka
F	Freundlich
FEG	Field-Emission Gun
FSHAp	Fish Scale Hydroxy Apatite, hidroksiapatit iz riblje krljušti
FLS	Fuzzy logički sistem
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa furijerovom transformacijom
GMF	Gauss Membership Function
GOT	Granica Okolnog Tla
HAp	Hidroksiapatit
HRTEM	High Resolution TEM
HYBRID	Hibridna frakciona funkcija greške
iAs	Neorganske soli arsena (arseniti i arsenati)
ICP-MS	Indukovano kuplovano plazma maseni spektrometar
IGD	Ispod Granice Detekcije
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IVP	Intervidovski pologon
J-F	Jovanovic-Freundlich
KL	Kontrolna Lokacija
L	Langmuir
L-F	Langmuir-Freundlich
MANFIS	Multi output ANFIS
MDK	Maksimalno Dozvoljena Količina
MF	Membership function, funkcija pripadnosti
MPC	Maximum Permissible Concentration, maksimalno dozvoljena koncentracija
MPSD	Markartova procentualna standardna devijacija
NSD	Normalizovana standardna devijacija
ppb	Parts per billion, milijarditi deo, 10^{-9}

ppm	Parts per million, milioniti deo, 10^{-6}
PSO	Pseudo-second order, pseudo-drugi red
PTFE	poli(tetrafluoroetilen)
PZC	Point Zero Charge, tačka nultog naelektrisanja
RMSE	Root Mean Square Error
r_s	Spirmanov koeficijent korelacije
RSM	Response Surface Methodology, metoda odzivnih površina
S	Sips
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SG	Sanitarna Granica
Sr.vr.	Srednja vrednost
s_{RE}	Standardna devijacija relativnih grešaka
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
T-Cu	Bigar modifikovan nanočesticama bakra
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija
U _B S	Ubojna sredstva
VS	Vojska Srbije
XRD	X-Ray Diffraction, Difrakcija X zracima
WHO	World Health Organisation, Svetska zdravstvena organizacija
ZB	Zadnji bedem
ZPM	Zona Prenosa Mase
χ^2	Nelinearni hi kvadrat test

SPISAK SLIKA

Slika 2.1	Različite vrste izoterma.	19
Slika 2.2	Napredovanje zone prenosa mase kroz kolonu.	25
Slika 2.3	Zavisnost koncentracije adsorbata u rastvoru od rastojanja duž kolone.	26
Slika 2.4	Tipičan izgled krive proboja.	28
Slika 2.5	Stena bigra i izgled granulata bigra na SEM.	31
Slika 2.6	Izgled krljušti šarana (<i>Cyprinus carpio</i>) na SEM.	35
Slika 2.7	CCD dizajn eksperimenata.	38
Slika 2.8	Prikaz veštačkog neurona.	41
Slika 2.9	Koraci konstruisanja ANFIS.	42
Slika 3.1	Kumulativna distribucija čestica za frakcije T-Cu.	58
Slika 4.1	Konturni dijagram zavisnosti kapaciteta adsorpcije od koncentracije CuCl_2 i NaBH_4	65
Slika 4.2	Dijagram zavisnosti kapaciteta adsorpcije T-Cu(A) od sadržaja bakra ($C_{[\text{CuCl}_2]} = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ i $C_{[\text{NaBH}_4]} = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$).	66
Slika 4.3	XRD slike a) bigra frakcije (A) i b) T-Cu(A).	68
Slika 4.4	Reprezentativne SEM slike (a-c) T-Cu(A-C) i (d) HRTEM slika nanočestice T-Cu(A).	70
Slika 4.5	HRTEM slike T-Cu(A) (levo) i T-Cu/As (desno).	71
Slika 4.6	SAED slika uzorka, EDX i tamna slika T-Cu(A) označenog crvenim krugom.	72
Slika 4.7	SAED slika uzorka, EDX i tamna slika T-Cu(A)/As označenog zelenim krugom.	73
Slika 4.8	EDX slika uzorka T-Cu(A).	74
Slika 4.9	EDX slika uzorka T-Cu(A)/As.	74
Slika 4.10	FTIR spektri: (a) čist bigar, (b) T-Cu(A), (c) T-Cu(A)/As(V) i (d) T-Cu(A)/As(III).	75
Slika 4.11	Jonske vrste As(III) na različitim pH vrednostima.	77
Slika 4.12	Jonske vrste As(V) na različitim pH vrednostima.	78
Slika 4.13	Uticaj pH na adsorpciju jona As(III) i As(V) na T-Cu(A) upotrebom mešača (m) ili ultrazvuka (u).	78
Slika 4.14	Izoterme za adsorpciju As(V) a) i As(III) b) na T-Cu(A).	86
Slika 4.15	Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A).	88
Slika 4.16	Kinetički model Weber-Morris za adsorpciju As(III) na T-Cu(A).	90
Slika 4.17	Kinetički model Weber-Morris za adsorpciju As(V) na T-Cu(A).	90
Slika 4.18	Zavisnost $\ln k_f$ od $\ln N$ za adsorpciju As na T-Cu(A).	92
Slika 4.19	Krive proboja za As na T-Cu(A).	97
Slika 4.20	Reprezentativne SEM slike CSHAp sa uvećanjem (a-b) 20,0 kx, (c) 50,0 kx i (d) 100,0 kx.	102
Slika 4.21	FTIR spektar CSHAp i CSHAp/As.	103
Slika 4.22	FTIR spektar CSHAp i CSHAp/Cd i CSHAp/Pb.	103
Slika 4.23	Uticaj pH na adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.	105
Slika 4.24	Jonske vrste Cd(II) na različitim pH vrednostima.	106
Slika 4.25	Jonske vrste Pb(II) na različitim pH vrednostima.	106
Slika 4.26	Jonske vrste As(V) na različitim pH vrednostima.	107
Slika 4.27	Langmuir izoterme za adsorpciju Cd(II) na CSHAp.	110

Slika 4.28	Langmuir izoterme za adsorpciju Pb(II) na CSHAp.....	110
Slika 4.29	Langmuir izoterme za adsorpciju As(V) na CSHAp.	111
Slika 4.30	Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.	112
Slika 4.31	Normalizovana zavisnost reziduala za odzivne promenljive Y_1 i Y_2	117
Slika 4.32	3D dijagrami uticaja nezavisnih promenljivih na kapacitet adsorpcije As(III) na CSHAp.	118
Slika 4.33	3D dijagrami uticaja nezavisnih promenljivih na procenat uklanjanja As(III) na CSHAp.	120
Slika 4.34	Dijagrami perturbacije za odzive pri srednjim vrednostima faktora za adsorpciju As(III) na CSHAp.	121
Slika 4.35	2D dijagrami optimizovane adsorpcije As(III) na CSHAp.....	122
Slika 4.36	a) ANFIS i b) FLS izlaz.	126
Slika 4.37	Arhitektura adaptivne neuro-fuzzy mreže.	126
Slika 4.38	Poređenje rezultata ANFIS-a sa eksperimentalnim rezultatima (za vrednosti q i R).	131

SPISAK TABELA

Tabela 2.1	Koncentracije As za 6 uzoraka vatrometa.	14
Tabela 2.2	Ukupne koncentracije Pb i As na uzorcima tla na 8 lokacija streljista u SAD.	14
Tabela 2.3	Izmerene koncentracije Pb, Cd i As u uzorcima tla na IVP „Pasuljanske livade“. 15	
Tabela 2.4	Izmerene koncentracije Pb, Cd i As u uzorcima zemljišta oko Ipra.	15
Tabela 2.5	Izmerene koncentracije Pb, Cd i As u uzorcima zemljišta na tri vojna objekta na prednjem delu bedema.	16
Tabela 3.1	Plan eksperimenta optimizacije dobijanja T-Cu.	59
Tabela 4.1	Elementarni sastav bigra i bigra modifikovanog nanočesticama bakra.	66
Tabela 4.2	Specifična površina (S_p), zapremina pora (V_p), prosečan prečnik pora, pH_{PZC} i zeta potencijal (ζ) bigra i T-Cu(A-C).	67
Tabela 4.3	Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) sa T-Cu(A i B) u prisustvu drugih anjona. . 80	
Tabela 4.4	Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) sa T-Cu(A i B) u prisustvu drugih katjona. 80	
Tabela 4.5	Funkcije greški za adsorpciju As(III) na T-Cu(A-C) za modele Langmuir (L), Sips (S), Jovanovic-Freundlich (J-F) i Jovanovic (J).	82
Tabela 4.6	Funkcije greški za adsorpciju As(V) na T-Cu(A-C) za modele Langmuir (L), Sips (S), Jovanovic-Freundlich (J-F) i Jovanovic (J) na 25°C.	83
Tabela 4.7	Parametri adsorpcionih izoterma za uklanjanje As(III) i As(V) na T-Cu(A).	83
Tabela 4.8	Parametri adsorpcionih izoterma za uklanjanje As(III) i As(V) na T-Cu(B).	84
Tabela 4.9	Parametri adsorpcionih izoterma za uklanjanje As(III) i As(V) na T-Cu(C).	84
Tabela 4.10	Adsorpcioni kapaciteti drugih adsorbenata sa nanočesticama bakra.	87
Tabela 4.11	Izračunati kinetički parametri i energija aktivacije adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu po modelu pseudo-drugog reda ($C_i = 0,10 \text{ mg dm}^{-3}$) na 25°C.	88
Tabela 4.12	Izračunati termodinamički podaci iz energije aktivacije adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu.	89
Tabela 4.13	Izračunati kinetički parametri adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu po modelu Weber-Morris.	91
Tabela 4.14	Izračunati koeficijenti prenosa mase k_{fa} , D_{eff} i B za adsorpciju As(III) na T-Cu(A-C)	93
Tabela 4.15	Izračunati koeficijenti prenosa mase k_{fa} , D_{eff} i B za adsorpciju As(V) na T-Cu(A-C)	93
Tabela 4.16	Promene Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije za adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu.	95
Tabela 4.17	Parametri modela Bohart-Adams za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A).	98
Tabela 4.18	Parametri modela Yoon-Nelson za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A).	98
Tabela 4.19	Parametri modela Thomas i Clark za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A). ..	98
Tabela 4.20	Rezultati studije desorpcije As(III) i As(V).	100
Tabela 4.21	Elementarni sastav CSHAp.	101
Tabela 4.22	Specifična površina (S_p), zapremina pora (V_p), prosečan prečnik pora i pH_{PZC} CSHAp pre i nakon adsorpcije.	101
Tabela 4.23	Sadržaj realnog uzorka vode pre i nakon adsorpcije.	108
Tabela 4.24	Rezultati funkcija greški za Langmuir model izoterme za adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.	109
Tabela 4.25	Izračunati Langmuir parametri adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.	111

Tabela 4.26	Izračunati kinetički parametri adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp po modelu pseudo-drugog reda.....	113
Tabela 4.27	Promene Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije za adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.	113
Tabela 4.28	Dizajn eksperimenta eksperimentalnih i izračunatih vrednosti q i R za adsorpciju As(III) na CSHAp.	115
Tabela 4.29	ANOVA parametri za odzivne promenljive adsorpcije As(III) na CSHAp.....	116
Tabela 4.30	Intervali ulaznih i izlaznih promenljivih FLS-a.	123
Tabela 4.31	Težinski koeficijenti ulaznih promenljivih FLS-a i njihov uticaj na izlazne promenljive.	123
Tabela 4.32	Parametri funkcija pripadnosti pre obučavanja ANFIS.	124
Tabela 4.33	Rezultati 29 eksperimenata za adsorpciju As(III) na CSHAp.....	124
Tabela 4.34	Parametri funkcija pripadnosti posle obučavanja ANFIS.	128
Tabela 4.35	Rezultati kapaciteta fitovanja ANFIS, prva i druga obuka.	129
Tabela 4.36	Rezultati kapaciteta fitovanja ANFIS, treća i četvrta obuka.	130
Tabela 4.37	Greške četiri obuke ANFIS za promenljivu q	131
Tabela 4.38	Greške četiri obuke ANFIS za promenljivu R	132

POGLAVLJE 1

Uvod

Aktiviranjem ubojnih sredstava (UbS) dolazi do oslobađanja toksičnih elemenata i jedinjenja u okolinu. Ta jedinjenja usled atmosferskih i pedoloških i ljudskih aktivnosti dalje kontaminiraju površinske pa podzemne vode i predstavljaju rizik po biosferu. UbS u svom sastavu najčešće sadrže sledeće kontaminante: teške metale, nemetale, organske toksične supstance i ostatke eksplozivnih materija ili produkte njihovog razlaganja. Od teških metala, najveći negativni uticaj na ekosistem imaju olovo, kadmijum, hrom, cink, živa, a od nemetala arsen i antimon.

Na osnovu izveštaja projekta Inženjerskog korpusa vojske SAD „Heavy metal soil contamination at U.S. Army installations: proposed research and strategy for technology development“ iz 1994. navodi se da pet od šest glavnih zagađivača vojnih objekata u SAD su teški metali, među kojima su olovo i kadmijum. Od 89 istraživanih lokacija, čak 60 poseduje kontaminaciju teškim metalima. Od oko 1300 najzagađenijih i najrizičnijih lokacija na teritoriji SAD zagađenih teškim metalima, prema evidenciji američke agencije za zaštitu životne sredine (EPA), skoro 900 predstavljaju napušteni vojni objekti za proizvodnju, ispitivanje, održavanje ili uništavanje UbS i drugih opasnih materija. Neki od njih, kao npr. poligon Džeferson u Medisonu, Indijana, predstavlja 100 kvadratnih milja (259 km²) najzagađenijeg zemljišta u SAD koje je napušteno i gde je zagađenost tolika da su čak čišćenje i sanacija tla previše opasni.

Prisustvo teških metala u vodi je problem svetskih razmera čije je rešenje postalo izazov za inženjere i naučnike. Brojne studije o štetnom uticaju Pb, Cd i As na ljudsko zdravlje uticale su da regulatorna tela EPA i Svetske zdravstvene organizacije (WHO) uvedu nove restriktivnije maksimalno dozvoljene koncentracije u vodi za piće. Prema preporukama WHO, koje je uvažio Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Srbiji, maksimalno dozvoljena koncentracija u vodi za piće je za Pb, Cd i As 15, 5 i 10 µg dm⁻³, respektivno. Kadmijum i olovo se u vodi najčešće javljaju u vidu dvovalentnih jona i tako mogu ući u lanac ishrane i izazvati ozbiljne degenerativne promene i smrt živih organizama jer blokiraju funkcionalne grupe esencijalnih jedinjenja i tako onemogućavaju vezivanje bitnih katjona (Mg, Ca, Zn, Fe i dr.) sprečavajući metaboličke i druge

životne procesa i menjaju druge jone metala u jedinjenjima modifikujući tako aktivne konformacije biološki važnih molekula [Alkorta 2004]. Arsen se u pijaćoj vodi pojavljuje uglavnom u vidu arsenita, As(III), ili arsenata, As(V), gde je As(III) znatno toksičniji od As(V) i nekoliko stotina puta toksičniji od metilovanih jedinjenja arsena [Morrison 1989]. Teški metali su prisutni u podzemnim vodama usled rastvaranja minerala iz Zemljine kore ili zbog oticanja jedinjenja teških metala od ljudskih aktivnosti (topljenje ruda, upotreba pesticida i dr.). Širom sveta se, recimo, velike koncentracije arsena u podzemnim vodama javljaju u bunarima i izvorištima jugoistočne Azije, Severne i Južne Amerike i u nekim delovima Evrope [Choong 2007; Habuda-Stanić 2007; Zevenhoven 2007].

Predmet istraživanja je ispitivanje mogućnosti korišćenja prirodnih i modifikovanih materijala na bazi minerala kalcita i apatita za efikasno izdvajanje teških metala iz vode. Za potrebe istraživanja korišćen je prirodni, jeftin i dostupan, materijal bigar. Dok je prirodni mineral apatit iz riblje krljušti, kao bio-otpad, korišćen takođe kao adsorbent.

Za uklanjanje teških metala iz vode se koriste razne tehnike: koagulacija i precipitacija [Pal 2007; Lakshman 2008; Mohora 2012; Bordoloi 2013], nanofiltracija i reverzna osmoza [Shih 2005; Gholami 2006; Röhricht 2009; Xu 2013] i jono-izmenjivačke i adsorpcione tehnike [Miller 2000; Foo 2010; Malana 2011; Pillewan 2011; Goswami 2012; Markovski 2014a; Markovski 2014b; Hong 2014; Fu 2014; Wang 2014; Vaiano 2014; Baig 2015; Jafari 2015].

Adsorpcija je separaciona tehnika koja se koristi za uklanjanje teških metala zbog svoje kapacitivnosti, reverzibilnosti i selektivnosti procesa [Mohan 2007]. Za uklanjanje teških metala iz vode se koriste različiti materijali: biološki, mineralni oksidi, aktivni ugljenik, polimerne smole industrijski otpadni materijal, različiti tipovi zemljišta, glina i peska [Mohan 2007]. Uprkos postignutim rezultatima, postoji veliki problem odlaganja i daljeg tretiranja iskorišćenog adsorbenta.

Cilj predložene doktorske teze je upotreba prirodnih jeftinih materijala koji bi uz modifikaciju posedovali optimalna adsorpciona i desorpciona svojstva primenljiva u realnim sistemima kroz:

- Pripremu prirodnih materijala da bi se dobila optimalna veličina adsorbenta;
- Unapređenje adsorpcionih svojstava prirodnih materijala nanočesticama bakra;
- Ispitivanje adsorpcionih svojstava novih materijala u šaržnom i protočnom sistemu.

Osnovne hipoteze čija se tačnost treba utvrditi u ovoj studiji su:

1. Prirodni materijali na bazi kalcita i apatita se mogu efikasno koristiti za uklanjanje teških metala olova, kadmijuma i arsena iz vode.
2. Modifikacijom adsorbenata nanočesticama bakra se poboljšava njegov afinitet prema teškim metalima, odnosno postiže se bolji procenat uklanjanja jona kontaminanata iz vode.
3. Moguće je izvršiti modelovanje sistema adsorpcije tako da se za ispitivanje procesa koristi manji broj eksperimenata.
4. Sistem adsorpcije se može optimizovati upotrebom softverskog alata.
5. Moguće je razviti efikasan kontinualni (protočni sistem) adsorpcije teških metala.
6. Adsorbenti se mogu koristiti ponovo nakon procesa desorpcije.

Upotreba bigra kao prirodnog minerala je izrazito pogodna zbog dostupnosti i niske cene [Colella 2000; Roth 2008; Martinson 2009]. Bigar (tufa, siga, sedra) pripada grupi karbonatnih stena koji nastaju organsko i neorgansko kontrolisanom precipitacijom kalcijum-karbonata u slatkoj vodi. Bigar je monomineralna stena, što znači da je izgrađen od samo jednog minerala, kalcita. Struktura mu je kriptokristalasta, dok je njegova tekstura šupljikava [Đorđević 1991]. Pored kalcita, bigar može sadržati i druge minerale i jedinjenja: kvarc, filosilikati, gvožđe oksihidroksidi, sulfidi i dr. Dodatak nanočestica bakar oksida povećava afinitet bigra prema teškim metalima [Saleh 2011].

Riblja krljušt se pojavljuje kao bio-otpad. Njen potencijal kao adsorbenta za teške metale je prepoznat na osnovu mnogobrojnih studija [Admassu 1999; Conca 2001; Mustafiz 2002; Basu 2006; Basu 2011] koje su pokazale da se teški metali i drugi kontaminanti lako vezuju da određena tkiva ribe (škrge, krljušt, mukozna tkiva). Usled značajnog prisustva stranih jona i nestehiometrijske formule, biološki apatiti iz riblje krljušti poseduju mali stepen kristalizacije i veliku specifičnu površinu što utiče na njihovu reaktivnost [Trueman 1999]. Tanak, čvrsti, eksterni i izuzetno mineralizovani deo riblje krljušti se uglavnom sastoji od kalcijum deficitarnog hidroksiapatita, koji može sadržavati i male količine natrijuma i magnezijuma, kao i karbonatnih jona umesto fosfatnih u strukturi apatita [Kalvoda 2009].

Kako bi se potvrdile postavljene hipoteze, korišćene su opšte i posebne naučne metode istraživanja. Od opštih naučnih metoda istraživanja primenjene su: induktivno i deduktivno zaključivanje, komparacija, analiza i sinteza, apstrakcija i konkretizacija, generalizacija i specijalizacija.

- U eksperimentima adsorpcije korišćeni su prirodni materijal (riblja krljušt) i modifikovani prirodni materijal bigar, koji je modifikovan nanošenjem nanočestica bakar oksida.
- Na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih različitim instrumentalnim tehnikama (Brunauer-Emmett-Teller izotermom - BET, difrakcijom X zraka – XRD, infracrvenom spektroskopijom – FTIR, skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM, transmisionom elektronskom mikroskopijom – TEM) izvršena je karakterizacija dobijenih materijala određivanjem specifične površine, zapremine pora, definisanjem faznih i strukturnih svojstava i morfologije.
- Spregnuti ICP-MS sistem (indukovano spregnuta plazma sa masenom spektroskopijom) je korišćen za određivanje koncentracije teških metala u tretiranom uzorku.
- Eksperimentalni podaci su obrađeni korišćenjem nelinearne regresije upotrebom softvera Microcal Origin 8.0.
- Matematičke funkcije greške (srednja relativna standardna greška (ARS); suma kvadratnih grešaka (ERRSQ/SSE); Markartova procentualna standardna devijacija (MPSD); hibridna frakciona funkcija greške (HYBRID); srednja relativna greška (ARE); normalizovana standardna devijacija (NSD); standardna devijacija relativnih grešaka (S_{RE}); Spirmanov koeficijent korelacije (r_s) i nelinearni hi kvadrat test (χ^2)) su korišćeni u svrhu statističke obrade eksperimentalnih rezultata.
- Design Expert Software 9.0 je korišćen za optimizaciju procesa adsorpcije.
- Adaptivne neuronske mreže (neuro-fuzzy mreže) su korišćene za predviđanje adsorpcije za različite ulazne parametre. Adaptivna neuro-fuzzy mreža (adaptive network-based fuzzy inference system (ANFIS)) je vrsta veštačke neuronske mreže zasnovane na Takagi–Sugeno fazi sistemu. Cilj ANFIS je smanjivanje broja eksperimenata u ispitivanjima uticaja ulaznih na izlazne parametre i da se neuro-fuzzy mreža obuči i osposobi da generalizuje nove ulazne podatke za koje nije obučavana.

Ostvareni ciljevi rezultata istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su:

- Novi, dostupni i jeftini materijali koji imaju dobar afinitet prema teškim metalima, konkretno, olovu, kadmijumu i arsenu;
- Optimalni postupci pripreme materijala, površinske modifikacije, metoda taloženja i post-procesiranja dobijenih adsorbenata kako bi se dobili materijali sa

poboljšanim adsorpcionim svojstvima u procesima uklanjanja teških metala iz vode;

- Potpuna karakterizacija novih materijala primenom različitih instrumentalnih tehnika: SEM, TEM, XRD, FTIR, pH_{PZC} , BET itd.;
- Ispitana svojstva dobijenih adsorbenata u šaržnom i protočnom sistemu adsorpcije;
- Analiza ravnotežnih i kinetičkih podataka adsorpcije, određeni su adsorpcioni, kinetički i termodinamički parametri, modelovanjem procesa u protočnom sistemu primenom sofisticiranih programa;
- Doprinos saznanjima o međusobnom uticaju svojstava materijala i parametara procesa na efikasnost uklanjanja teških metala;
- Bolji pristup u potpunom sagledavanju procesa i sinteze novih materijala na osnovu eksperimentalnih i rezultata modelovanja.

Takođe se očekuje da će razvijena metodologija omogućiti proaktivno i efikasno vođenje politike zaštite i održivog razvoja u cilju poboljšanja kvaliteta životne sredine.

Reference poglavlja 1

- [1] Admassu, W., Breese, T. (1999). Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 69(2), 187–196.
- [2] Alkorta, I., Hernández-Allica, J., Becerril, J. M., Amezaga, I., Albizu, I., Garbisu, C. (2004). Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3(1), 71–90.
- [3] Baig, S. A., Sheng, T., Hu, Y., Xu, J., Xu, X. (2015). Arsenic Removal from Natural Water Using Low Cost Granulated Adsorbents: A Review. *Clean – Soil, Air, Water*, 43(1), 13–26.
- [4] Basu, A., Mustafiz, S., Islam, M. R., Bjorndalen, N., Rahaman, M. S., Chaalal, O. (2006). A comprehensive approach for modeling sorption of lead and cobalt ions through fish scales as an adsorbent. *Chem. Eng. Commun.*, 193(5), 580–605.
- [5] Basu, A., Rahaman, M. S., Islam, M. R. (2011). Extension of the pore diffusion approach for modelling binary adsorption of lead and arsenic ions in a fixed-bed column packed with atlantic cod fish scales. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(3), 499–507.
- [6] Bordoloi, S., Nath, S. K., Gogoi, S., Dutta, R. K. (2013). Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation–coagulation at optimized pH: Laboratory and field studies. *J. Hazard. Mater.*, 260, 618–626.
- [7] Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, F. L. G., Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139–145.
- [8] Colella, C., Mumpton, F. A. (Eds.) (2000). *Natural Zeolites for the Third Millennium*, De Frede-Editore, Napoli.
- [9] Conca, J. L., Wright J. "Treating leachates from a soil or waste site contaminated with metals by contacting with leftover fish bones having organics associated therewith to immobilize the metals." U.S. Patent No. 6,217,775. 17 Apr. 2001.
- [10] Đorđević, V., Đorđević, P., Milovanović, D. (1991). *Osnovi petrologije*. Nauka, Beograd.
- [11] Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156, 2–10.

- [12] Fu, F., Dionysiou, D. D., Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.*, 267, 194–205.
- [13] Gholami, M. M., Mokhtari, M. A., Aameri, A., Fard, M. R. A. (2006). Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water. *Desalination*, 200, 725–727.
- [14] Goswami, A., Raul, P. K., Purkait, M. K. (2012). Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chem. Eng. Res. Design*, 90(9), 1387–1396.
- [15] Habuda-Stanić, M., Kuleš, M., Kalajdžić, B., Romić, Z. (2007). Quality of groundwater in eastern Croatia: The problem of arsenic pollution. *Desalination*, 210, 157–162.
- [16] Hong, J., Zhu, Z., Lu, H., Qiu, Y. (2014). Synthesis and arsenic adsorption performances of ferric-based layered double hydroxide with α -alanine intercalation. *Chem. Eng. J.*, 252, 267–274.
- [17] Jafari, S. A., Cheraghi, S., Mirbakhsh, M., Mirza, R., Maryamabadi, A. (2015). Employing Response Surface Methodology for Optimization of Mercury Bioremediation by *Vibrio parahaemolyticus* PG02 in Coastal Sediments of Bushehr, Iran. *Clean Soil Air Water*, 43(1), 118–126.
- [18] Kalvoda, J., Novák, M., Bábek, O., Brzobohatý, R., Holá, M., Holoubek, I., Kanický, V., Škoda, R. (2009). Compositional changes in fish scale hydroxylapatite during early diagenesis; an example from an abandoned meander. *Biogeochemistry*, 94(3), 197–215.
- [19] Lakshmanan, D., Clifford, D., Samanta, G. (2008). Arsenic removal by coagulation with aluminium, iron, titanium and zirconium. *J. Am. Water Works Assoc.*, 100, 76–79.
- [20] Malana, M. A., Qureshi, R. B., Ashiq, M. N. (2011). Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.*, 172(2-3), 721–727.
- [21] Markovski, J. S., Djokić, V., Milosavljević, M., Mitrić, M., Perić-Grujić, A. A., Onjia, A. E., Marinković, A. D. (2014b). Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Ultrason. Sonochem.*, 21, 790–801.
- [22] Markovski, J. S., Marković, D. D., Đokić, V. R., Mitrić, M., Ristić, M. Đ., Onjia, A. E., Marinković, A. D. (2014a). Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chem. Eng. J.*, 237, 430–442.

- [23] Martinson, C. A., Reddy, K. J. (2009). Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles, *J. Colloid Interf. Sci.*, 336, 406–411.
- [24] Miller, G. P., Norman, D. I., Frisch, P. L. (2000). A comment on arsenic species separation using ion exchange. *Water Res.*, 34, 1397–1402.
- [25] Mohan, D., Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *J. Hazard. Mater.*, 142, 1–53.
- [26] Mohora, E., Rončević, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Karlović, E., Dalmacija, M. (2012). Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation / flotation continuous flow reactor. *J. Hazard. Mater.*, 235-236, 257–264.
- [27] Morrison, G. M. P., Bately, G. E., Florence, T. M. (1989). Metal speciation and toxicity, *Chem. Br.*, 25, 791–795.
- [28] Mustafiz, S., Basu, A., Islam, M. R., Dewaidar, A., Chaalal, O. (2002). A novel method for heavy metal removal. *Energy Sources*, 24(11), 1043–1051.
- [29] Pal, P., Zia, S., Pattanayak, A., Bhattacharya, P. (2007). Removal of arsenic from drinking water by chemical precipitation – a modeling and simulation study of the physical–chemical processes. *Water Environ. Res.*, 79, 357–366.
- [30] Pillewan, P., Mukherjee, S., Roychowdhury, T., Das, S., Bansiwala, A., Rayalu, S. (2011). Removal of As(III) and As(V) from water by copper oxide incorporated mesoporous alumina. *J. Hazard. Mater.*, 186(1), 367–375.
- [31] Röhricht, M., Krisam, J., Weise, U., Kraus, U. R., Düring, R.-A. (2009). Elimination of Carbamazepine, Diclofenac and Naproxen from Treated Wastewater by Nanofiltration. *Clean - Soil Air Water*, 37, 638–641.
- [32] Roth, T. R., Reddy, K. J. in: Bundschuh J., (Eds.) (2008). *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*, Taylor & Francis, London.
- [33] Saleh, T. A., Agrawal, S., Gupta, V. K. (2011). Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate, *Appl. Catal. B*, 106, 46–53.
- [34] Shih, M. C. (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172, 85–90.
- [35] Trueman, C. N. (1999). Rare earth element geochemistry and taphonomy of terrestrial vertebrate assemblages. *Palaios*, 14(6), 555–568.

- [36] Vaiano, V., Iervolino, G., Sannino, D., Rizzo, L., Sarno, G., Farina, A. (2014). Enhanced photocatalytic oxidation of arsenite to arsenate in water solutions by a new catalyst based on MoO_x supported on TiO₂, *Appl. Catal. B*, 160-161, 247–253.
- [37] Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J., Chen, S. (2014). Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites., *J. Hazard. Mater.*, 268, 124–131.
- [38] Xu, P., Capito, M., Cath, T. Y. (2013). Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate. *J. Hazard. Mater.*, 260, 885–891.
- [39] Zevenhoven, R., Mukherjee, A. B., Bhattacharya, P. (2007). Arsenic in Soil and Groundwater Environment. Biochemical Interactions, Health Effects and Remediation. *Tr. Met. Env.*, 9, 527–531.

POGLAVLJE 2

Teorijske osnove

*U ovom poglavlju se opisuje geneza teških metala nakon aktiviranja ubojnih sredstava. Takođe ovde će biti reči o adsorpciji kao jednoj tehnici (pored koagulacije, precipitacije, jono-izmenjivačkih tehnika, reverzne osmoze i nanofiltracije) koja se koristi za uklanjanje teških metala i kontaminanata uopšte, kao i o korišćenim adsorpcionim izotermama, funkcijama koje opisuju kinetiku i termodinamiku procesa adsorpcije. Ukratko će biti objašnjeni osnovni termini vezani za prenos mase, difuziju i modeli protočne adsorpcije. Biće pomenuti i materijali koji su korišćeni kao adsorbenti: prirodni mineral kalcit iz naslaga sedimentnih stena bigra i prirodni apatit iz krljušti rečnog šarana (*Cyprinus carpio*). U ovom poglavlju će biti uklatko objašnjena i matematičko statistička metoda odzivnih površina (*Response Surface Methodology*) i tehnika upotrebe adaptivno neuro-fuzzy sistema.*

2.1 Teški metali kao kontaminanti u životnoj sredini

Teški metali nisu definisani jasno i jednoznačno [Duffus 2002], čak ni od strane IUPAC udruženja uprkos činjenici da je još 1817. godine nemački hemičar Leopold Gmelin podelio sve elemente na nemetale, lake metale i teške metale [Gmelin 1849]. Od velikog broja definicija podele mogu se izdvojiti one koje elemente periodnog sistema dele prema kvantitativnim kriterijumima. U tom slučaju teški metali predstavljaju metale sa gustinom preko 5 g cm^{-3} , sa atomskim brojem većim od 40 i manjim od 92. U novije vreme se u ovu grupu uvrštavaju i neki metaloidi (arsen, antimon, hrom i dr.) jer ovi elementi zadovoljavaju gorepomenute kriterijume i poseduju veliku ekotoksičnost [Duffus 2002; Qian 2009]. Neke od definicija pod pojmom teških metala obuhvataju sve elemente gustine veće od 5 g cm^{-3} , koji mogu da grade nerastvorne obojene sulfide [Pharmacopeia 1985] i hidrokside [Hawkes 1997]. Pojedini autori [Hubner 2010] daju neke mogućnosti prevazilaženja ovog problema definisanja pojma teških metala, ali je, bez obzira na to, porast upotrebe ovog termina u naučnim radovima eksponencijalno rastući svake godine.

Pored svojih različitih primena teški metali uglavnom poseduju izraženo toksično dejstvo na žive organizme. Naročitu toksičnost ispoljavaju olovo, kadmijum, živa, hrom, kobalt, nikl, bakar, cink, arsen, selen, antimon i talijum. U malim količinama neki od ovih elemenata su esencijalni za žive organizme poput vanadijuma, mangana, gvožđa, bakra, cinka, selena, stroncijuma, kobalta i molibdena [Chowdhury 1987; Banfalvi 2011]. Ova studija se bavi uklanjanjem olova, kadmijuma i arsena, kao teških metala, iz vode.

Toksično svojstvo teških metala na ljudski organizam i na životnu sredinu je naročito izražen kod olova, kadmijuma, žive i arsena [Järup 2003].

Olovo je element koji pripada 6. periodu 14. grupe periodnog sistema, ima atomski broj 82 i specifičnu gustinu $11,34 \text{ g dm}^{-3}$. Koristi se još od 7000 godina p.n.e i predstavlja prvi metal koji je topljen. Naziv je dobio po latinskoj reči *plumbum* i predstavlja generičko ime za sve metale sa niskom tačkom topljenja (olovo, kalaj) pa se za olovo koristio poseban termin *plumbum nigrum*. Reč olovo je staropruskog porekla i nastala je od reči *alwis* koja je kod Rusa dobila oblik *олово*, što se i danas koristi u srpskom jeziku. Olovo čini oko 14 ppm Zemljine kore i nalazi se po prisustvu na 37. mestu. Može se najčešće naći u oksidacionim stanjima +2 i dosta ređe u +4 (neorganska jedinjenja olova(IV) koja su vrlo jaki oksidansi i postoje samo u jako kiselj sredini) [Järup 2003]. Kao zagađivač u prirodnoj sredini se pojavljuje usled erozije mineralnih ruda, zagađenja iz metalne industrije i kao posledica njegove upotrebe u gorivima, baterijama, bojama, UbS i dr. Olovo je veoma toksičan metal. Trovanje olovom dovodi do prekida sinteze hemoglobina, porasta krvnog pritiska, oštećenja bubrega, oštećenja mozga, smanjenja plodnosti, utiče na psihičke aktivnosti i dr. Maksimalno dozvoljena koncentracija olova u vodi je $15 \mu\text{g dm}^{-3}$ [WHO 2016].

Kadmijum je element koji pripada 5. periodu 12. grupe periodnog sistema, ima atomski broj 48 i specifičnu gustinu $8,65 \text{ g dm}^{-3}$. Otkriven je 1817. godine od strane nemačkog hemičara Fridriha Štromajera. Naziv je dobio po latinskoj reči *cadmia* što je stari naziv za rudu cinka sastavljenu od cink karbonata (danas kalamina), a zapravo ta reč potiče od grčkog naziva za rudu kadmejska zemlja (*καδμεια γη*). Kadmijum čini oko 0,15 ppm Zemljine kore i nalazi se po prisustvu na 64. mestu. Najčešće se nalazi u oksidacionom stanju +2 [Järup 2003]. Prati cink, olovo i bakar u rudama i legurama. Kao zagađivač u prirodnoj sredini se pojavljuje usled korozije galvanizovanih cevi, erozije mineralnih ruda, zagađenja iz metalne industrije i iz otpadnih boja i baterija. Veoma je toksičan metal. Kratkoročno trovanje izaziva mučninu, povraćanje, oštećenja

jetre i otkazivanje bubrega, dok dugoročno izaziva ozbiljne i fatalne bolesti bubrega, jetre, krvi i koštanog sistema. Lako se adsorbuje od strane biljaka i tako ulazi u ciklus ishrane životinja. Akumulira se u egzoskeletu i tkivima morskih životinja. U zemlji negativno utiče na mikrobiološki lanac ishrane. Crvi i drugi organizmi što žive u zemlji su vrlo osetljivi čak i na male koncentracije kadmijuma u zemlji što dovodi do smrtnog ishoda. Maksimalno dozvoljena koncentracija kadmijuma u vodi je $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ [WHO 2016].

Arsen je element koji pripada 4. periodi 15. grupe periodnog sistema, ima atomski broj 33 i specifičnu gustinu $5,7 \text{ g dm}^{-3}$. Prema svojim svojstvima je metaloid, ali se uvrštava u grupu teških metala. Izolovan je od strane Alberta Magnusa 1250. godine i naziv je dobio po grčkoj reči *arsenikos* (ἀρσενικός) što znači jak, potentan, a zapravo potiče od persijske reči *al zarnikh* što znači zlatne boje. Arsen čini oko 1,8 ppm Zemljine kore i nalazi se po prisustvu na 55. mestu. Može se najčešće naći u oksidacionim stanjima +1 (arsenidi), 0, -3 (arseniti) i -5 (arsenati) [Järup 2003; Jovanović 2011]. U metaloidnom obliku nije toksičan, ali se toksičnost značajno menja u zavisnosti od oksidacionog stanja. Najtoksičniji je u neorganskim jedinjenjima kao arsenit, zatim mnogo manje u vidu arsenata i zatim još manje u organskom obliku arsenida. Kao zagađivač u prirodnoj sredini se pojavljuje usled prirodnih geotermalnih aktivnosti (vulkani) i usled ljudskih aktivnosti. U prirodi se može naći u vidu oksida i hidroksida u kombinaciji sa velikim brojem metala i nemetala. Arsen se koristi u industriji pesticida, za obradu drveta, produkt usled obrade i ruda i metala, u elektronskoj industriji i dr. Trovanje arsenom dovodi do ozbiljnih teškoća. Od iritacije kože, disajnih i probavnih organa, neplodnosti, pad imuniteta, oštećenje srca, oštećenja DNK, karcinoma raznih organa i dr. Akumulira se u organizmu i vremenom dovodi do sve težih oboljenja i smrtnog ishoda. Efikasno ulazi u lanac ishrane, jer ga biljke lako apsorbuju [Veličković 2016b]. Maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi je $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ [WHO 2016].

2.2 Aktiviranje ubojnih sredstava kao izvor zagađenja vode teškim metalima

Kontaminacija vode i zemljišta teškim metalima nakon aktiviranja ubojnih sredstava (UbS) u ratnim dejstvima i aktivnostima uništavanja elemenata UbS nastaje zahvaljujući fizičko-hemijskim i biološkim procesima korozije neeksploziviranih UbS i fragmenata eksploziviranih (aktiviranih) UbS [Pirc 1996; Souvent 2001; Meerschman 2011]. U korelaciji sa elementima UbS se najčešće pominje osam teških metala [Meerschman 2011]: arsen, kadmijum, hrom, bakar, živa,

nikl, olovo i cink. Teški metali (olovo, kadmijum, živa i dr.) se pojavljuju i na mestima gde se vrši održavanje UbS (uništavanje spaljivanjem ili detonacijom, delaboracija i dr.) [RASR 2013].

Upotreba olova na godišnjem nivou u SAD varira između 1,4 i 1,5 miliona tona [Carlin 2008; Bannon 2009]. Od toga na upotrebu u ubojnim sredstvima odlazi oko 4%. U SAD ima preko 3000 vojnih i preko 9000 civilnih poligona i strelišta na kojima se vrši ispaljivanje i aktiviranje UbS. Olovo se u UbS nalazi u delovima streljačkih projektila (jezgra zrna od olovo-antimonske i olovo-kalajne legure koje sadrže i do 97% olova), u sastavu čeličnih elemenata UbS kao primesa, u sastavu boja koje se nanose na elemente UbS, u inicijalnim eksplozivima (olovo azid, olovo stifnat) i u ostalim eksplozivnim smešama (olovo oksid i olovo nitrat kao oksidansi u pirotehničkim smešama i balistički modifikatori u raketnim gorivima) [ITRC 2003; Cao 2003; EPA 2005; Spuller 2007]. Olovo se na mestima kontaminacije može naći u metalnom obliku ili usled fizičko-hemijskih promena preći u oblik koji je najčešće rastvorljiv u vodi (oksid, karbonat, sulfat) [Cao 2003].

Arsen se uvek nalazi uz olovo, u njegovim legurama koje se koriste za dobijanje elemenata UbS, ali se i dodaje u malim količinama leguri olova prilikom izrade zrna streljačke municije s ciljem dobijanja boljih mehaničkih osobina (lakšeg zaobljavanja zrna) [ITRC 2003]. Može se naći u legurama gvožđa (košuljice projektila) i bakra (čaure) kao primesa. Takođe, jedinjenja arsena se mogu naći u hemijskoj municiji (otrovne hemijske supstance: hlorvinilarsindihlorid (luizit), $C_2H_2AsCl_3$; hlorodifenilarsin (Clark-1), $(C_6H_5)_2AsCl$; fenildihloroarsin $(C_6H_5)AsCl_2$; difenilcijanoarsin (DC, Clark-2), $(C_6H_5)_2AsCN$; arsentrihlorid (marsit), $AsCl_3$ i difenilaminhlorarsin (adamsit), $(C_6H_4)_2As(NH)Cl$), kao gorive komponente i pigmenti u inicijalnim i pirotehničkim smešama (arsen sulfid u vidu As_4S_4 – realgar i As_2S_3 – orpiment) [Sabina 2008]. U pirotehničkim smešama za dobijanje intenzivne plave boje u širokom intervalu temperatura sagorevanja se u zapadnim civilizacijama [Conkling 1985] koristio bakar(II) arsenit ili bakar(II) acetoarsenit. Danas je korišćenje jedinjenja arsena zabranjeno u mnogim državama i umesto toga se koriste jedinjenja bakra i hlora, manje toksična, ali koja poseduju ograničenje u vidu raspona temperature sagorevanja. Međutim, analizom ostataka sagorevanja pirotehničkih smeša – vatrometa i delova nekorišćenog vatrometa upotrebljenih u Beču tokom proslava Božića i Nove godine 2007, 2008 i 2009. godine [Sterba 2013] utvrđeno je da je u jednom pirotehničkom sastavu nelegalno korišćeno neko jedinjenje arsena, pretpostavlja se jedinjenje bakar(II) arsenita za dobijanje plave boje. U tabeli 2.1 su dati rezultati merenja za arsen nakon analize 6 uzoraka.

Tabela 2.1 Koncentracije As za 6 uzoraka vatrometa.

$\mu\text{g g}^{-1}$	1	2	3	4	5	6
As	0,193	ND*	0,486	0,154	1,42	0,124

* Nije detektovano

U izmerenim uzorcima nije utvrđeno prisustvo olova i kadmijuma, ali je utvrđeno postojanje Ba, Co, Cs, Mn, Rb, Sb, Se, Sr, Te i Zn od teških metala.

Kadmijum se nalazi kao primesa u legurama gvožđa, bakra, cinka, aluminijuma i olova. Ne koristi se za izradu elemenata UbS i stoga se na terenu najčešće nalazi u povišenim koncentracijama, ređe u nedozvoljenim.

U studiji [Bannon 2009] analizirano je 24 lokacija tla *in vitro* i 8 lokacija *in vivo*, uzimajući u obzir što raznovrsnije geografske i geološke karakteristike vojnih strelišta. U tabeli 2.2 su prikazani rezultati izmerenih koncentracija teških metala olova i arsena u zemljištu u $\mu\text{g g}^{-1}$. Sadržaj kadmijuma na svim lokacijama je bio ispod detekcionog limita.

Tabela 2.2 Ukupne koncentracije Pb i As na uzorcima tla na 8 lokacija strelišta u SAD.

$\mu\text{g g}^{-1}$	1	2	3	4	5	6	7	8
Pb	14847	19906	16775	13670	15416	24484	4549	19800
As	3,6	2,8	10,9	27,9	16,6	6,4	16,0	11,7

Može se zaključiti da je sadržaj olova na strelištima u proseku oko $16400 \mu\text{g g}^{-1}$ i nalazi se iznad $10000 \mu\text{g g}^{-1}$ koliko se nalazi i na poligonima na Novom Zelandu, Engleskoj, Nemačkoj i Skandinaviji [Rooney 2009]. Na jednoj lokaciji u SAD su izmerene koncentracije olova u zemljištu u rasponu od čak 27000 do 233142 $\mu\text{g g}^{-1}$. [Interstate 2003]

U okviru projekta katedre vojnohemijuskog inženjerstva, Vojne akademije u Beogradu, pod nazivom „Procena ekološkog rizika u vojnim objektima na kojima se realizuju vežbe, taktička obuka i gađanja u VS“, vršena su uzorkovanja tla na intervidovskom poligonu (IVP) „Pasuljanske livade“ u toku oktobra 2014. godine, prvenstveno na lokacijama rejona ciljeva, gde se vrši aktiviranje različitih vrsta UbS. U tabeli 2.3 su prikazani rezultati izmerenih koncentracija teških metala olova, kadmijuma i arsena u zemljištu u $\mu\text{g g}^{-1}$ na jedanaest lokacija u sklopu pet rejona IVP „Pasuljanske livade“ [Veličković 2016a].

Tabela 2.3 Izmerene koncentracije Pb, Cd i As u uzorcima tla na IVP „Pasuljanske livade“.

	MDK $\mu\text{g g}^{-1}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pb	100	21,5	20,7	40,4	37,3	33,1	20,8	35,9	42,4	42,7	46,0	59,0
Cd	3	0,07	0,20	0,28	0,25	0,29	0,10	0,12	0,26	0,19	0,24	0,27
As	25	27,1	7,47	22,4	16,7	26,4	10,4	13,9	16,3	39,7	25,6	45,3

Rejon 1 (lokacije 1 i 2) predstavlja kontrolnu čistu površinu, na kojoj nema niti je bilo aktivnosti aktiviranja UbS. Rejon 2 (lokacije 3, 4 i 5) obuhvata rejon ciljeva, rejon 3 (lokacije 6, 7 i 8) obuhvata rejon vatrenih položaja, rejon 4 (lokacija 9) obuhvata mesto gde se uništavaju neeksplozivna UbS i rejon 5 (lokacije 10 i 11) rejon boravka jedinica. Rejon boravka jedinica je kontaminiran teškim metalima usled ljudskih aktivnosti na tom prostoru, a ne zbog aktiviranja UbS. Maksimalno dozvoljene količine (MDK) teških metala u zemljištu su u Republici Srbiji definisane za poljoprivredno zemljište i nema regulative za zemljišta koje se koriste u druge svrhe [Sl. Gl. RS 23/94; Veličković 2016a]. MDK za olovo, kadmijum i arsen za poljoprivredno zemljište u Republici Srbiji iznose 100, 3 i 25 $\mu\text{g g}^{-1}$, respektivno prema Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja [Sl. Gl. RS 23/94]. U vodi MDK za olovo, kadmijum i arsen su 100, 10 i 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$, respektivno. Kontaminanti iz zemljišta spiranjem ulaze u površinske vode. Visok nivo sadržaja arsena (boldirane vrednosti), čak i na kontrolnoj lokaciji se može objasniti postojanjem problema kontaminacije vode i zemljišta arsenom u Republici Srbiji [Veličković 2012; Bajić 2013; Veličković 2016a; Bajić 2016].

U studiji na 731 uzorku oko područja Ipra u Flandriji, Belgija [Meerschman 2011] dobijeni podaci su statistički obrađeni i prezentovani u tabeli 2.4 u vidu minimalno i maksimalno izmerenih koncentracija i srednje vrednosti (medijana).

Tabela 2.4 Izmerene koncentracije Pb, Cd i As u uzorcima zemljišta oko Ipra.

	GOT*	SG*	min	med	max
	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$			
Pb	31	200	1	31	950
Cd	0,7	2	0,01	0,43	2,5
As	16	58	3,7	10	70

* Granica Okolnog Tla i Sanitarna Granica prema flandrijskim propisima [Meerschman 2011]

Oko 58% vrednosti koncentracija olova su izmerene iznad granične vrednosti za okolno tlo i nešto manje od 30% za vrednosti kadmijuma i arsena. Na 16 lokacija su izmerene veće vrednosti koncentracije olova od sanitarne granice, dok su za kadmijum i arsen veće vrednosti izmerene na tri lokacije [Meerschman 2011].

U studiji urađenoj na tri vojna objekta gde se vrši gađanje iz streljačkog naoružanja [Clausen 2009] analizirane su koncentracije teških metala, prvenstveno olova, iz uzoraka sa zaštitnog bedema. Bedem se nalazi iza rejona meta i koristi se za hvatanje projektila. Dobijeni podaci o izmerenim koncentracijama olova, kadmijuma i arsena su statistički obrađeni i prezentovani u tabeli 2.5 u vidu minimalno i maksimalno izmerenih koncentracija i srednje vrednosti (medijana) na prednjem delu bedema (PB) i zadnjem delu bedema (ZB) za sve tri lokacije i za kontrolne (nekontaminirane) lokacije - KL (tabela 2.5).

Tabela 2.5 Izmerene koncentracije Pb, Cd i As u uzorcima zemljišta na tri vojna objekta na prednjem delu bedema.

$\mu\text{g g}^{-1}$	min	med	max	Sr.vr.	Sr.vr.
	Lokacija 1 (PB)			KL 1	ZB
Pb	17400	69050	92400	119	30975
Cd	<2	<2	<2	<2	<2
As	14	26	48	<8	16
$\mu\text{g g}^{-1}$	min	med	max	Sr.vr.	Sr.vr.
	Lokacija 2 (PB)			KL 2	ZB
Pb	475	6912	20800	55	4290
Cd	<10	<10	<10	<10	<10
As	<10	<10	<10	<10	<10
$\mu\text{g g}^{-1}$	min	med	max	Sr.vr.	Sr.vr.
	Lokacija 3 (PB)			KL 3	ZB
Pb	79	355	1207	6	288
Cd	_*	_*	_*	_*	_*
As	0,9	1,7	4,6	1,3	2,2

* Nije mereno

2.3 Teorija adsorpcije

Adsorpcija predstavlja proces adhezije atoma, jona ili molekula (adsorbat) iz gasne, tečne ili rastvorene čvrste faze na površinu neke supstance ili materijala (adsorbent). Ovaj proces stvara tanak sloj adsorbata na površini adsorbenta. Proces adsorpcije se razlikuje od procesa apsorpcije gde je fluid (apsorbent) upijen (rastvoren) od strane apsorbenta. Apсорpcija, dakle, predstavlja proces koji se odigrava po celoj zapremini, dok se adsorpcija odvija samo na površini. Oba procesa su obuhvaćena terminom sorpcija, a obrnut pojam se naziva desorpcija.

Adsorpcija nastaje kao posledica delovanja površinske energije. Na površini adsorbenta se nalaze atomi koji nisu potpuno okruženi drugim atomima adsorbenta i tako mogu stupati u reakciju sa adsorbatom. Priroda ovih reakcije može biti dvojaka i javlja se u vidu fizisorpcije i hemisorpcije.

Fizisorpcija se zasniva na vezi između adsorbata i adsorbenta pomoću slabih van der Valsovih sila, dok proces hemisorpcije uključuje formiranje kovalentnih veza [Ferrari 2010].

Generalno, adsorpcija može biti šaržna i protočna (kolonska). Šaržna adsorpcija se koristi za laboratorijsko ispitivanje i testiranje afiniteta adsorbenta na kontaminante, parametara adsorpcije i utvrđivanje maksimalnog adsorpcionog kapaciteta. Procedura jeste jeftinija, ali se za praktičnu upotrebu adsorbenta za uklanjanje kontaminanata iz vode ipak koristi protočna adsorpcija. Prednost upotrebe protočne adsorpcije se ogleda u boljem iskorišćenju adsorbenta jer se koncentracija adsorbata u vodi drži skoro konstantnom, dok kod šaržne adsorpcije koncentracija adsorbata u rastvoru opada [Tailor 2011].

2.3.1. Adsorpcione izoterme

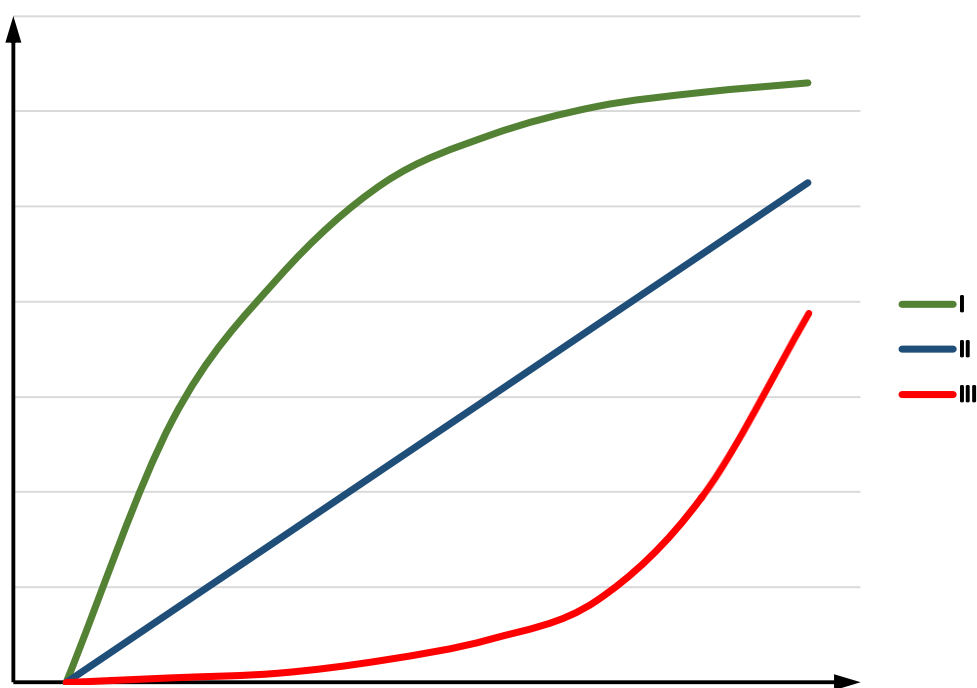
Proces adsorpcije se najčešće proučava preko adsorpcionih izotermi. Adsorpciona izoterma predstavlja zavisnost između količine adsorbata adsorbovanog na površinu nekog adsorbenta i njegove ravnotežne koncentracije u rastvoru na određenoj temperaturi. Postoji veliki broj različitih adsorpcionih izotermi koje se prema karakteru poroznosti adsorbenta dele na [Marczewski 2002]:

- Adsorpcione izoterme za neporozne i makroporozne (> 50 nm) čvrste adsorbente
 - Jednoslojna (lokalizovana adsorpcija): homogeni i heterogeni neporozni adsorbenti bez lateralnih interakcija i višeslojnih efekata (Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth i dr.).
 - Jednoslojna (lokalizovana adsorpcija): adsorbenti sa homogenom površinom i sa lateralnim interakcijama (Fowler-Guggenheim, Kiselev i dr.).
 - Jednoslojna (mobilna adsorpcija): adsorbenti sa homogenom površinom (Volmer, Hill-de Boer i dr.).
 - Ostale izoterme za jednoslojnu adsorpciju (Henry, Jovanović, Radke-Prausnitz, Redlich-Peterson, Jossens, Temkin).
 - Višeslojna: adsorbenti sa homogenom površinom uz laku mogućnost uvođenja heterogenosti (Brunauer-Emmett-Teller, Brunauer-Deming-Deming-Teller, Hüttig, Sircar, Harkins-Jura, Frenkel-Halsey-Hill i dr.).
- Adsorpcione izoterme za porozne čvrste adsorbente

- Mikroporozni adsorbenti (< 2 nm) (Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov i dr.).
- Mezoporozni adsorbenti (2-50 nm) (Harkins-Jura i Frenkel-Halsey-Hill uz korišćenje metode Barret-Joyner-Halenda za analizu rezultata adsorpcije).

Izoterme se javljaju u više različitih oblika, od kojih su najčešće [Weber 1982] (Slika 2.1):

- Tip I (konveksni oblik zavisnosti) povoljna (favorizovana) adsorpcija.
- Tip II (linearni oblik zavisnosti) i
- Tip III (konkavni oblik zavisnosti) nepovoljna (nefavorizovana) adsorpcija.



Slika 2.1 Različite vrste izoterma.

U studiji su korišćene sledeće adsorpcijske izoterme: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips), Jovanović i Jovanović-Freundlich. Generalno, funkcija adsorpcijske izoterme se može prikazati kao zavisnost kapaciteta adsorpcije q_e (mol kg^{-1} ili mg g^{-1}) od ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru C_e (mol dm^{-3} ili mg dm^{-3}),

$$q_e = f(C_e). \quad (2.1)$$

2.3.1.1. Langmuir izoterma

Langmuir izoterma [Langmuir 1916] predstavlja empirijski model koji pretpostavlja da se adsorpcija može odvijati na konačnom broju određenih aktivnih mesta adsorpcije. Adsorbovani sloj je debljine jednog molekula, pa se ovaj tip adsorpcije naziva jednoslojnim.

$$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e}. \quad (2.2)$$

Parametar q_m predstavlja maksimalni kapacitet adsorpcije (mol kg⁻¹ ili mg g⁻¹), dok je K_L Langmuir-ova konstanta (dm³ mol⁻¹ ili dm³ mg⁻¹). Bitna osobina Langmuir izoterme se izražava preko bezdimenzione konstante, tzv. parametar ravnoteže, R_L [Weber 1974].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}. \quad (2.3)$$

Parametar C_0 predstavlja početno koncentraciju adsorbata (mol dm⁻³ ili mg dm⁻³). Vrednost parametra R_L karakteriše tip izoterme. Za $R_L > 1$ adsorpcija je nepovoljna (nefavorizovana), za $R_L = 1$ adsorpcija je linearna, za $0 < R_L < 1$ adsorpcija je povoljna (favorizovana) i za $R_L = 0$ adsorpcija je nepovratna.

2.3.1.2. Freundlich izoterma

Freundlich izoterma [Freundlich 1906] predstavlja empirijski model koji se primenjuje za neidealne procese adsorpcije na heterogenim površinama kao i za višeslojne adsorpcije. Koristi se za niske koncentracije adsorbata.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}. \quad (2.4)$$

Parametar K_F predstavlja empirijsku konstantu indikativnu za kapacitet adsorpcije ((dm³ mol⁻¹)^{1/n} ili (dm³ mg⁻¹)^{1/n}) dok je $1/n$ konstanta koja se smatra relativnim indikatorom kapaciteta i intenziteta adsorpcije ($1/n$ je manji od 1 za povoljne adsorpcije).

2.3.1.3. Langmuir-Freundlich izoterma

Langmuir-Freundlich ili Sips izoterma [Sips 1948] je dobijena dedukcijom Langmuir i Freundlich izoterme za primenu u heterogenim adsorpcionim sistemima [Gunay 2007] izbegavajući limitaciju koju poseduje Freundlich izoterma za porast koncentracije adsorbata. Sips je utvrdio da funkcija distribucije energije adsorpcionog modela odgovara simetričnoj kvazi

Gausovoj funkciji. Za niske koncentracije adsorbata ova izoterma prelazi u Freundlich, dok se pri visokim koncentracijama predviđa jednoslojna adsorpcija, karakterističnu za Langmuir izoterma. Generalno, na Sips izoterma utiču promene pH vrednosti, temperature i koncentracije [Perez-Marin 2007; Foo 2010].

$$q_e = q_m \frac{(K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n} \quad (2.5)$$

Parametar q_m predstavlja maksimalni kapacitet adsorpcije (mol kg⁻¹ ili mg g⁻¹), dok je K_S Sips-ova konstanta (dm³ mol⁻¹ ili dm³ mg⁻¹), n je eksponencijalni faktor.

2.3.1.4. Jovanović izoterma

Jovanovićeva izoterma [Jovanovic 1970] je u suštini Langmuir izoterma [Rudzinski 1974] koja dodatno razmatra i uticaj površinskih vezujućih vibracija adsorbovane supstance na adsorpciju i uticaj mehaničkog kontakta adsorbovanih i desorbovanih molekula. Ovaj uticaj je kvantifikovan srednjeg vremena vezivanja molekula adsorbata na površini adsorbenta. Vreme je povezano sa potencijalnom energijom adsorpcije, tzv. adsorpcioni ili Polanyi potencijal ε .

$$q_e = q_m \left(1 - \exp(-K_J C_e) \right). \quad (2.6)$$

Parametar q_m predstavlja maksimalni kapacitet adsorpcije (mol kg⁻¹ ili mg g⁻¹), dok je K_J Jovanovićeva konstanta (dm³ mol⁻¹ ili dm³ mg⁻¹).

2.3.1.5. Jovanović-Freundlich izoterma

Ova izoterma je izvedena za opisivanje jednokomponentne adsorpcije na heterogenim površinama adsorbenta. Osnova Jovanović-Freundlich izoterme je pretpostavka da je stepen smanjenja površine adsorbenta koja nije zauzeta molekulima adsorbata proporcionalna određenom stepenu parcijalnog pritiska adsorbata [Quinones 1996]. Izraz za ovaj model izoterme prelazi u Jovanovićev model kada površina postane homogena, dok u Freundlich model prelazi na visokim pritiscima kada se postigne jednoslojna adsorpcija.

$$q_e = q_m \left(1 - \exp(-(K_{JF} C_e)^n) \right). \quad (2.7)$$

Parametar q_m predstavlja maksimalni kapacitet adsorpcije (mol kg^{-1} ili mg g^{-1}), dok je K_{JF} Jovanović-Freundlich konstanta ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ili $\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) koja karakteriše jačinu energije interakcija adsorbat-adsorbent, a n predstavlja parametar heterogenosti ($0 < n \leq 1$).

2.3.2. Kinetika adsorpcije

Kinetika adsorpcije omogućava određivanje brzine reakcije određivanjem najsporijeg koraka (reakcija, difuzija, transfer mase) i obezbeđuje sagledavanje mehanizma adsorpcije. Najčešće korišćeni kinetički modeli adsorpcije su modeli pseudo-prvog (Lagergren) i pseudo-drugog reda (Ho), modifikovani Freundlich, Roginsky-Zeldovich-Elovich, intrapartikularni model Weber-Morris (parabolični model), intrapartikularni model Dunwald-Wagner i drugi. U ovoj studiji su se značajnim pokazali kinetički modeli pseudo-drugog reda i intrapartikularni model Weber-Morris.

2.3.2.1. Model pseudo-drugog reda

Pseudo-drugi red reakcije predstavlja red reakcije koja bi trebalo da se odvija po nekom višem redu reakcije, ali se zapravo odvija prema drugom redu reakcije. Kinetički model pseudo-drugog reda [Ho 1999] se prikazuje preko sledećeg izraza,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2. \quad (2.8)$$

Integraljenjem izraza 2.8 dobija se,

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t. \quad (2.9)$$

Gde q_t predstavlja kapacitet adsorpcije (mg g^{-1}) nakon vremena t (min), q_e je ravnotežni kapacitet adsorpcije, dok je k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda.

2.3.2.2. Intrapartikularni Weber-Morris model

Ovaj model [Weber 1982] se, za razliku od pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i Roginsky-Zeldovich-Elovich modela, koristi za objašnjavanje mehanizma difuzije. Weber-Morris model se prikazuje preko sledećeg izraza,

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C_i. \quad (2.10)$$

Gde q_t predstavlja kapacitet adsorpcije (mg g^{-1}) nakon vremena t (min), k_{id} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) ravnotežna konstanta brzine intrapartikularne difuzije, a C_i je konstanta vezana za debljinu graničnog sloja. Što C_i ima veću vrednost, veći je i efekat graničnog sloja, odnosno veći je uticaj adsorpcije u kontrolisanju brzine procesa. Dijagram zavisnosti q_t od $t^{0,5}$ često daje bilinearnu karakterizaciju kinetike adsorpcije ukazujući na dva koraka adsorpcije. Prvi deo, većeg nagiba, se odnosi na praktično trenutno adsorpciju i odvija se u kraćem vremenskom periodu. Drugi deo se odnosi na dosta sporiji, postepeni proces adsorpcije i direktno utiče na kinetiku procesa, tj. određuje brzinu reakcije.

2.3.3. Termodinamika adsorpcije

Termodinamički parametri adsorpcije se mogu izračunati pomoću izraza koje je dao van't Hoff [Milonjić 2007; Hoff van't 2014],

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (2.11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.12)$$

$$\Delta G = -RT\ln(b). \quad (2.13)$$

Gde su: k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda, T (K) temperatura, k_b ($1,38065\text{E}-23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) Bolcmanova konstanta, h ($6,626\text{E}-34 \text{ J s}$) Plankova konstanta, ΔS ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) promena entropije, R ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) univerzalna gasna konstanta, ΔH (J mol^{-1}) promena entalpije i ΔG (J mol^{-1}) promena slobodne Gibsove energije. Izraz 2.11 se često može prikazati u sledećem obliku [Ahmaad 2012; Bajić 2013a],

$$\ln(b) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (2.14)$$

Gde je b konstanta ravnoteže. Konstanta ravnoteže b se može dobiti iz kinetičkih ili izotermkih eksperimenata. Iz kinetičkih eksperimenata se dobija na osnovu izraza $b = (h \cdot k_2)/(T \cdot k_b)$. Drugi način određivanja se odvija preko izotermkih eksperimenata. Za svaku temperaturu na kojoj se ispituje adsorpcija, se na osnovu Langmuir izoterme odredi parametar q_m (mol g^{-1}). Zatim se izračuna nagib iz linearnog oblika izraza 2.15, zavisnosti C_e/q_e od C_e .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}. \quad (2.15)$$

Konstanta ravnoteže b ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) se dobija kao recipročna vrednost proizvoda maksimalnog kapaciteta adsorpcije i nagiba. Da bi konstanta b bila izražena kao bezdimenzioni parametar, za adsorpciju u vodenim rastvorima se isti množi sa brojem molova vode u jednom dm^3 (55,5). Kada je konstanta ravnoteže izražena u $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$ onda se njena vrednost množi sa 1000 [Milonjić 2007].

Ostali termodinamički parametri se izvode pomoću jednačina 2.13 i 2.14. Iz izraza 2.14 se promena entalpije i entropije mogu dobiti proračunom nagiba i odsečka sa prave zavisnosti $\ln(b)$ od T^{-1} .

Termodinamički parametri se mogu dobiti i preko energije aktivacije E_a . Energija aktivacije se dobija iz zavisnosti konstante hemijske reakcije od temperature (iz nagiba prave zavisnosti $\ln k$ od $1/T$) iz sledećeg izraza [Ho 2006]:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A. \quad (2.16)$$

Gde je A predeksponencijalni faktor. Promene entropije i entalpije se dobijaju iz sledećih izraza za određenu temperaturu.

$$\Delta S = \left(\ln \left(\frac{k_2 h}{k_b T} \right) + \frac{E_a}{RT} \right) R. \quad (2.17)$$

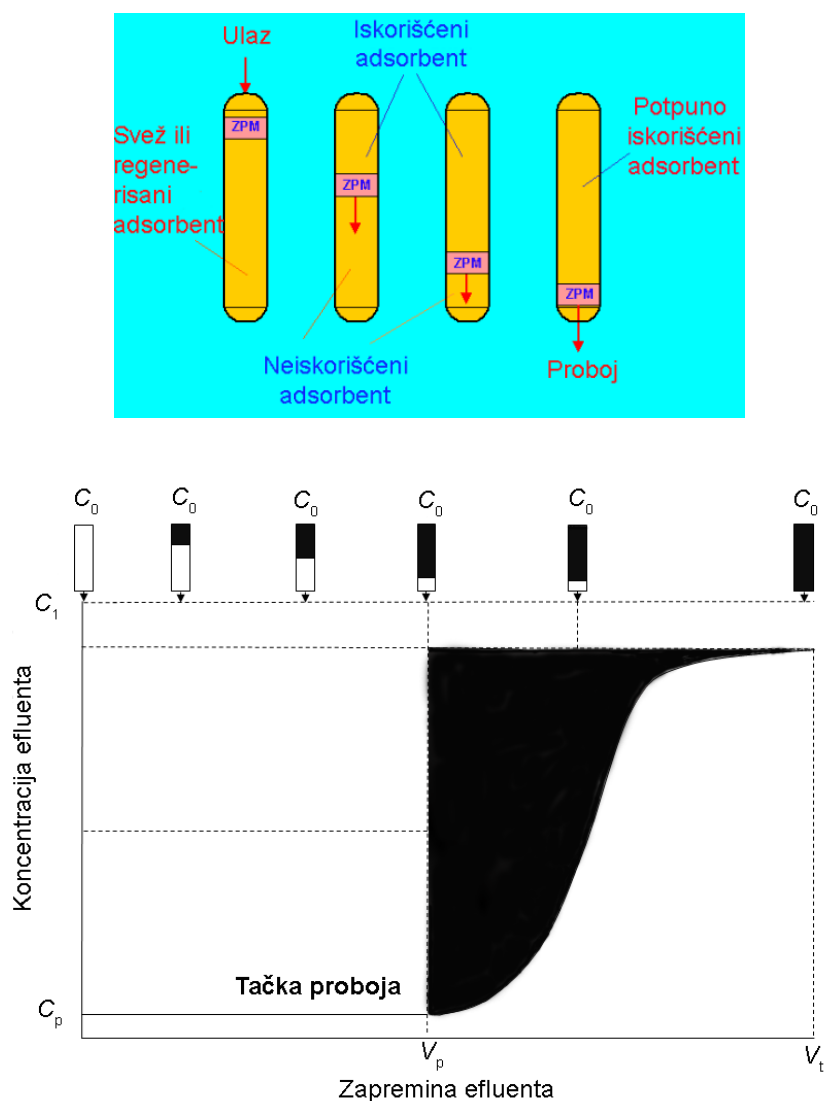
$$\Delta H = E_a - RT. \quad (2.18)$$

Pozitivne vrednosti promene entalpije ukazuju na endotermni karakter adsorpcije i obrnuto. Pozitivne vrednosti promene entropije ukazuju na porast nereda u kontaktu adsorbata sa adsorbatom u vodenom rastvoru tokom adsorpcije [Ahmaad 2012; Bajić 2016]. Negativne vrednosti promene Gibsove slobodne energije i smanjenje tih vrednosti porastom temperature ukazuju da je proces adsorpcije efikasniji na višim temperaturama i da je spontan.

2.3.4. Protočna adsorpcija

Protočna ili dinamička adsorpcija (eng. Column adsorption) se odvija u sistemu gde rastvor adsorbata kontinualno prolazi kroz kolonu ispunjenu adsorbentom. Kapacitet adsorpcije zavisi od velikog broja dodatnih parametara u odnosu na klasičnu šaržnu ili statičnu adsorpciju kao npr. širine i visine kolone, mase adsorbenta, brzine protoka, broja prolazaka rastvora adsorbata kroz kolonu i dr. Dizajniranje protočne adsorpcije za praktičnu upotrebu adsorbenta primarno zavisi od određivanja tzv. krive proboja (eng. Breakthrough curve). Ona predstavlja zavisnost odnosa

izlazne i ulazne koncentracije adsorbata sa vremenom i ima tzv. S oblik. Fizički, kriva proboja prati progres zone prenosa mase adsorbata na adsorbent kroz kolonu (slika 2.2).



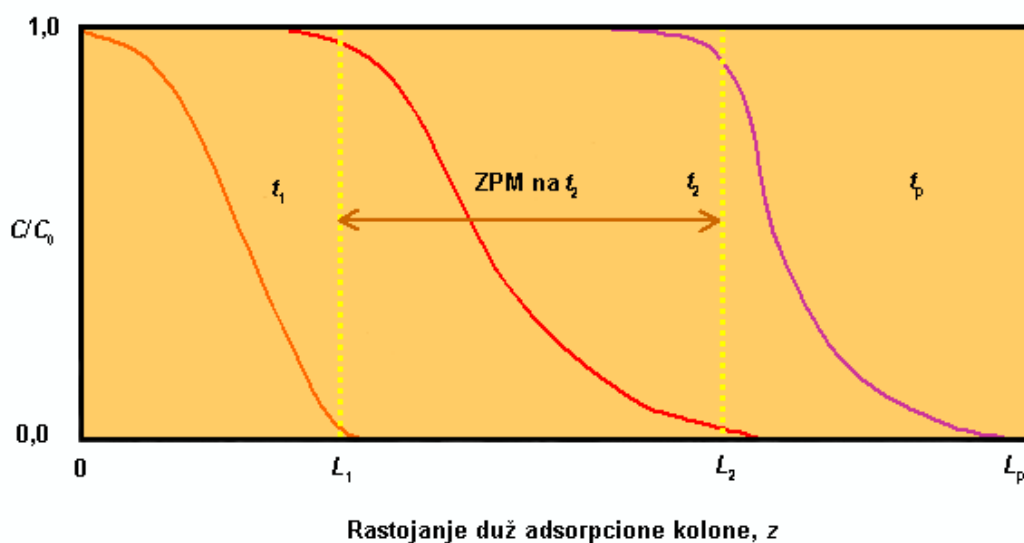
Slika 2.2 Napredovanje zone prenosa mase kroz kolonu.

Kriva proboja se koristi za utvrđivanje efikasnosti protočne adsorpcije. Njeni osnovne osobine su kapacitet proboja, kapacitet istrošenosti kolone i stepen iskorišćenosti kolone. Kapacitet proboja predstavlja masu adsorbata koja je uklonjena iz rastvora na koncentraciji probodne tačke, odnosno na tzv. maksimalno prihvatljivoj koncentraciji adsorbata. Stepen iskorišćenosti kolone je količnik kapaciteta proboja i mase adsorbovane pri potpunom zasićenju. Kapacitet istrošenosti

kolone se definiše kao masa adsorbata koja je uklonjena od jedinične mase adsorbenta u tački zasićenja [Weber 1982].

2.3.4.1. Prenos mase

Adsorpcija se odvija preko serije konsektivnih koraka: eksterni prenos mase (difuzija kroz rastvor), difuzija kroz granični sloj koji okružuje česticu adsorbenta (film difuzija), difuzioni transport kroz strukturu adsorbenta (intrapartikularna difuzija) i adsorpcija na čvrstoj površini. Generalno, na brzinu prenosa mase utiče više različitih koraka adsorpcije, a najviše spori koraci, intrapartikularna difuzija i adsorpcija na čvrstoj površini. Najbolje ispitivanje fenomena prenosa mase je u sistemu protočne adsorpcije. Na slici 2.3 je prikazana zavisnost koncentracije adsorbata u rastvoru od rastojanja duž kolone.



Slika 2.3 Zavisnost koncentracije adsorbata u rastvoru od rastojanja duž kolone.

U praksi je veoma teško pratiti progres zone prenosa mase kroz kolonu (profil zone) jer se osim temperature teško mogu odrediti drugi parametri npr. početak i kraj prenosa mase, koncentracije adsorbata tokom adsorpcije, promena pH i dr. [Sherwood 1975]. Iznad profila, adsorbent je zasićen (u ravnoteži) adsorbatom, odnosno adsorbent je potrošen. Ispod profila, nema adsorbovanih čestica. Čeona tačka profila ima nultu vrednost na početku adsorpcije, kada je ceo

adsorbent neupotrebljen. Krajnja tačka profila je za koncentraciju C_0 , odnosno to je koncentracija adsorbata u rastvoru pri ulasku u kolonu. U vremenu t_1 nijedan deo adsorbenta nije zasićen, dok se od t_1 do t_2 zona prenosa mase pomera duž kolone. U vremenu t_2 kolona je skoro potpuno zasićena na rastojanju L_1 , ali je bez adsorbata na L_2 . Slaba adsorpcija se odvija preko L_2 odnosno vremena t_2 . Zona prenosa mase, gde se odvija adsorpcija, je između L_1 i L_2 . Količina adsorbovanog adsorbata je u vezi sa početnom koncentracijom adsorbata i termodinamičkom ravnotežom sistema i stoga je teško odrediti gde zona prenosa mase počinje, a gde se završava, pa se L_2 uzima kada je odnos $C/C_0 = 0,05$, a L_1 kada je $C/C_0 = 0,95$. Za vreme t_p , zona prenosa mase stiže do kraja kolone i taj trenutak predstavlja tačku proboja. Umesto odnosa $C/C_0 = 0,05$, za koncentraciju proboja se može uzeti minimalna koncentracija koje se može detektovati ili maksimalno dozvoljena koncentracija. Na primer, ako se uzme $C/C_0 = 0,10$, to znači da je koncentracija adsorbata na izlazu iz kolone 10% od početne (ulazne).

Prema [Sherwood 1975] prenos mase u protočnim sistemima se određuje preko koeficijenta prenosa mase, k (m s^{-1}), koji zavisi od osobina fluida (gustina, viskozitet i difuzivnost), brzine protoka i površine poprečnog preseka kolone. Korelacija između koeficijenta prenosa mase i navedenih parametara je data preko tzv. Colburn-Chilton faktora j .

$$j = \frac{k}{u} Sc^{0,667}. \quad (2.19)$$

$$j = 1,17 Re^{-0,415}. \quad 10 < Re < 2500 \quad (2.20)$$

Ovaj faktor u proračun uvodi i Šervudov (Sh), Šmitov (Sc) i Rejnoldsov (Re) bezdimenzioni broj [Boyd 1947].

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{\nu}{D}. \quad (2.21)$$

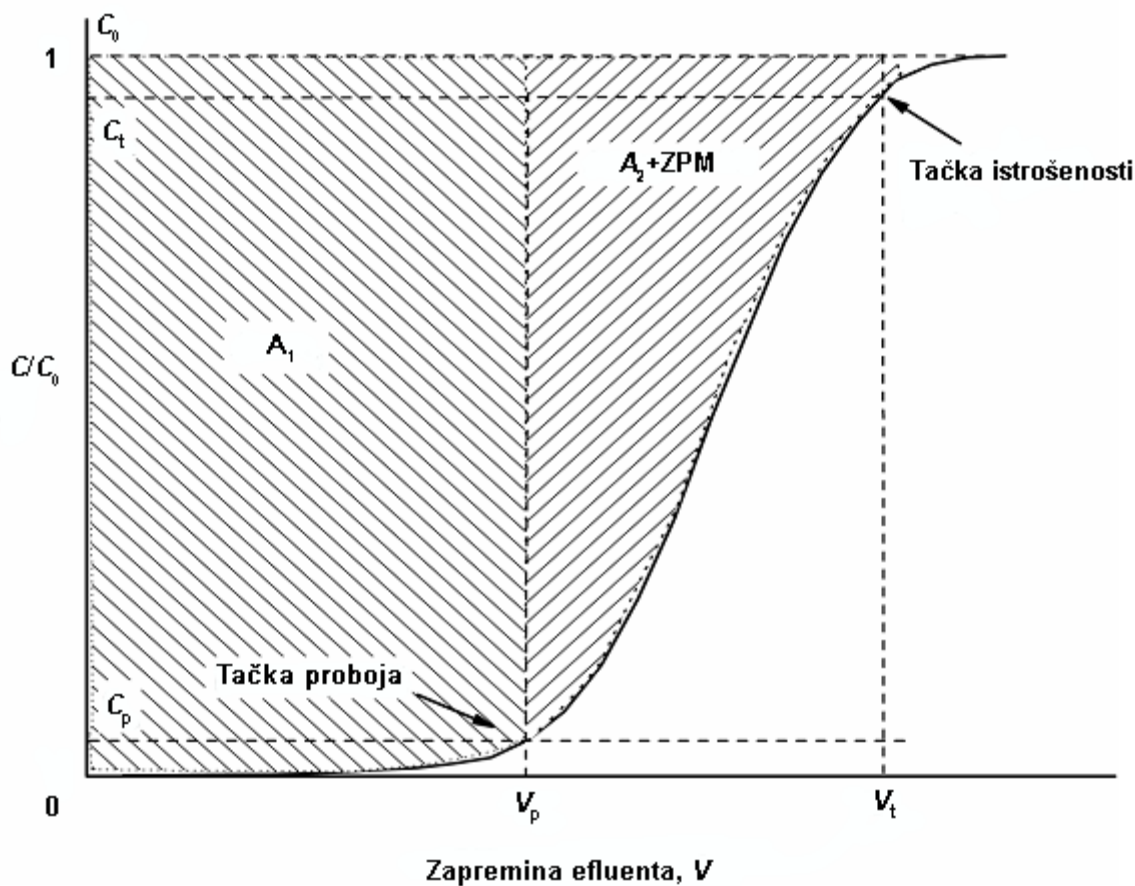
$$Re = \frac{\rho u}{\mu} d = \frac{Q}{\nu A} d. \quad (2.22)$$

$$Sh = \frac{kL}{D} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}. \quad 0 \leq Re < 200, 0 \leq Sc < 250 \quad (2.23)$$

Gde je, u brzina protoka (m s^{-1}); D je difuzivnost ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); d je prečnik čestice adsorbenta (m); ν je kinematički viskozitet fluida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) (za vodu $1,004 \times 10^{-6}$ na 20°C); Q je zapreminski protok ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$); A površina poprečnog preseka kolone (m^2); μ je dinamički viskozitet fluida (Pa s) (za vodu $1,002 \times 10^{-3}$ na 20°C); ρ je gustina fluida (kg m^{-3}) i L je dužina kolone (m).

2.3.4.2. Modelovanje krive proboja

Kriva proboja [Weber 1982]. Kriva proboja se može odrediti eksperimentalno ili pomoću matematičkih modela.



Slika 2.4 Tipičan izgled krive proboja.

Kapacitet proboja se računa kao proizvod površine A_1 i C_0 , kapacitet istrošenosti se dobija iz proizvoda $(A_1 + A_2)$ i C_0 , i stepen iskorišćenosti kolone iz izraza $100 \times (A_1 / (A_1 + A_2))$. ZPM je primarna adsorpciona zona koja se nalazi između tačke istrošenosti C_t i tačke proboja C_p . Uzima se da ova zona ima konstantnu širinu odnosno dubinu (δ). Najpoznatiji modeli krive proboja su Bohart-Adams, Thomas, Clark i Yoon-Nelson.

Bohart-Adams model [Bohart 1920] se zasniva površinskoj reakcionoj teoriji koja pretpostavlja da se ravnoteža ne postiže trenutno i da je stoga stepen adsorpcije proporcionalan

adsorpcionom kapacitetu. Model je opisan izrazom zavisnosti odnosa koncentracije adsorbata u vremenu t i početne koncentracije adsorbata od vremena.

$$\frac{C_t}{C_0} = \left[1 + \exp\left(k_{BA} \left(N_0 \frac{Z}{F} - C_0 t\right)\right) \right]^{-1} \quad (2.24)$$

Gde su C_t i C_0 koncentracije adsorbata u vremenu t i početne koncentracije adsorbata (mg dm^{-3}); k_{BA} ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) je kinetička konstanta; F (cm min^{-1}) je linearna brzina koja se dobija deljenjem brzine protoka sa površinom poprečnog preseka kolone; Z (cm) je dužina kolone i N_0 (mg dm^{-3}) je maksimalni adsorpcioni kapacitet.

Thomas model [Thomas 1944] se zasniva na pretpostavkama da se može zanemariti aksijalna i radijalna disperzija u koloni tokom adsorpcije, da je kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda i da je u ravnoteži adsorpcija opisana Langmuir izotermom, da je procenat pora u koloni konstantan, da su konstantne fizičke osobine adsorbenta i rastvora adsorbata, da su uslovi adsorpcije izotermiski i izobarski i da se tokom prenosa mase mogu zanemariti intrapartikularna difuzija i eksterna otpornost na adsorpciju. Model se opisuje sledećim izrazom.

$$\frac{C_t}{C_0} = \left[1 + \exp\left(k_{Th} \left(q_0 \frac{m}{Q} - C_0 t\right)\right) \right]^{-1} \quad (2.25)$$

Gde je: k_{Th} ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) kinetička konstanta; Q ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) protok efluenta; m (g) masa adsorbenta i q_0 (mg g^{-1}) maksimalni ravnotežni adsorpcioni kapacitet.

Clark model [Clark 1987] koristi parametar n dobijen iz Freundlich izoterme i opisuje se sledećim izrazom.

$$\frac{C_t}{C_0} = [1 + A \exp(-rt)]^{\frac{1}{n-1}} \quad (2.26)$$

Gde su r (min^{-1}) i A Klarkovi parametri i n je Freundlich konstanta ($1/n$ je mera intenziteta adsorpcije).

Yoon-Nelson model [Yoon 1984] je jednostavan model koji se zasniva na pretpostavci da je brzina smanjenja verovatnoće adsorpcije svakog molekula (jona) proporcionalna verovatnoći adsorpcije adsorbata i verovatnoći proboja adsorbata na adsorbentu i opisuje se sledećim izrazom.

$$\frac{C_t}{C_0} = [1 + \exp(k_{YN}(\Theta - t))]^{-1} \quad (2.27)$$

Gde je: k_{YN} (min^{-1}) Yoon-Nelson konstanta; Θ (min) vreme koje je potrebno za 50% proboja adsorbata; t (min) ukupno vreme proboja (adsorpcije).

2.4 Adsorbenti

Adsorbenti predstavljaju materijale ili supstance koji se koriste za uklanjanje različitih kontaminanata. U novije vreme za uklanjanje teških metala se preporučuje upotreba jeftinih materijala kao adsorbenta koji pored ekonomskih parametara doprinose i očuvanju životne sredine jer isti umesto na deponiji dobijaju novu upotrebnu vrednost [Mohan 2007; Siti 2013]. Dosadašnja primena adsorbenta za uklanjanje teških metala obuhvata upotrebu sledećih jeftinih materijala [Mohan 2007]:

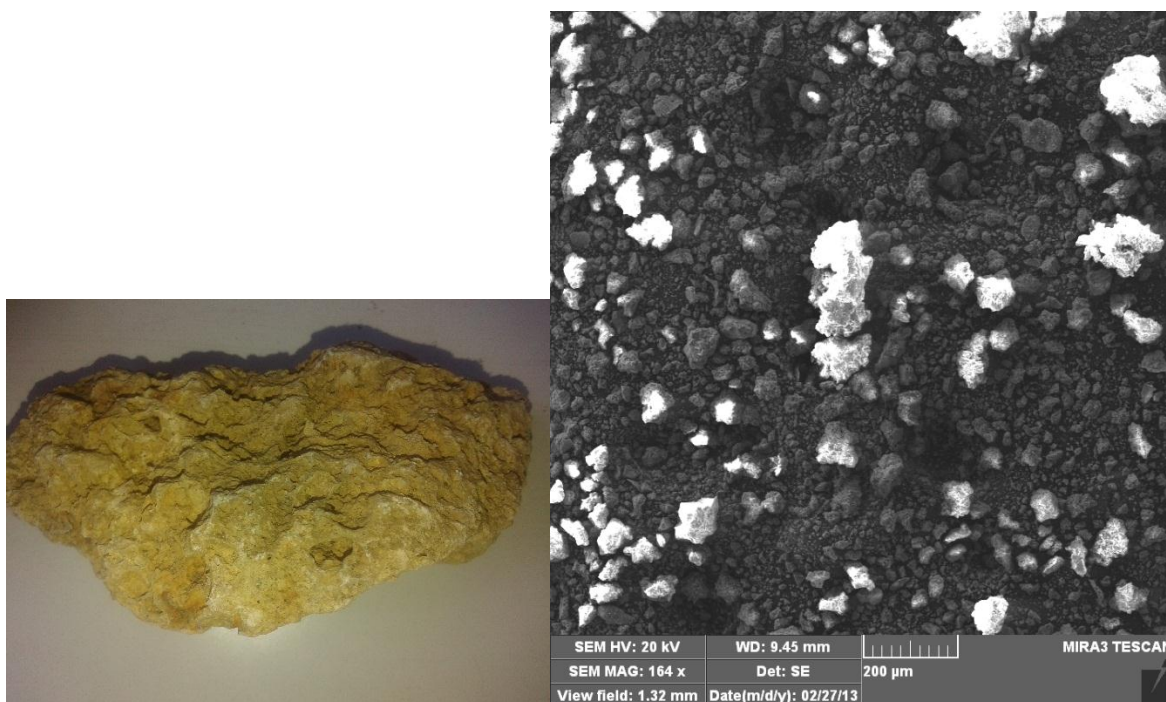
- Poljoprivredni proizvodi i nuz proizvodi (ljuske, opne, kore, piljevina, semenke, peteljke, mahune, krljušt, dlaka, kosti).
- Industrijski nuz proizvodi i otpad (karbonizirane organske materije, ugljena prašina, pepeo, crveno blato, šljaka iz visokih peći, Fe(III) i Cr(III) hidroksidi i dr.).
- Različite vrste tla i minerala (glina, pesak, zeoliti).
- Oksidi, smeše oksida i hidroksidi (mangan dioksid, aluminijum oksid, titanijum dioksid, gvožđe oksihidroksidi, cirkonijum oksid, smeša oksida retkih elemenata, cement, sedimenti, aluminijum i gvožđe (oksi)hidroksidi i dr.).
- Hidrotalciti (hidratisani hidroksidi dvovalentnih i trovalentnih metala sa anjonima nitrata, sulfata i/ili karbonata).
- Fosfati.
- Metali (nula valentno gvožđe, bimetali, metal helirani ligandi, katjon i anjon izmenjivačke smole).
- Bioadsorbenti (hitin, hitozan, celuloza, biomasa, bakterije, alge, gljive).

U ovoj studiji su korišćeni adsorbenti bigar kao prirodni materijal i riblja krljušt kao biootpad.

2.4.1. Bigar (prirodni kalcit)

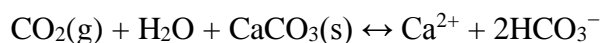
Bigar, siga ili sedra (eng. Tufa) je sedimentna stena i pripada grupi karbonatnih stena. Nastaje oko hladnih izvora sa bujnom vegetacijom i karakteristična je njegoa šupljikavost. Izgrađen je od samo jednog minerala, kalcita, i stoga predstavlja monomineralnu stenu kriptokristalaste strukture. Nastaje u reakciji izdvajanja i taloženja kalcijum karbonata iz zasićenog

alkalnog vodenog rastvora kalcijumhidrogen karbonata usled promene temperature i pH vrednosti vode, na mestima gde vodotok gubi svoju kinetičku energiju usled neke prepreke ili smanjenja nagiba [Đorđević 1991]. Voda se oslobađa CO₂ usled njegovog nižeg parcijalnog pritiska u atmosferi (proces degasifikacije) čime se povećava pH vrednost vode. Pošto se rastvorljivost karbonata u vodi smanjuje porastom pH dolazi do njegovog taloženja [Bialkowski 2004]. Zasićenje i prezasićenje vode ugljen dioksidom, kao jedan od uzroka nastanka bigra, je moguće usled povećanja interakcije vazduh-voda (slapovi, vodopadi) [Zhang 2001] ili usled fotosinteze vodenih biljaka [Riding 2000]. Šupljikava struktura nastaje zahvaljujući taloženju minerala oko biljaka, koje nakon određenog vremena izumiru ostavljajući šupljine. Na sličan način, ali u geotermalnim vodama, nastaje i stena travertin, samo on ne poseduje izraženu šupljikavu strukturu [Đorđević 1991]. Ponekad se bigar naziva meteogeni travertin, jer je travertin termogen prema nastanku. Bigar (tufa) je etimološki sličan steni koja se zove tuf (eng. Tuff, ital. Tufo što znači meka, rastresita masa, stena), koja predstavlja sasvim drugačiju vrstu stene, vulkanskog porekla, koja nastaje taloženjem sitnijeg vulkanoklastičnog materijala koji se sastoji od uglastih fragmenata stakla, kristalastih stena i fragmenata minerala [Đorđević 1991].



Slika 2.5 Stena bigra i izgled granulata bigra na SEM.

Bigar se u Srbiji u većim količinama nalazi na sledećim lokacijama: Kitka kod Jagodine, Pirot (Temska, Manastir Bigar), Brasina kod Loznice, izvorište reke Ljig, okolina Niške banje i dr. Zbog dobrih osobina i lake obrade bigar se koristio kao građevinski materijal u srednjem veku dok se danas skoro isključivo koristi kao dekorativni građevinski materijal. Kalcit predstavlja najstabilniji polimorf kalcijum karbonata i kristali su triklinično-romboedarskog oblika. Drugi polimorfi su aragonit i vaterit. Kalcit je jedan od najprisutnijih minerala u Zemljinoj kori, čineći 4% njene ukupne mase, pa ga čak neki geolozi nazivaju „sveprisutnim“. Kao konstituent se nalazi u većini stena kod sva tri tipa (magmatske, sedimentne i metamorfne) i po poreklu može biti teratogeni i organogeni. Mineral kalcit ima veoma bitnu ulogu u regulaciji pH vrednosti vode u vodnim ekosistemima preko relativno brzih reakcija taloženja i rastvaranja



Pored kalcita u sastavu bigra se mogu naći oksidi i hidroksidi silicijuma, aluminijuma i gvožđa. Poznato je da mineral kalcit ima sposobnost da vezuje različite kontaminante, naročito teške metale iz vode [Martinčić 1990; Zachara 1991; Rimstidt 1998; Shuiyu 2005; Sun 2006; Liu 2009; Kampouroglou 2013; Liu 2016]. Kalcit se kao adsorbent može koristiti za uklanjanje različitih kontaminanata iz vode, a naročito teških metala: Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cr(VI) [Khan 2008], Cd(II) [Merrikhpour 2012], As(III) i As(V) [Mohan 2007]. Divalentni joni metala jonskog radijusa manjeg od radijusa kalcijuma poseduju izraženiji afinitet prema adsorpciji na kalcitu, kao npr. Cd, Mn, Co, Ni, Cu i Zn [Zachara 1991; Elzinga 2006], dok od anjona teških metala dobar afinitet imaju arseniti i arsenati [Roman-Ross 2006; Alexandratos 2007; Sø 2008; Yokoyama 2009]. U dosadašnjim studijama materijal bigar kao prirodni, lako dostupni i jeftini adsorbent za uklanjanje teških metala je malo obrađen [Liu 2009; Veličković 2011; Bajić 2013; Bajić 2016].

Značajni naponi se ulažu za razvoj materijala za selektivnu adsorpciju teških metala upotrebom organskih materijala, mineralnih oksida, aktivnog ugljenika, polimernih smola, industrijskih sporednih proizvoda i otpada, zemljišta i peska [Mohan 2007]. Bez obzira na postignute dobre rezultate i dalje postoje brojni nedostaci koji se vezuju za ispitivane adsorbente. Ovi nedostaci umanjuju efikasnost adsorpcije teških metala u različitim poljima njihove primene. Stoga je veoma značajno razviti posebne adsorbente koji se mogu selektivno koristiti za uklanjanje teških metala iz vode. Do sada nije bilo pomena u literaturi primene bigra i njegove modifikacije i testiranje njihove upotrebe za adsorpciju teških metala iz vode.

U studiji [Saleh 2011] je pokazano da nanočestice bakar oksida poseduju izraženi afinitet prema jonima arsenita i arsenata. Pokazano je da nanočestice bakar oksida uspešno uklanjaju As(III) i As(V) jone (u daljem tekstu arsen) u širokom rasponu pH vrednosti i da prisustvo drugih jona u vodi, naročito silikata i fosfata, ne utiče na proces adsorpcije. Šta više, prednost CuO nad drugim adsorbentima se ogleda u tome da pre adsorpcije nije potrebno vršiti podešavanje pH vrednosti ni oksidaciju arsenita. Dobre karakteristike ovog adsorbenta se zasnivaju na visokoj vrednosti nultog naelektrisanja, koja iznosi $9,4 \pm 0,4$, što se pokazalo pri uklanjanju arsena u protočnim sistemima pri čemu se ne menja kvalitet tretirane vode [Vaiano 2014]. Dobre adsorpcione osobine nanočestica bakra u šaržnom sistemu obično ne mogu uspešno zadovoljiti tražene performanse za njihovu praktičnu primenu. Jedan od načina poboljšanja adsorpcionog potencijala nanočestica bakra je njihovo nanošenje na različite materijale. Na taj način je moguće dobiti nove nano/mikročestične strukture. U skladu sa tim, u ovoj studiji je izvršeno nanošenje bakra na prirodni materijal bigar sa ciljem proučavanja njihove moguće interakcije i uticaja na efektivnost adsorpcije. Upotreba prirodnog bigra kao adsorpcionog materijala je dodatno stimulisana njegovom velikom dostupnošću i niskom cenom koštanja [Colella 2000; Roth 2008; Martinson 2009]. Podešavanjem morfoloških i teksturnih osobina nano depozita moguće je dobiti površinu sa velikim brojem aktivnih mesta koja ostvaruje dobar kontakt sa mobilnom fazom. Efikasan adsorbent visokih performansi za uklanjanje arsena mora zadovoljiti sledeće kriterijume: veliku specifičnu površinu i veliki broj pora sa vrlo dostupnim površinskim adsorpcionim mestima, hemijsku stabilnost i visok afinitet i selektivnost prema arsenu.

Prateći ove zahteve, u ovoj studiji je definisan optimalan metod za simultanu redukciju i precipitaciju bakra na površinu prirodnog bigra sa ciljem dobijanja visoko efikasnog hibridnog materijala za adsorpciju arsena.

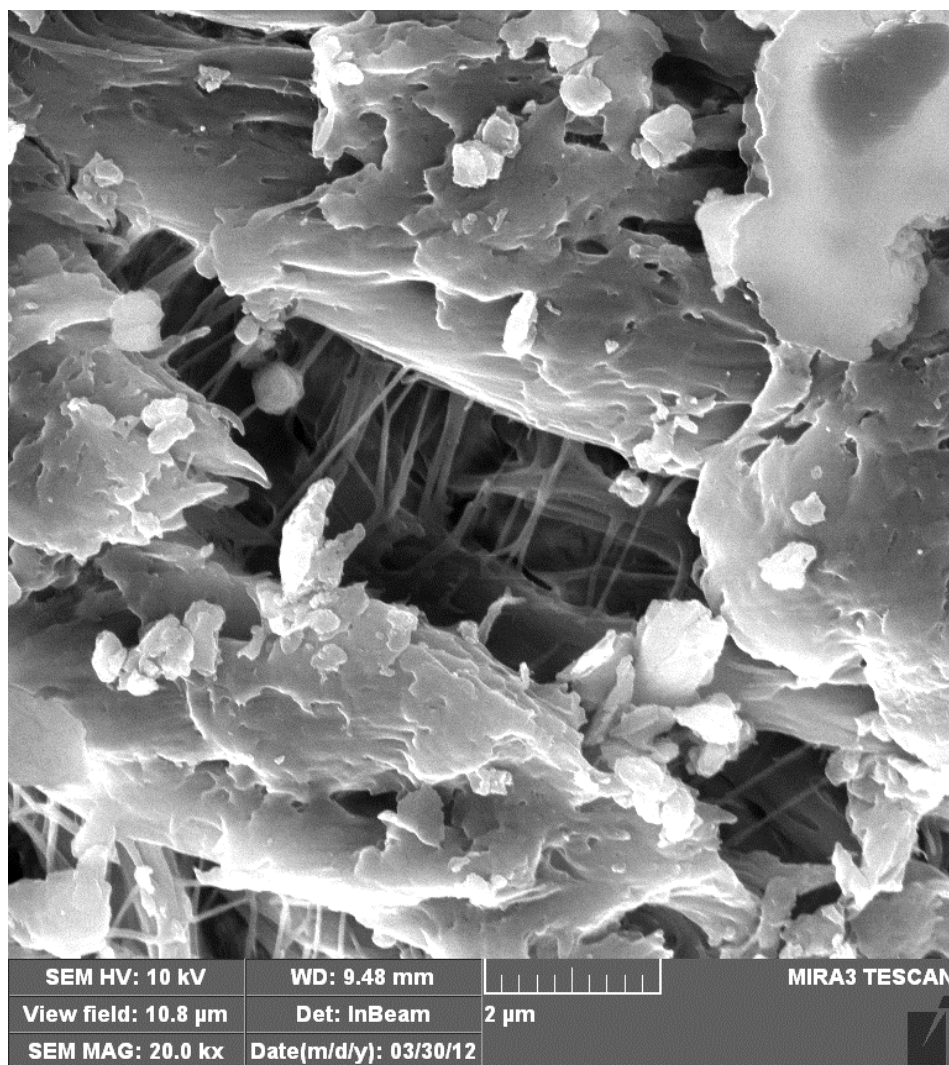
2.4.2. Riblja krljušt (prirodni apatit)

Riblja krljušt se pojavljuje kao bio-otpad nakon prerade ribe i njeno odlaganje i uništavanje predstavlja veliki problem i dalji izvor zagađenja [Panda 2014]. Potencijal riblje krljušti kao biootpada za adsorpciju teških metala je prepoznat na osnovu mnogobrojnih studija [Espinoza 2001; Bajić 2013; Zayadi 2013; Othman 2016; Uzunoglu 2015; Mandal 2015]. Reaktivnost krljušti

sa jonima teških metala je evidentna zahvaljujući osmoregulacionim promenama u strukturi tkiva [Shaw 2011].

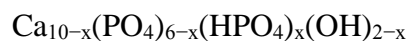
Usled značajnog prisustva stranih jona i nestehiometrijske formule, biološki apatiti iz riblje krljušti poseduju mali stepen kristalizacije i veliku specifičnu površinu što utiče na njihovu reaktivnost [Trueman 1999]. Tanak, čvrsti, eksterni i izuzetno mineralizovani deo riblje krljušti se uglavnom sastoji od kalcijum deficitarnog hidroksiapatita, koji može sadržavati i male količine natrijuma i magnezijuma, kao i karbonatnih jona umesto fosfatnih u strukturi apatita [Kalvoda 2009]. Hidroksiapatit predstavlja krajnji član kompleksa apatitne grupe.

Hidroksiapatitna struktura preklapa deblji slabo mineralizovani sloj od kolagena. Kolagen predstavlja heterotrimerni, dugački, fibrozni strukturalni protein koji krljušti daje elastičnost i jačinu. Grupe kolagena koje se nazivaju kolagena vlakna čine osnovnu komponentu spoljne ćelijske strukture [Nagai 2004].



Slika 2.6 Izgled krljušti šarana (*Cyprinus carpio*) na SEM.

Kalcijum deficitarni hidroksiapatit (biološki apatit) ima sledeću strukturu [Winand 1961]:



Gde x ima vrednosti između 0 i 2, dajući tako odnos Ca/P između 1,67 i 1.

Istraživanja su pokazala da sedimentni i biološki apatiti imaju sposobnost da vezuju teške metale i radionuklide, tako da su adsorbovane količine budu reda veličine 10^6 puta veće od njihovih koncentracija u okolini i da čak do milijardu godina ne dolazi do desorpcije čak ni u uslovima promena pH, temperature sistema, hemijskog sastava okruženja ili tektonskih promena [Nriagu 1974; Wright 1990]. Biološki apatiti su sposobni da lako vezuju jone ali da ih vrlo teško otpuštaju.

Vezivanje različitih jona za strukturu biološkog apatita kod živih organizama može biti korisno (netoksične koncentracije F, Cu, Mn i Zn) ili dovesti do pojave teških oboljenja, naročito kostiju (Pb, Cd) [Iyengar 1999]. Mono, di, tri i četvero valentni joni se vezuju za apatite umesto jona kalcijuma, fosfata ili hidroksida.

Dobijanje hidroksiapatita hemijskim putem je ili komplikovano ili ekološki nebezbedno [Nayak 2010; Panda 2013] pa je poželjno njegovo dobijanje iz prirodnih izvora npr. krljušt ribe FSHAp (eng. Fish Scale Hydroxy Apatite) [Chakraborti 2013], kosti životinja [Lü 2007; Luna-Zaragoza 2009] koji se inače smatraju biootpadom. Ekstrakcija FSHAp iz biootpada je ekonomski i ekološki prihvatljiva jer oko 50% ukupne mase ribe se odnosi na otpad, dok se oko 4% otpada odnosi na riblju krljušt [Kongsri 2013; Sukaimi 2014]. Ideja dobijanja FSHAp iz riblje krljušti je prezentovana u velikom broju radova [Ferraz 2004; Nayak 2010; Catros 2010; Jadalannagari 2011; Ramli 2011; Sobzak-Kupiec 2012; Scalera 2013]. Potencijal FSHAp dobijenog iz riblje krljušti je veliki, jer se na godišnjem nivou između 18 i 30 miliona tona riblje krljušti pojavi kao otpad u celom svetu [Huang 2011] i uzimajući u obzir da je FSHAp potpuno ekološki i biološki kompatibilan i netoksičan. Veliki broj studija je pokazao da FSHAp poseduje dobre osobine kao adsorbent jona teških metala, anjona i radionuklida iz vode usled visokog kapaciteta adsorpcije, male rastvorljivosti u vodi, dostupnosti i niske cene materijala i velike stabilnosti u prisustvu oksido-redukcionih jedinjenja [Kongsri 2013]. FSHAp se pokazao kao dobar adsorbent za adsorpciju Pb, Zn, Co, Cd, As, Cu, Ni, Fe, Al, Se, Am, U, Pu, Tc, nitrata, sulfata, fluorida, karbonata i hlorida [Ma 1994a; Ma 1994b; Xu 1994; Thomson 2003; Gómez del Río 2004; Corami 2008; Stötzzel 2009; Dimović 2009; Islam 2011;].

U radu [Bajic 2013b] je pokazano da adsorbent dobijen iz riblje krljušti poseduje izraženi afinitet prema jonima Cd(II), Pb(II) i As(V). Pokazano je da se navedeni joni uspešno uklanjaju uz vode u rasponu pH vrednosti od 6 do 8 i da prisustvo drugih jona u vodi ne utiče na proces adsorpcije.

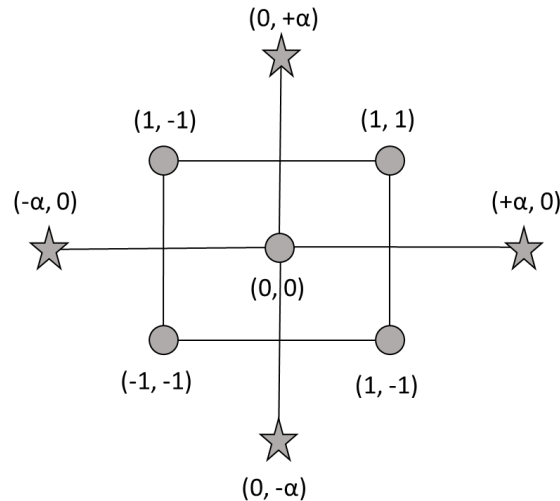
U ovoj studiji je korišćen biološki apatit dobijen iz cikloidne krljušti slatkovodne ribe šaran (*Cyprinus carpio*) iz ribnjaka iz Ečke.

2.5 Modelovanje procesa adsorpcije

Konvencionalni adsorpcioni eksperimenti se obično sprovode variranjem nekih eksperimentalnih faktora dok se ostali drže konstantnim s ciljem određivanja uticaja svakog faktora na proces adsorpcije. Najveći nedostaci ovih eksperimenata su nepouzdanost rezultata, nemogućnost opisivanja zajedničkog uticaja više parametara, veći utrošak vremena za realizaciju eksperimenata [Chatterjee 2012] kao i povećanje rizika zagađenja upotrebom različitih hemijskih jedinjenja. Modelovanje procesa adsorpcije pomoću tehnika eksperimentalnog dizajna (npr. metoda odzivnih površina) je korisno jer se na taj način dobijaju statistički modeli koji doprinose boljem razumevanju interakcija između parametara koji se optimizuju zahtevajući pri tom relativno mali broj eksperimenata [Alam 2007]. Osnovni cilj optimizacije parametara adsorpcije je pronaći eksperimentalne uslove koji daju najbolje (optimalne) izlazne parametre.

2.5.1 Metoda odzivnih površina (Response Surface Methodology – RSM)

Metoda odzivnih površina istražuje odnose između određenog broja eksplanatornih promenljivih (nezavisno promenljivih) i jedne ili više odzivnih (zavisnih). Osnovna ideja RSM metode, koju su uveli Box i Wilson 1951. godine [Box 1951], je upotreba dela dizajniranih eksperimenata za dobijanje optimalnog odziva. Dizajnirani eksperiment predstavlja dizajniranje (izradu) sistema s ciljem opisivanja ili objašnjavanja promene informacija pod uslovima koje se definišu u hipotezama informacija. Osnovni ciljevi dizajna eksperimenta su uspostavljanje validnosti, pouzdanosti i ponovljivosti rezultata. Najčešće korišćeni dizajn eksperimenata je Box-Wilson centralni kompozitni dizajn ili samo CCD (Central Composite Design). CCD ima tri grupe tačaka dizajna: frakciono faktorijalne tačke, aksijalne („zvezdane“) tačke i centralne tačke. Ovaj dizajn je namenjen za procenu koeficijenata kvadratnog modela aproksimativne funkcije. Sve tačke su prezentovane u kodiranim vrednostima faktora (Slika 2.7) [Box 1987].



Slika 2.7 CCD dizajn eksperimenata.

Ako je udaljenost od centra prostora dizajna do faktorijalne tačke ± 1 kodiranih jedinica (-1 predstavlja minimalnu, a $+1$ maksimalnu vrednost nekog nezavisnog parametra) onda je rastojanje od centra do aksijalne tačke $|\alpha| > 1$. Faktor α predstavlja rotabilnost i taj parametar zavisi od broja eksperimenata i faktorijalnog udela CCD. Za ceo faktorijal važi sledeći izraz [Box 1987],

$$\alpha = (2^k)^{1/4}. \quad (2.28)$$

Na primer za pet faktora, vrednost α će iznositi $2^{5/4} = 2,378$.

RSM predstavlja skup matematičkih i statističkih tehnika koji se koristi za konstrukciju empirijskih modela na osnovu eksperimentalnih podataka korišćenjem linearnih ili polinomskih funkcija. Može se koristiti za potrebe optimizacije nekog postupka preko definisanja broja i gornjih i donjih granica nezavisnih promenljivih, statističke analize dobijenih eksperimentalnih podataka, ocene adekvatnosti izabranog modela [Bezzer 2008]. Osnovni cilj upotrebe RSM metode je smanjenje troškova skupih analitičkih ili eksperimentalnih metoda i odgovarajućih greški (šumova) koje idu uz njih.

Uticaj, npr. dva parametra, na odzivnu funkciju se može predstaviti sledećim izrazom, gde ε predstavlja grešku (šum).

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon. \quad (2.29)$$

Površina, koju predstavlja funkcija $f(x_1, x_2)$, se naziva odzivna površina. Odziv se može predstaviti grafički u dvodimenzionalnom obliku (konturni dijagram) ili trodimenzionalnom obliku [Box 1987].

Generalno, izgled zavisnosti odzivnih promenljivih od nezavisnih je nepoznat. Prvi korak u RSM metodi predstavlja pronalaženje odgovarajuće aproksimacije stvarne zavisnosti. To se najčešće postiže upotrebom polinomskih funkcija prvog ili drugog reda. Izrada RSM modela je iterativni proces. Čim se odredi aproksimativna funkcija vrši se ispitivanje kvaliteta regresione analize koja nam mora dati zadovoljavajuće rešenje. Ako rešenje nije zadovoljavajuće onda se vrši ponovno određivanje aproksimativne funkcije. Kvalitet regresione analize se utvrđuje na osnovu analize obimnih matematičkih i statističkih proračuna, npr. metode ANOVA i t-test. Za potrebe RSM analize podataka u ovoj studiji korišćen je softver Design-Expert® 9.0 firme Stat-ease Inc. Minneapolis, USA.

Metoda Analiza varijanse (ANOVA) predstavlja skup statističkih modela koji se koriste za analizu značajnosti razlike između dve i više grupa ispitivanih uzoraka. Predložena je od strane engleskog biologa i statističara ser Ronalda Fišera. ANOVA ispituje uticaj jedne ili više nezavisnih promenljivih na jednu zavisnu promenljivu. Nezavisno promenljive se nazivaju faktori uticaja, pa stoga ANOVA može biti jednofaktorska, dvofaktorska, trofaktorska ili višefaktorska. Statistička hipoteza (nulta hipoteza) koja se testira u ANOVA glasi da svi uzorci koji se porede potiču iz iste populacije sa određenom medijanom i standardnom devijacijom [Davis 2002] i da uočene razlike potiču samo od slučajne prirode uzoraka.

Polazna hipoteza se proverava pomoću F-testa (Fisher test), testa odnosa varijanse, kojim se testira razlika između dve nezavisne populacione varijanse. F-test se koristi samo za normalno distribuisanu populaciju. Za testiranje značajnosti nulte hipoteze se koristi Studentov t-test. Da bi se t-test uspešno primenio obe testirane varijable moraju biti numeričke i za populaciju manju od 30 distribucija treba biti normalna ili bar simetrična.

2.5.2 Sistem adaptivnih neuro-fuzzy mreža (ANFIS)

Adaptivne neuronske mreže (neuro-fuzzy mreže) se zasnivaju se na objedinjavanju koncepata fuzzy logike i veštačkih neuronskih mreža - teorija koje su već našle svoje mesto na vrhu interesovanja istraživača u polju veštačke inteligencije [Jang 1991; Jang 1993; Jang 1997;

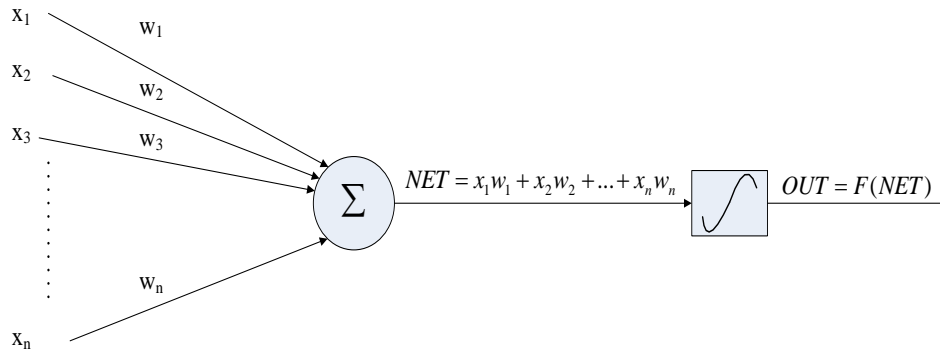
Abraham 2005; Tahmasebi 2012]. Koristeći zadati ulazno/izlazni skup podataka Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System (ANFIS) formira fuzzy sistem zaključivanja kod kojeg se parametri funkcija pripadnosti podešavaju najčešće koristeći algoritam povratne propagacije ili druge algoritme kao što su genetski algoritmi, algoritam simuliranog kaljenja, pčelinji algoritam itd. Bazira se na tzv. Takagi-Sugeno sistemu. Ovakav pristup omogućava da fuzzy sistem uči na osnovu podataka koje modelira [Takagi 1985; Mehran 2008].

Fuzzy logika, zasnovana na Zadehovim rasplinutim (fuzzy) skupovima [Zadeh 1965; Valiant 2013], obezbeđuje matematički potencijal za opisivanje neodređenosti vezane za kognitivne procese kod čoveka, kao što su razmišljanje i rezonovanje. Pomoću fuzzy logike moguće je zaključivanje sa nepotpunom i nedovoljno preciznom informacijom, koje se još naziva i aproksimativno zaključivanje.

Pri dizajniranju fuzzy skupova prvo pitanje je kako izabrati određenu funkciju pripadnosti $\mu_A(x)$. Ova funkcija pokazuje koliko $x \in X$ ispunjava uslov pripadnosti skupu A . U klasičnoj teoriji funkcija pripadnosti (engl. membership function) može da ima jednu od dve vrednosti, 1 i 0, odnosno element pripada ili ne pripada skupu A . U teoriji fuzzy skupova funkcija pripadnosti može da ima bilo koju vrednost između 0 i 1. Ukoliko je $\mu_A(x)$ veće, utoliko ima više istine u tvrdnji da element x pripada skupu A , odnosno element x u većem stepenu ispunjava uslove pripadnosti skupu A [Zadeh 1965; Valiant 2013].

S druge strane, veštačke neuronske mreže, sa svojim različitim arhitekturama izgrađenim oko koncepta veštačkog neurona, razvijene su tako da oponašaju biološke nervne sisteme u obavljanju funkcija kao što su učenje i prepoznavanje uzoraka. Dok fuzzy logika obezbeđuje mehanizam zaključivanja sa nepotpunom i nedovoljno preciznom informacijom, veštačke neuronske mreže pružaju neke izuzetne mogućnosti kao što su mogućnost učenja, prilagođavanja (adaptacije) i generalizacije [Dreiseitl 2002; Liu 2016].

Veštački neuroni, kao i biološki, imaju jednostavnu strukturu i imaju slične funkcije kao i biološki neuroni. Telo neurona se naziva čvor ili jedinica, slika 2.8.



Slika 2.8 Prikaz veštačkog neurona.

Veštački neuron je jednostavni element procesiranja, koji izvršava jednostavnu matematičku funkciju. Ulazne vrednosti u neuron prikazane su sa x_1, x_2, \dots, x_n , gde je n ukupan broj ulaza u neuron. Svaka ulazna vrednost množi se sa težinskim koeficijentom w_{ij} gde je i redni broj neurona u neuronskoj mreži. Ovako pomnožene vrednosti se zatim sabiraju i dobija se vrednost p_i [Dreiseitl 2002; Liu 2016].

$$p_i = \sum_{j=1}^n w_{ij} x_j. \quad (2.30)$$

Ova se vrednost koristi kao ulaz u nelinearnu funkciju σ , koja zavisi od parametra θ - praga aktivacije. Zavisnost je najčešće takva da se θ oduzima od p_i i pri tom se njihova razlika koristi kao ulaz u nelinearnu funkciju σ . Tako se dobija vrednost izlaza i - tog neurona.

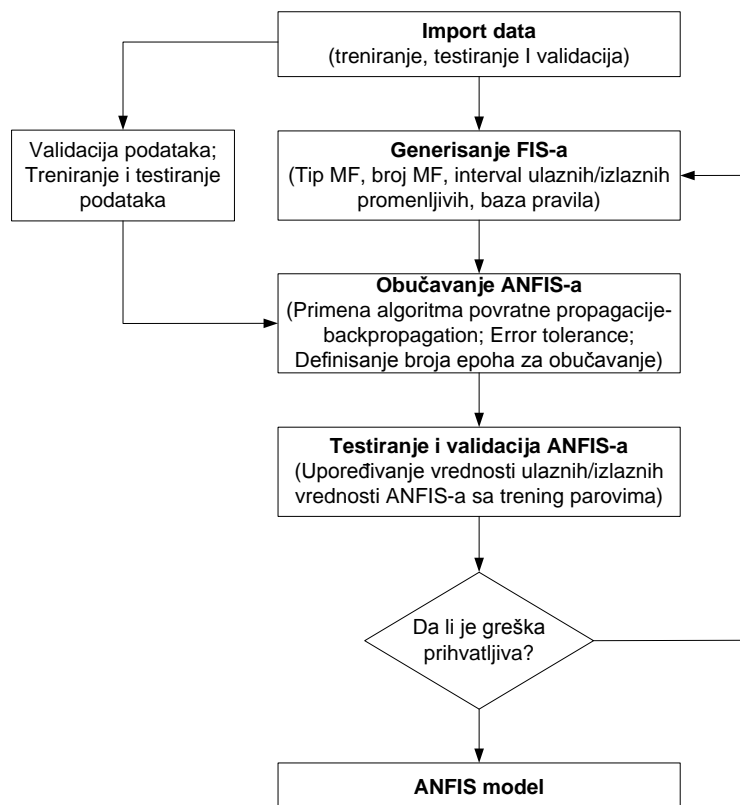
$$y_i = \sigma(p_i - \theta). \quad (2.31)$$

Vrednosti težinskih faktora mogu da se menjaju tj. prilagođavaju ulaznim i izlaznim podacima kako bi se postigla minimalna greška u odnosu na zadate podatke. Ovaj proces prilagođavanja težinskih faktora se naziva učenjem tj. treniranjem neuronske mreže [Dreiseitl 2002; Liu 2016].

I neuronske mreže i fuzzy logički sistemi bave se važnim aspektima predstavljanja znanja, zaključivanja i učenja, ali koriste različite prilaze i poseduju sopstvene prednosti i mane. Neuronske mreže mogu da uče iz primera – automatski, ali je gotovo nemoguće opisati ovako stečeno znanje. S druge strane, fuzzy logika omogućava aproksimativno zaključivanje, ali nema osobinu samoprilagođavanja (adaptivnosti).

Osnovna ideja neuro-fuzzy adaptivne tehnike zasniva se na metodama fuzzy modeliranja i učenja na osnovu zadatog skupa podataka. Izračunavanje parametara funkcija pripadnosti se odvija tako da odgovarajući fuzzy sistem zaključivanja daje rezultate sa najmanjom greškom, odnosno rezultate koji su najpribližniji zadatim parovima ulazno-izlaznih podataka. Ovaj metod učenja je sličan metodu učenja neuronskih mreža.

Konstruisanje (engl. building) ANFIS mreže se sprovodi kroz nekoliko koraka, slika 2.9. Performanse ANFIS-a u velikoj meri zavise od konstrukcije fuzzy logičkog sistema (FLS), odnosno, od vrste, tipa, broja funkcija pripadnosti (MF) kojima se opisuju ulazne promenljive FLS-a i od baze pravila. Veći broj MF zahteva povećanje broja pravila što može da oteža podešavanje sistema.



Slika 2.9 Koraci konstruisanja ANFIS.

Jedan od problema prilikom razvoja FLS-a je određivanje skupa lingvističkih pravila i određivanje parametara funkcija pripadnosti ulazno/izlaznih parova. Generisanje MF i pravila po kojima eksperti donose odluke podrazumeva dugu komunikaciju sa većim brojem eksperata. MF

ulaznih promenljivih koje su predložene od strane eksperata mogu da budu veoma različite. Zbog toga, karakteristike razvijenog FLS-a zavise od broja raspoloživih eksperata i sposobnosti da se formuliše njihova strategija odlučivanja. U ovom istraživanju prilikom projektovanja baze pravila i definisanja MF ulaznih promenljivih ANFIS-a korišćeni su eksperimentalno dobijeni podaci i uticaj različitih parametara na postupak adsorpcije preuzet iz odgovarajuće literature [Turan 2013; Agarwal 2016].

Reference poglavlja 2

- [1] Abraham, A. (2005). Adaptation of Fuzzy Inference System Using Neural Learning, in Nedjah, N., de Macedo Mourelle, L. (Eds.) *Fuzzy Systems Engineering: Theory and Practice, Studies in Fuzziness and Soft Computing 181*, Germany, Springer Verlag, 53–83.
- [2] Achmad, A., Kassim, J., Suan, T. K., Amat, R. C., Seey, T. L. (2012). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Direct Dye onto a Novel Green Adsorbent Developed from Uncaria Gambir Extract. *Journal of Physical Science*, 23(1), 1–13.
- [3] Admassu, W., Breese, T. (1999). Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 69(2), 187–196.
- [4] Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Bagheri, A. R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Bazrafshan, A. A. (2016). Rapid adsorption of ternary dye pollutants onto copper (I) oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Experimental optimization via response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1769–1779.
- [5] Alam, M. Z., Muyibi, S. A., Toramae, J. (2007). Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. *J. Environ. Sci.-China*, 19(6), 674–677.
- [6] Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., Reeder, R. J. (2007). Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 4172–4187.
- [7] Bajić, Z. J., Djokić, V. R., Veličković, Z. S., Vuruna, M. M., Ristic, M. Dj., Ben Issa, N., Marinković, A. D. (2013b). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on Removal of Cd(II), Pb(II) and As(V) from Wastewater Using Carp (*Cyprinus Carpio*) Scales (Article). *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 8(4), 1581–1590.
- [8] Bajić, Z. J., Marinković, A. D., Veličković, Z. S., Bogdanov, J. Đ., Djokić, V. R., Perić-Grujić, A. A., Gigović, Lj. J. (2013a). Column adsorption of As(III) and As(V) using copper coated tufa: Bohart-Adams model. *6th Symposium Chemistry and Environmental Protection „Envirochem 2013“*, 21-24 May, Vršac, Serbia.

- [9] Bajić, Z. J., Veličković, Z. S., Djokić, V. R., Perić-Grujić, A. A., Ovidiu, E., Uskoković, P. S., Marinković, A. D. (2016). Adsorption study of Arsenic removal by novel hybrid copper impregnated Tufa adsorbents in a batch system. *CLEAN Air Water Soil*, 000, 000.
- [10] Bánfalvi, G. (2011). Heavy Metals, Trace Elements and their Cellular Effects, in Bánfalvi, G. (Ed.), *Cellular Effects of Heavy Metals*, Springer, Dordrecht, 3–28.
- [11] Bannon, D. I., Drexler, J. W., Fent, G. M., Casteel, S. W., Hunter, P. J., Brattin, W. J., Major, M. A. (2009). Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability. *Environmental science & technology*, 43(24), 9071–9076.
- [12] Basu, A., Mustafiz, S., Islam, M. R., Bjorndalen, N., Rahaman, M. S., Chaalal, O. (2006). A comprehensive approach for modeling sorption of lead and cobalt ions through fish scales as an adsorbent. *Chem. Eng. Commun.*, 193(5), 580–605.
- [13] Basu, A., Rahaman, M. S., Islam, M. R. (2011). Extension of the pore diffusion approach for modelling binary adsorption of lead and arsenic ions in a fixed-bed column packed with atlantic cod fish scales. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(3), 499–507.
- [14] Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escalera, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–977.
- [15] Bialkowski, S.E. (2004). Use of Acid Distributions in Solubility Problems. Pristupljeno marta 2016. www.ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/alpha/alpha3.html
- [16] Bohart, G. S., Adams, E. Q. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 523–544.
- [17] Box, G. E. P., Draper, N. R. (1987). *Empirical model-building and response surfaces*. New York: John Wiley & Sons.
- [18] Box, G. E. P., Wilson, K. B. (1951). On the Experimental Attainment of Optimum Conditions (with discussion). *Journal of the Royal Statistical Society*, B13(1), 1–45.
- [19] Boyd, G. E., Adamson, A. W., Mayers Jr., L. S. (1947). The Exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2836–2848.
- [20] Cao, X., Ma, L. Q., Chen, M., Hardison, D. W., Jr., Harris, W. G. (2003). Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *J. Environ. Qual.*, 32, 526–534.

-
- [21] Carlin, J. F., Smith, G. R., Xiaoyu, Bi. (Eds.) (2008). *U.S. Geological Survey 2006 Minerals Yearbook: Lead*. U.S. Geological Survey, Reston, VA, Pristupljeno mart 2016. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/myb1-2006-lead.pdf>.
- [22] Catros, S., Guillemot, F., Lebraud, E., Chanseau, C., Perez, S., Bareille, R., Fricain, J. C. (2010). Physico-chemical and biological properties of a nano-hydroxyapatite powder synthesized at room temperature. *Irbm*, 31(4), 226–233.
- [23] Chakraborty, R., RoyChowdhury, D. (2013). Fish bone derived natural hydroxyapatite-supported copper acid catalyst: Taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification. *Chemical engineering journal*, 215, 491–499.
- [24] Chatterjee, S., Kumar, A., Basu, S., Dutta, S. (2012). Application of response surface methodology on methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chem. Eng. J.*, 181-182(1), 289.
- [25] Chowdhury, B. A., Chandra, R. K. (1987). Biological and health implications of toxic heavy metal and essential trace element interactions. *Progress in Food & Nutrition Science*, 11(1), 55–113.
- [26] Clark, R. M. (1987). Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 573–580.
- [27] Clausen, J., Korte, N. (2009). The Distribution of Metals in Soils and Pore Water at Three U.S. Military Training Facilities. *Soil and Sediment Contamination*, 18(5), 546–563.
- [28] Colella, C., Mumpton F. A. (Eds.), (2000). *Natural Zeolites for the Third Millennium*, De Frede-Editore, Napoli.
- [29] Conca, J. L., Wright J. Treating leachates from a soil or waste site contaminated with metals by contacting with leftover fish bones having organics associated therewith to immobilize the metals. U.S. Patent No. 6,217,775. 17. Apr. 2001.
- [30] Conkling, J. A. (1985). *Chemistry of pyrotechnics*, Maddison ave. Dekker, Marcel Inc., New York.
- [31] Corami, A., Mignardi, S., Ferrini, V. (2008). Cadmium removal from single- and multimetal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *J. Colloid Interface Sci.*, 317, 402–408.
- [32] Davis, C. S. (2002). *Statistical methods for the analysis of repeated measurements*, Springer.

- [33] Dimovic, S., Smiciklas, I., Plecas, I., Antonovic, D., Mitric, M. (2009). Comparative study of differently treated animal bones for Co^{2+} removal. *J. Hazard. Mater.*, 164, 279–287.
- [34] Dreiseitl, S., Ohno-Machado, L. (2002). Logistic regression and artificial neural network classification models: a methodology review. *Journal of biomedical informatics*, 35(5), 352–359.
- [35] Duffus, J. H. (2002). "Heavy metals"—A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807.
- [36] Đorđević, V., Đorđević, P., Milovanović, D. (1991). *Osnovi petrologije*. Beograd: Nauka
- [37] Elzinga, E. J., Rouff, A. A., Reeder, R. J. (2006). The long-term fate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 2715–2725.
- [38] EPA (2005). Best Management Practices for Lead at Outdoor Shooting Ranges. EPA, Washington, DC. Pristupljeno mart 2016. <http://www.epa.gov/region2/waste/leadshot/>.
- [39] EPA (2016). Pristupljeno mart 2016. www3.epa.gov
- [40] Espinosa, V., Esparza, M. H., Ruiz-Trevino, F. A. (2001). Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis Niloticus* (Mojarra Tilapia) for metallic ion removal from waste water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3563–3569.
- [41] Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., Plank, J. (2010). Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *J Colloid Interface Sci.*, 347(1), 15–24.
- [42] Ferraz, M. P., Monteiro, F. J., Manuel, C. M. (2004). Hydroxyapatite nanoparticles: a review of preparation methodologies. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 2(2), 74–80.
- [43] Freundlich, H. M. F. (1906). Uber die adsorption in Losungen. *Z fur Phys. Chem* (Leipzig), 57, 385–470.
- [44] Gmelin, L. (1849). *Hand-Book of Chemistry, vol. III, Metals*, translated from the German by H. Watts, Cavendish Society, London.
- [45] Gómez del Río, J. A., Morando, P. J., Cicerone, D. S. (2004). Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: Batch experiments. *J. Environ. Manage.*, 71, 169–177.

-
- [46] Grund, S. C., Hanusch, K., Wolf, H. U. (2008). Arsenic and Arsenic Compounds, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Wiley, Weinheim.
- [47] Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, *146*, 362–371.
- [48] Hawkes, S. J. (1997). What is a "heavy metal"? *Journal of Chemical Education*, *74*(11), 1374.
- [49] Hoff van't, J. H. (2014). *Biographical*. Nobelprize.org. Nobel Media AB. Pristupljeno mart 2016. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1901/hoff-bio.html
- [50] Huang, Y. C., Hsiao, P. C., Chai, H. J. (2011). Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast-like cells. *Ceramics International*, *37*(6), 1825–1831.
- [51] Hübner, R., Astin, K. B., Herbert, R. J. H. (2010). Heavy metal—time to move on from semantics to pragmatics? *Journal of Environmental Monitoring*, *12*, 1511–1514.
- [52] Islam, M., Mishra, P. C., Patel, R. (2011). Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites. *J. Hazard. Mater.*, *189*, 755–763.
- [53] ITRC. Interstate Technology and Regulatory Council (2003). Characterization and remediation of soils at closed small-arms firing ranges, USA.
- [54] Iyengar, G. V., Tandon, L. (1999). *Minor and trace elements in human bones and teeth*. International Atomic Energy Agency.
- [55] Jadalannagari, S., More, S., Kowshik, M., Ramanan, S. R. (2011). Low temperature synthesis of hydroxyapatite nano-rods by a modified sol–gel technique. *Materials Science and Engineering: C*, *31*(7), 1534–1538.
- [56] Jang, J. S. R. (1991). Fuzzy Modeling Using Generalized Neural Networks and Kalman Filter Algorithm. Proceedings of the 9th National Conference on Artificial Intelligence, Anaheim, CA, USA, July 14–19., 762–767.
- [57] Jang, J. -S. R. (1993). ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *Systems, Man and Cybernetics, IEEE Transactions on*, *23*(3), 665–685.
- [58] Jang, J. S. R., Sun, C. T., Mizutani, E. (1997). *Neuro-Fuzzy and Soft Computing*. Prentice Hall, 335–368.
- [59] Jovanović, D. S. (1969). Physical adsorption of gases. *Kolloid Z.*, *235*(1), 1214–1225.

- [60] Kalvoda, J., Novák, M., Bábek, O., Brzobohatý, R., Holá, M., Holoubek, I., Kanický, V., Škoda, R. (2009). Compositional changes in fish scale hydroxylapatite during early diagenesis; an example from an abandoned meander. *Biogeochemistry*, 94(3), 197–215.
- [61] Kampouroglou, E., Economou-Eliopoulos, M. (2013). Natural contamination by As and heavy metals in soil, their bio-accumulation and potential sources: the case of a travertine limestone quarry, Greece. *Open Geosciences*, 5(1), 174–188.
- [62] Khan, M. A., Rao, R. A. K., Ajmal, M. (2008). Heavy metal pollution and its control through nonconventional adsorbents (1998–2007): a review. *Journal of International Environmental Application and Science*, 3(2), 101–141.
- [63] Kongsri, S., Janpradit, K., Buapa, K., Techawongstien, S., Chanthai, S. (2013). Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chemical engineering journal*, 215, 522–532.
- [64] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221–2295.
- [65] Liu, S., Zhuang, Q., He, Y., Noormets, A., Chen, J., Gu, L. (2016). Evaluating atmospheric CO₂ effects on gross primary productivity and net ecosystem exchanges of terrestrial ecosystems in the conterminous United States using the AmeriFlux data and an artificial neural network approach. *Agricultural and Forest Meteorology*, 220, 38–49.
- [66] Liu, T., Wang, R., Lu, X., Li, J., Hu, H. (2009). Highly Zn, Mn-rich calcite in calcareous tufa from the Qixiashan Pb-Zn Mine, Nanjing: a possible candidate for Zn-Mn removal from mining impacted waters. *Chinese Science Bulletin*, 54(8), 1376–1383.
- [67] Lü, X. Y., Fan, Y. B., Gu, D., Cui, W. (2007). Preparation and characterization of natural hydroxyapatite from animal hard tissues. *Key Engineering Materials*, 342, 213–216.
- [68] Luna-Zaragoza, D., Romero-Guzmán, E. T., Reyes-Gutiérrez, L. R. (2009). Surface and physicochemical characterization of phosphates vivianite, Fe₂(PO₄)₃ and hydroxyapatite, Ca₅(PO₄)₃OH. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 8(08), 591.
- [69] Ma, Q. Y., Logan, T. J., Traina, S. J. (1994b). Effects of NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, SO₄⁴⁻, and CO₃²⁻ on Pb²⁺ immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 408–418.

- [70] Ma, Q. Y., Logan, T. J., Traina, S. J., Ryan, J. A. (1994a). Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1219–1228.
- [71] Mandal, N., Mondal, S., Mondal, A., Mukherjee, A., Mondal, B. (2015). Response surface modeling of Cu (II) removal from wastewater using fish scale-derived hydroxyapatite: application of Box–Behnken experimental design. *Desalination and Water Treatment*, 1–14.
- [72] Marczewski, A. W. (2002). A Practical Guide to Isotherms of Adsorption on Heterogeneous Surfaces. An Overview. <http://adsorption.org/awm/ads/>
- [73] Martinčić, D., Branica, M. (1990). Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments II. The Krka River Estuary and the Kornati Islands (Central Adriatic Sea). *Science of the Total Environment*, 95, 217–225.
- [74] Martinson, C. A., Reddy, K. J. (2009). Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles. *J. Colloid Interf. Sci.*, 336, 406–411.
- [75] Meerschman, E., Cockx, L., Islam, M. M., Meeuws, F., Van Meirvenne, M. (2011). Geostatistical Assessment of the Impact of World War I on the Spatial Occurrence of Soil Heavy Metals. *Ambio*, 40(4), 417–424.
- [76] Mehran, K. (2008). *Takagi-Sugeno fuzzy modeling for process control. Industrial Automation, Robotics and Artificial Intelligence (EEE8005)*, School of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Newcastle University.
- [77] Merrikhpour, H., Jalali, M. (2012). Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14(5), 845–855.
- [78] Milonjić, S. K. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Serb. Chem. Soc.*, 72(12), 1363–1367.
- [79] Mohan, D., Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *J. Hazard. Mater.*, 142, 1–53.
- [80] Mustafiz, S., Basu, A., Islam, M. R., Dewaidar, A., & Chaalal, O. (2002). A novel method for heavy metal removal. *Energy Sources*, 24(11), 1043–1051.
- [81] Nagai, T., Izumi, M., Ishii, M. (2004). Fish scale collagen. Preparation and partial characterization. *International journal of food science & technology*, 39(3), 239–244.

- [82] Nayak, A. K. (2010). Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2), 903–907.
- [83] Nriagu, J. O., (1974). Lead orthophosphates, IV. Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 887–898.
- [84] Othman, N., Abd-Kadir, A., Zayadi, N. (2016). Waste fish scale as cost effective adsorbent in removing zinc and ferum ion in wastewater. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(3), 1584–1592.
- [85] Panda, N. N., Pramanik, K., Sukla, L. B. (2014). Extraction and characterization of biocompatible hydroxyapatite from fresh water fish scales for tissue engineering scaffold. *Bioprocess and biosystems engineering*, 37(3), 433–440.
- [86] Pérez-Marín, A. B., Meseguer Zapata, V., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., Llorens, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.*, B139, 122–131.
- [87] Pirc, S., Budkovič, T. (1996). Remains of World War I geochemical pollution in the landscape, in Richardson, M. L. (Ed.), *Environmental xenobiotics*. London, Taylor & Francis, 375–418.
- [88] Qian, Y. (2009). *Heavy metal-regulated gene expression*, in Ramos, K. (Ed.), *Comprehensive toxicology*, vol. 2, Cellular and Molecular Toxicology, Elsevier, Amsterdam.
- [89] Quiñones, I., Guiochon, G. (1996). Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(1), 57–67.
- [90] Ramli, R. A., Adnan, R., Bakar, M. A., Masudi, S. A. M. (2011). Synthesis and characterisation of pure nanoporous hydroxyapatite. *J. Phys. Sci*, 22(1), 20–37.
- [91] Regional Approach to Stockpile Reduction (RASR) (2013). Dynamic Disposal. An Introduction to Mobile and Transportable Industrial Ammunition Demilitarization Equipment. Issue Brief 3. Pristupljeno mart 2016. www.rasrinitiative.org.
- [92] Riding, R. (2000). Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. *Sedimentology*, 47, 179–214.
- [93] Rimstidt, J. D., Balog, A., Webb, J. (1998). Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1851–1863.

- [94] Román-Ross, G., Cuello, G. J., Turrillas, X., Fernández-Martínez, A., Charlet, L. (2006). Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 233, 328–336.
- [95] Rooney, C. P., McLaren, R. G., Creswell, R. J. (1999). Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot, *Water, Air, and Soil Pollution*, 116, 535–548.
- [96] Roth, T. R., Reddy, K. J. (2008). in Bundschuh J., (Ed.), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*, Taylor & Francis, London.
- [97] Rudziński, W., Jaroniec, M. (1974). Adsorption on heterogeneous surfaces. A new method for evaluating the energy distribution function. *Surface Science*, 42(2), 552–564.
- [98] Saleh, T. A., Agrawal, S., Gupta, V. K. (2011). Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate. *Appl. Catal. B*, 106, 46–53.
- [99] Scalera, F., Gervaso, F., Sanosh, K. P., Sannino, A., Licciulli, A. (2013). Influence of the calcination temperature on morphological and mechanical properties of highly porous hydroxyapatite scaffolds. *Ceramics International*, 39(5), 4839–4846.
- [100] Shaw, B. J., & Handy, R. D. (2011). Physiological effects of nanoparticles on fish: a comparison of nanometals versus metal ions. *Environment International*, 37(6), 1083–1097.
- [101] Shuiyu, Sun. (2005). Study and application of purification and recycling of wastewater from a mineral concentrating plant [j]. *Environmental Engineering*, 1, 000.
- [102] Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.*, 16, 490–495.
- [103] Siti N. A. A., Mohd Halim, S. I., Lias Kamal, Md., Shamsul, I. (2013). Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 28, 1518–1530.
- [104] Službeni Glasnik Republike Srbije (1994). Sl. Gl. RS 23/94.
- [105] SMART-2. Environmental Management at Operating Outdoor Small Arms Firing Ranges. (2005). Interstate Technology Regulatory Council (ITRC), Washington, DC, Pristupljeno mart 2016. [http:// www.itrcweb.org/Documents/SMART-2.pdf](http://www.itrcweb.org/Documents/SMART-2.pdf).
- [106] Sørensen, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 5871–5884.
- [107] Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z. (2012). The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceramics International*, 38(1), 641–647.

- [108] Souvent, P., Pirc, S. (2001). Pollution caused by metallic fragments introduced into soils because of World War I activities. *Environmental Geology*, 40(3), 317–323.
- [109] Spuller, C., Weigand, H., Marb, C. (2007). Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 141(2), 378–387.
- [110] Sterba, J. H., Steinhauser, G., Grass, F. (2012). Illicit utilization of arsenic compounds in pyrotechnics? An analysis of the suspended particle emission during Vienna's New Year fireworks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296(1), 237–243.
- [111] Stötzel, C., Müller, F. A., Reinert, F., Niederdraenk, F., Barralet, J. E., Gbureck, U. (2009). Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities. *Colloid Surf. B: Biointerfaces*, 74, 91–95.
- [112] Sukaimi, J., Hamzah, S., Ghazali, M., Sabri, M. (2014). Green Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite from Fish Scale Biowaste. *Applied Mechanics and Materials*, 695, 235–238.
- [113] Sun, J., Tie, B. Q., Zhou, H. (2006). Effect of different amendments on the growth and heavy metals accumulation of juncos effuses grown on the soil polluted by lead/zinc mine tailings (in Chinese). *J Agro-Environ Sci*, 25(3), 637–643.
- [114] Tahmasebi, P. (2012). A hybrid neural networks-fuzzy logic-genetic algorithm for grade estimation. *Computers & Geosciences*, 42, 18–27.
- [115] Tailor, R. V. (2011). *Adaptation of Bagasse fly ash into zeolites for the removal of phenols from aqueous solution*. Ph.D. thesis, Veer Narmad South Gujarat University, India. <http://hdl.handle.net/10603/3037>
- [116] Takagi, T., Sugeno, M. (1985). Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control. *Systems, man, and cybernetics, IEEE transactions on*, 15(1), 116–132.
- [117] The United States Pharmacopeia (1985). 21st Revision, The United States Pharmacopeial Convention, Rockville, Maryland.
- [118] Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1664–1666.
- [119] Thomson, B. M., Smith, C. L., Busch, R. D., Siegel, M. D., Baldwin, C. (2003). Removal of metals and radionuclides using apatite and other natural sorbents. *J. Environ. Eng.*, 129(6), 492–499.

- [120] Trueman, C. N. (1999). Rare earth element geochemistry and taphonomy of terrestrial vertebrate assemblages. *Palaios*, 14(6), 555–568.
- [121] Turan, N. G., Ozgonenel, O. (2013). The design and implementation of adsorptive removal of Cu (II) from leachate using ANFIS. *The Scientific World Journal*, 2013, 1–9.
- [122] Uzunoğlu, D., Özer, A. (2015). Adsorption of hazardous heavy metal copper (II) from aqueous effluents onto waste material fish (*Dicentrarchus labrax*) scales: optimization, equilibrium, kinetics, thermodynamic, and characterization studies. *Desalination and Water Treatment*, 1–5.
- [123] Vaiano, V., Iervolino, G., Sannino, D., Rizzo, L., Sarno, G., Farina, A. (2014). Enhanced photocatalytic oxidation of arsenite to arsenate in water solutions by a new catalyst based on MoO_x supported on TiO₂. *Appl. Catal. B*, 160-161, 247–253.
- [124] Valiant, L. (2013). *Probably Approximately Correct: Nature's Algorithms for Learning and Prospering in a Complex World*. New York: Basic Books.
- [125] Veličković, Z. S., Bajić, Z. J., Ristić, M. Đ., Djokić, V. R., Marinković, A. D., Uskoković, P. S., Vuruna, M. M. (2013). Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8(2), 501–511.
- [126] Veličković, Z., Bajić, Z., Karkalić, R., Ivanković, N., Gigović, Lj., Kričak, Đ., Vuruna, M. (2016a). Uticaj vojnih aktivnosti na zagađenje zemljišta poligona "Pasuljanske livade". *Energija, ekonomija, ekologija*, 1-2, 148–154.
- [127] Veličković, Z., Bajić, Z., Marinković, A., Perić-Grujić, A., Uskoković, P., Ristić, M. (2011). Study of Arsenic Sorption from Drinking Water Using Tufa Coated with Copper. *2nd International Workshop, Nanotech FTM*, 24-25. October, TMF Belgrade, Serbia.
- [128] Veličković, Z., Ivanković, N., Striković, V., Karkalić, R., Jovanović, D., Bajić, Z., Bogdanov, J. (2016b). Investigation of soil properties influence on the heavy metals sorption by plants and possibilities for prediction of their bioaccumulation by response surface methodology. *J. Serb. Chem. Soc.*, 81, 1–14.
- [129] Weber, Jr. W. J., Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, 18, 31–42.
- [130] Weber, T. W., Chakkravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *Amer. Inst. Chem. J.*, 20(2), 228–238.

- [131] Weber, W. J., Morris J.C. (1982). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, 89, 31–59.
- [132] WHO. Pristupljeno mart 2016. www.who.int/topics/environmental_pollution/en
- [133] Winand, L. (1961). Etude physico-chimique du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite. *Ann Chim*, 13(6), 951–967.
- [134] Wright, J., (1990a). Conodont apatite: structure and geochemistry, in Carter, J. (Ed.), *Skeletal Biomineralization: Patterns Processes and Evolutionary Trends*. Van Nostrand Reinhold, New York, 445–459.
- [135] Xu, Y., Schwartz, F. W., Traina, S. J. (1994). Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1472–1480.
- [136] Yokoyama, Y., Mitsunobu, S., Tanaka, K., Itai, T., Takahashi, Y. (2009). A Study on the Coprecipitation of Arsenite and Arsenate into Calcite Coupled with the Determination of Oxidation States of Arsenic Both in Calcite and Water. *Chemistry Letters*, 38, 910–911.
- [137] Yoon, Y. H., Nelson, J. H. (1984). Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45, 509–516.
- [138] Zachara, J. M., Cowan, C. E., Resch, C. T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1549–1562.
- [139] Zadeh, L.A. (1965). Fuzzy sets. *Information and Control*, 8(3), 338–353.
- [140] Zayadi, N., Othman, N. (2013). Characterization and optimization of heavy metals biosorption by fish scales. *Advanced Materials Research*, 795, 260–265.
- [141] Zhang, D., Zhang, Y., Zhu, A., Cheng, X. (2001). Physical mechanisms of river waterfall tufa (travertine) formation. *Journal of Sedimentary Research*, 71(1), 205–216.

POGLAVLJE 3

Eksperimentalni deo

3.1 Sinteza bigra modifikovanog nanočesticama bakra i postavke eksperimenata adsorpcije

3.1.1 Reaktanti

Rastvori As(III) i As(V) jona su sveže pripremani mešanjem NaAsO₂ *p.a.* (J. T. Baker) i Na₂HAsO₄·7H₂O (Sigma–Aldrich) sa dejonizovanom vodom. Koncentracije arsena korišćene u ovoj studiji uvek predstavljaju koncentracije elementarnog arsena. Sledeći reaktanti su korišćeni u reakcijama adsorpcije:

- Rastvor natrijum silikata (1,39 g cm⁻³) (Sigma),
- Natrijum dihidrogen fosfat NaH₂PO₄ (*p.a.*) (Sigma),
- Natrijum sulfat Na₂SO₄ (Sigma),
- Kalcijum nitrat Ca(NO₃)₂·4H₂O (Sigma),
- Magnezijum nitrat MgNO₃·6H₂O (Sigma),
- Kalijum nitrat KNO₃ (Sigma),
- Bakar(I) hlorid CuCl₂ (Sigma),
- Natrijum borhidrid NaBH₄ (Sigma),
- Natrijum hidroksid NaOH (Sigma),
- Azotna kiselina HNO₃ (ultra-pure Fluka) i
- Aceton (Fluka).

Standardni rastvori As(III) i As(V) jona od 1000 mg dm⁻³ su sveže pripremani razblaživanjem odgovarajućih količina natrijum arsenita i natrijum arsenata u dejonizovanoj vodi. Rastvori za analizu su konzervisani dodavanjem 0,5% ultra čiste azotne kiseline da bi postali stabilni jednu godinu u inertnoj atmosferi čuvani u frižideru [Choong 2007]. Pripremljeno je sedam koncentracija arsena za analizu: 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 3,0, 5,0 i 10,0 mg dm⁻³.

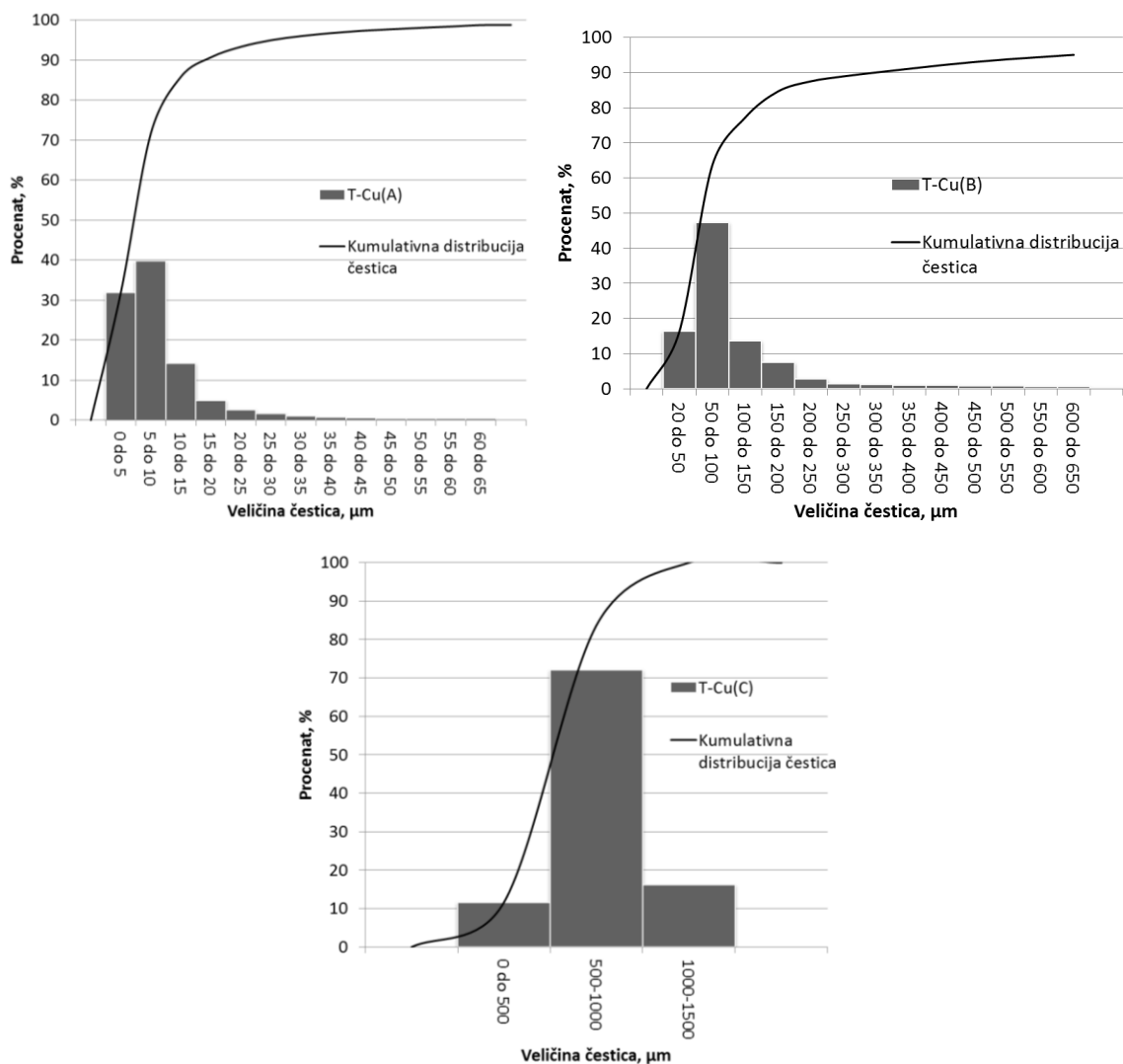
Da bi se analizirao uticaj drugih jona u vodi na proces adsorpcije, pripremljeni su i rastvori anjona sulfata, fluorida, nitrata, hromata i fosfata, i katjona nikla, cinka, kadmijuma i olova odgovarajućih koncentracija. Rastvorima je na dan upotrebe podešena koncentracija.

3.1.2 Dobijanje bigra modifikovanog nanočesticama bakra

Prirodni uzorci bigra korišćeni u ovoj studiji su uzeti iz prirodnih naslaga i prikupljeni sa područja sela Temska, kod Pirota. Uzorci su izdrobljeni na avanu i isprani dejonizovanom vodom (otpornosti $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) zbog uklanjanja površinske prašine i u vodi lako rastvorljivih sadržaja, a zatim isprani acetonom u cilju uklanjanja organskih sadržaja. Zatim je prah bigra osušen i prosejan preko kombinacije različitih sita. Na ovaj način su dobijene tri frakcije bigra, A, B i C.

Frakcije bigra su ponovo isprane dejonizovanom vodom i osušene u vakuum sušnici na $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Bigar modifikovan nanočesticama bakra je dobijen hemijskom redukcijom različitih soli bakra(II), hlorida, nitrata, karbonata i sulfata, pomoću smeše natrijum borhidrida i natrijum hidroksida. Bigar (20 g) se tretira u ultrazvučnom kupatilu, a zatim se na magnetnoj mešalici dodatno tretira 24 h uz dodatak 250 cm^3 različitih koncentracija bakar(II) hlorida (CuCl_2) u rasponu $0,4\text{--}1,2 \text{ mol dm}^{-3}$. Redukcija se odvija nakon istovremenog dodavanja različitih koncentracija NaBH_4 (150 cm^3) u rasponu $0,1\text{--}0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ i 1 mol dm^{-3} NaOH (250 cm^3) tokom 60 min.

Vakuum filtriranje dobijenog adsorbenta se vrši na membranskom filteru od poli(tetrafluoroetilena) (PTFE) sa veličinom pora od $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. Nakon tri ispiranja dejonizovanom vodom adsorbent se suši 24 h na $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Sinteza adsorbenta bez natrijum borhidrida dovodi do pojave velike količine precipitata u rastvoru i odsustva nanošenja nanočestica bakra na bigar. Nakon sušenja se vrši prosejavanje adsorbenta, korišćenjem standardnih američkih sita, i dobijaju se tri frakcije: T-Cu(A), sa veličinom zrnaca od 0 do $0,020 \text{ mm}$; T-Cu(B), sa veličinom zrnaca od $0,020$ do $0,250 \text{ mm}$ i T-Cu(C), sa veličinom zrnaca od $0,250$ do $1,5 \text{ mm}$. Kumulativna distribucija zrna je data na slici 3.1.



Slika 3.1 Kumulativna distribucija čestica za frakcije T-Cu.

Optimizacija postupka dobijanja T-Cu je izvršena pomoću metode odzivne površine (Response surface methodology - RSM) bazirane na petostepenom trifaktorskom centralnom rotirajućem kompozitnom dizajnu. Koncentracije CuCl_2 i NaBH_4 i temperatura reakcije predstavljaju tri nezavisni promenljive. Kodirane i stvarne vrednosti datih promenljivih su prikazane u tabeli 3.1, zajedno sa planom eksperimenta koji se sastoji od 16 eksperimentalnih i 6 repliciranih koraka u centralnim tačkama [Myers 1995]. Eksperimenti su rađeni za sledeće uslove reakcije: $C_i = 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$, $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, pH = 6 za As(V) i 8 za As(III), $T = 25^\circ\text{C}$.

Tabela 3.1 Plan eksperimenta optimizacije dobijanja T-Cu.

Br.	Temperatura, X_1 (°C)	$C_{[CuCl_2]}$, X_2 (mol dm ⁻³)	$C_{[NaBH_4]}$, X_3 (mol dm ⁻³)	Kapacitet As(V)/ As(III) (mg g ⁻¹)
1.	1 (45)	0 (0,8)	0 (0,15)	0,92/0,82
2.	-1 (25)	1 (1,2)	1 (0,2)	0,92/0,82
3.	-1 (25)	0 (0,8)	0 (0,15)	0,96/0,83
4.	0 (35)	-1 (0,4)	0 (0,15)	0,57/0,38
5.	1 (45)	-1 (0,4)	-1 (0,1)	0,47/0,32
6.	-1 (25)	-1 (0,4)	1 (0,2)	0,45/0,32
7.	1 (45)	1 (1,2)	-1 (0,1)	0,66/0,45
8.	0 (35)	0 (0,8)	-1 (0,1)	0,95/0,83
9.	0 (35)	0 (0,8)	1 (0,2)	0,96/0,83
10.	-1 (25)	-1 (0,4)	-1 (0,1)	0,45/0,32
11.	0 (35)	1 (1,2)	0 (0,15)	0,96/0,83
12.	0 (35)	0 (0,8)	0 (0,15)	0,97/0,84
13.	1 (45)	-1 (0,4)	1 (0,2)	0,78/0,63
14.	-1 (25)	1 (1,2)	-1 (0,1)	0,87/0,78
15.	1 (45)	1 (1,2)	1 (0,2)	0,97/0,83
16.	0 (35)	0 (0,8)	0 (0,15)	0,97/0,84

Svaki eksperiment, osim onih u centralnim tačkama, je urađen dva puta. Izlazna promenljiva je predstavljena kapacitetom adsorpcije za dobijeni adsorbent. Ovako dobijeni eksperimentalni podaci su fitovani polinomskom jednačinom drugog reda, dok su koeficijenti odzivne funkcije i njena statistička značajnost ocenjeni metodom najmanjih kvadrata korišćenjem softvera Design-Expert v. 9.0 (Stat-Ease, Inc., MN, USA). Za određivanje adekvatnosti modela je korišćen Fišerov test, a Studentova raspodela je korišćena za ocenu značajnosti koeficijenata.

3.1.3 Postavke eksperimenata adsorpcije arsena na T-Cu

Adsorpcioni kapaciteti T-Cu prema jonima As(III) i As(V) su određeni u šaržnim i protočnim postupcima. U šaržnim postupcima s korišćene bočice od 10 cm³ u koje su dodati adsorbent mase 0,5 mg i 5 cm³ rastvora jona As(III) i As(V) početnih koncentracija (C_0) 0,1, 0,2, 0,5, 1, 3, 5 i 10 mg dm⁻³. Korišćeni su adsorbenti sve tri granulacije T-Cu(A), T-Cu(B) i T-Cu(C). Bočice su stavljane u ultrazvučno kupatilo (Bandelin Electronic, Berlin, Germany, snage 80 i 120 W, frekvencije 35 kHz). Šaržni postupak adsorpcije je korišćen sa ciljem istraživanja maksimalnog kapaciteta adsorbenata, optimalnog vremena postizanja ravnotežnog stanja, efikasne pH vrednosti

i odabira najbolje adsorpcione izoterme. Adsorpcioni eksperimenti su rađeni na tri temperature (25, 35 i 45°C) i na osam vrednosti pH (od 3 do 10). Kinetički eksperimenti promene koncentracije adsorbata u zavisnosti od vremena su rađeni u intervalu od 5 do 120 minuta gde je utvrđeno da je 30 minuta optimalno vreme za postizanje ravnoteže sistema kod adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu(A). Nakon tretiranja ultrazvukom rastvor adsorbata i adsorbent su filtrirani kroz 0,2 um membranski filter od politetrafluoroetilena (PTFE), u eluent je dodata ultra čista HNO₃ za stabilizaciju rastvora i sadržaj preostalog adsorbata je određen na ICP-MS.

3.2 Sinteza i karakterizacija adsorbenta dobijenog iz riblje krljušti i postavke eksperimenata adsorpcije

3.2.1 Reaktanti

Rastvori Cd(II), Pb(II) i As(V) jona su sveže pripremani mešanjem Cd(NO₃)₂ *p.a.* (J. T. Baker), Pb(NO₃)₂ *p.a.* (J. T. Baker) i Na₂HAsO₄·7H₂O (Sigma–Aldrich) sa dejonizovanom vodom. Koncentracije jona kadmijuma, olova i arsenata korišćene u ovoj studiji uvek predstavljaju koncentracije elementarnog arsena. Sledeći reaktanti su korišćeni u reakcijama adsorpcije:

- Rastvor 5% vodonik peroksida H₂O₂ (Sigma),
- Hlorovodonična kiselina HCl (Sigma),
- Natrijum hidroksid NaOH (Sigma),
- Azotna kiselina HNO₃ (ultra-pure Fluka) i
- Aceton (Fluka).

Standardni rastvori Cd(II), Pb(II) i As(V) jona od 1000 mg dm⁻³ su sveže dobijani rastvaranjem odgovarajućih količina kadmijum nitrata, olovo nitrata i natrijum arsenata u dejonizovanoj vodi. Rastvori za analizu su konzervisani dodavanjem 0,5% ultra čiste azotne kiseline da bi postali stabilni jednu godinu u inertnoj atmosferi čuvani u frižideru [Choong 2007]. Pripremljeno je šest koncentracija adsorbata za analizu: 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 i 10,0 mg dm⁻³.

3.2.2 Postavke eksperimenata adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp

Adsorpcioni kapaciteti CSHAp prema jonima Cd(II), Pb(II) i As(V) su određeni u šaržnim postupcima. Korišćene su bočice od 100 cm³ u koje su dodati adsorbent mase 0,5 mg i 5 cm³ rastvora jona Cd(II), Pb(II) i As(V) početnih koncentracija (C_0) 0,1, 0,5, 1, 2, 5 i 10 mg dm⁻³. Bočice su stavljane u ultrazvučno kupatilo. Adsorpcioni eksperimenti su rađeni na tri temperature (20, 30 i 40°C) i na sedam vrednosti pH (3, 4, 5, 6, 7, 8 i 9). Kiselost i baznost rastvora su podešavani sa 0,01 i 0,1 mol HNO₃ i 0,01 i 0,1 mol NaOH. Preliminarna istraživanja su pokazala da je optimalna vrednost pH za adsorpciju jona kadmijuma 6, olova 8 i arsenata 4, pa su ove vrednosti korišćene za sve ostale adsorpcione eksperimente. Kinetički eksperimenti promene koncentracije adsorbata su rađeni u intervalu od 1 do 240 minuta gde je utvrđeno da je 45 minuta optimalno vreme za postizanje ravnoteže sistema i isto je korišćeno za dalje adsorpcione eksperimente. Nakon tretiranja ultrazvukom rastvor adsorbata i adsorbent su filtrirani kroz 0,2 um membranski filter od politetrafluoroetilena (PTFE), dodata je ultra čista azotna kiselina za stabilizaciju rastvora i sadržaj preostalog adsorbata je određen na ICP-MS [Bajić 2013].

3.3 Karakterizacija adsorbenata

Specifična površina, zapremina i veličina pora su određene iz azotne adsorpciono-desorpcione izoterme izmerene sa analizatorom Micrometrics ASAP 2020 V1,05H pomoću Brunauer, Emmett i Teller (BET) i Barrett, Joyner i Halenda (BJH) metoda.

Difrakcioni podaci (XRD) su dobijeni korišćenjem uređaja BRUKER D8 ADVANCE sa monohromatorom Vario 1 (Cu_{Kα1} zračenje, $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$). Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na prahu uspešno se koristi za identifikaciju monofaznih i višefaznih kristalnih jedinjenja; identifikaciju smeša jednog ili više kristalnih jedinjenja; određivanje kristalne strukture prethodno identifikovanih materijala; određivanje stepena kristalnosti u nepotpuno amorfnim materijalima; kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta pikova; određivanje veličine kristala na osnovu širenja pikova i određivanje oblika kristalita proučavanjem simetrije pikova. Karakteristike ove metode su: pouzdana i brza identifikacija materijala, jednostavna priprema uzorka, dostupnost uređaja i relativno neposredna interpretacija podataka [Brandon 2008].

FTIR spektri su snimljeni pre i nakon adsorpcije pri različitim koncentracijama jona teških metala. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi u transmissionom modu spektrometrom BOMEM

(Hartmann & Braun). Usled zavisnosti frekvencije vibracija od vrste atoma i jačine, odnosno vrste hemijske veze, frekvencija IR zračenja koje apsorbuje neki molekul daje podatke o vrsti atoma i hemijskoj vezi u molekulu, tj. određene funkcionalne grupe mogu se identifikovati na osnovu dobijenog IR spektra. FTIR spektri nakon adsorpcije daju potvrdu kompleksiranja adsorbata na adsorbent, sastav kompleksa i potvrdu vezivanja adsorbata [Eby 2003].

Određivanje zeta potencijala adsorbenta je izvršena korišćenjem analizatora Zetasizer 2000, Malvern, UK. Zeta potencijal je mera jačine elektrostatičkog naelektrisanja, odbijanja ili privlačenja između čestica, i jedan je od osnovnih poznatih parametara koji utiču na stabilnost. Predstavlja skok potencijala, koji se javlja pri relativnom premeštanju faza, tj. kada se čvrsta faza premešta u odnosu na nepokretnu tečnu fazu ili kada se tečna faza premešta u odnosu na nepokretnu čvrstu fazu. Za razliku od termodinamičkog potencijala, ovaj potencijal je nužno vezan za relativno premeštanje faza. Njegova vrednost se određuje debljinom difuznog sloja, i on je direktno proporcionalan debljini difuznog sloja. Sama debljina difuznog sloja zavisi od koncentracije elektrolita u tečnoj fazi, odnosno u disperzionom sredstvu. Debljina difuznog sloja je obrnuto proporcionalna koncentraciji elektrolita u tečnoj fazi, što znači da je i vrednost zeta potencijala obrnuto proporcionalna koncentraciji elektrolita u tečnoj fazi [Veličković 2013].

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa autoelektron emisionim topom (FEG-SEM) je rađena na elektronskom mikroskopu TESCAN MIRA3. Prečnik čestica nanokompozitnog materijala je određen pomoću softvera uređaja na licu mesta. Signali dobijeni u interakciji elektrona sa uzorkom pružaju informacije o morfologiji, teksturi uzorka i hemijskom sastavu. Pomoću ovih informacija se može ustanoviti identitet prisutnih faza, njihova orijentacija, nehomogenost i defekti strukture materijala [Veličković 2013].

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i TEM visoke rezolucije (HRTEM) su rađeni na elektronskom mikroskopu Jeol 2100F (200 kV, Cs-korigovani kondenzator, GIF Tridiem filter, EDX). Vrednosti pH u tački nultog naelektrisanja uzoraka su mereni pomoću pH drift metode. TEM ima izuzetno veliki opseg uvećanja, od 50 do 10^6 puta i mogućnost dobijanja slike materijala veoma visoke rezolucije, zajedno sa elektronskim difrakcionim podacima. Prednosti ove metode su: velika uvećanja, koja kod najmodernijih uređaja dostižu atomsku rezoluciju; zatim metoda je komplementarna XRD metodi za određivanje kristalne strukture uzorka. Nedostatak je to što uzorak za ispitivanje mora biti neisparljiv i dovoljno tanak, transparentan za elektrone. Pomoću difrakcije elektrona, kao i pomoću difrakcije X-zraka, može se izvršiti identifikacija

ispitivane supstance. Prednost elektronske difrakcije je biranje delova uzorka na kojima će se vršiti difrakcija, dok difrakcija X-zraka daje usrednjenu sliku celog uzorka [Nakamura 2006; Veličković 2013].

EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) je tehnika koja koristi X zrake za identifikaciju elementarnog sastava materijala. EDX sistemi se koriste uz SEM ili TEM uređaje. EDX analiza uzorka daje spektar sa pikovima koji odgovaraju elementima iz njegovog sastava. Kada se koristi sa drugim tehnikama, EDX analiza se može uspešno koristiti za kvalitativnu, semi- kvantitativnu i kvantitativnu analizu sadržaja kontaminanata u uzorcima i u industrijskim forenzičkim istraživanjima [Intertek 2016]. Tehnika EDX se zasniva na interakciji primarnog snopa elektrona uređaja sa atomima u uzorku, pri čemu dolazi do emisije X zraka. Tom prilikom nastaju dve vrste X zraka: kontinualni, koji stvaraju široku, slabo promenljivu pozadinu na čitavoj širini spektra i karakteristični, koji predstavljaju uske, diskretne pikove, čija energija odgovara nekom elementu uzorka [Willis 2002]. U zavisnosti od energije snopa elektrona, dobijaju se emisione linije za svaki element uzorka. Elektron iz snopa izbija elektron iz K atomske ljuske pri čemu dolazi do kaskade elektrona iz spoljnih ljuski koji hoće da popune nastalu prazninu. Prelaskom elektrona sa jednog energetskog stanja na drugo dovodi do emisije X zraka odgovarajuće energije koju onda meri detektor EDX uređaja. Tako tranzicija elektrona sa L_{III} podljuske na K ljusku daje pik $K\alpha_1$, a sa L_{II} podljuske na K ljusku daje pik $K\alpha_2$. Prelazak elektrona sa podljuske M_{II+III} na K daje pikove $K\beta$ koji imaju veću energiju, ali su slabijeg intenziteta.

Koncentracije jona teških metala u rastvorima nakon adsorpcije i kinetičkih eksperimenata su određivane indukovano kuplovanom plazma masenom spektrometrijom (ICP-MS) na uređaju Agilent 7500ce ICP-MS system (Waldbronn, Germany) opremljenog oktopolnom koliziono/reaktivnom ćelijom, upotrebom softvera Agilent 7500 ICP-MS ChemStation software, raspršivača MicroMist i Peltier, hladene ($2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$), kvarcne, tipa Scott, dvoprolazne sprej komore. Standardni postupci optimizacije i kriterijum su poštovani prema uputstvu proizvođača. Detekcioni limit ICP-MS uređaja je $0,030\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ i relativna standardna devijacija istraživanih uzoraka je između 1,3 i 5,1%.

Reference poglavlja 3

- [1] Bajić, Z. J., Djokić, V. R., Veličković, Z. S., Vuruna, M. M., Ristić, M. Đ., Issa, N. B., Marinković, A. D. (2013). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on removal of Cd (II), Pb (II) and As (V) from wastewater using carp (*cyprinus carpio*) scales. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 8(4), 1581–1590.
- [2] Brandon, D., Kaplan, W. D. (2008). *Microstructural Characterization of Materials*. Wiley, 2th Edition, New York.
- [3] Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, F. L. G., Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139–145.
- [4] Eby, G. N. (2003). *Principles of Environmental Geochemistry*. Brooks/Cole-Thomson Learning, 1th Edition.
- [5] Intertek. Pristupljeno marta 2016. www.intertek.com/analysis/microscopy/edx
- [6] Myers, R. H., Montgomery, C. M. (1995). *Response Surfaces Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley, New York.
- [7] Nakamura, T., Ohana, T., Ishihara, M., Tanaka, A., Koga, Y. (2006). Sidewall Modification of Single-walled Carbon Nanotubes with Sulfur-containing Functionalities and Gold Nanoparticle Attachment. *Chem. Lett.*, 35, 742–3.
- [8] Veličković, Z. S. (2013). *Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode*. Doktorska disertacija, TMF Beograd.
- [9] Willis, R. D., Blanchard, F. T., Conner, T.L. (2002). *Guidelines for the Application of SEM/EDX Analytical Techniques to Particulate matter Samples*. EPA 600/R-02/070.

POGLAVLJE 4

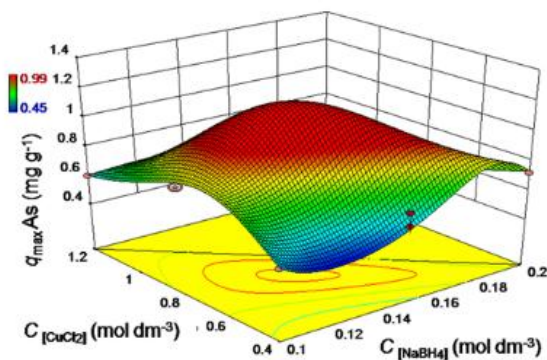
Rezultati i diskusija

4.1 Adsorpcija As(III) i As(V) na T-Cu

4.1.1 Karakterizacija adsorbenta T-Cu

4.1.1.1 Optimizacija sinteze adsorbenta T-Cu

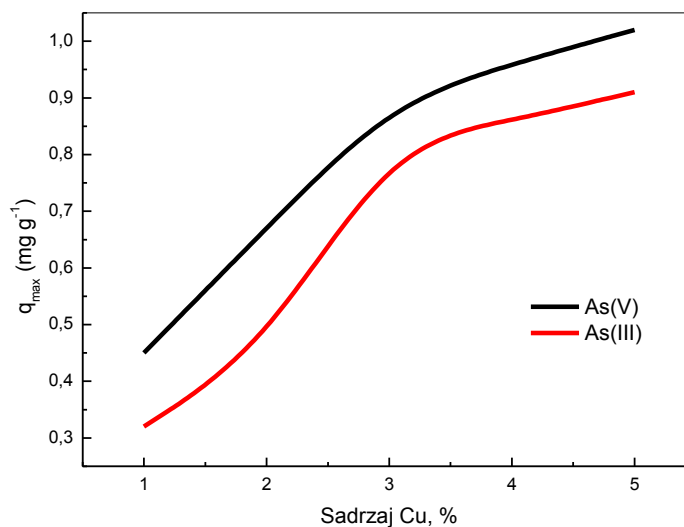
Optimizovana sinteza T-Cu je urađena s ciljem dobijanja adsorbenta visoke adsorpcione efikasnosti prema jonima arsena i poboljšanja hemijske i mehaničke stabilnosti sloja nanočestica na bigru. Poređenje osobina adsorbenata dobijenih na isti način kao upotrebom CuCl_2 ali korišćenjem drugih soli bakra je pokazalo da se najbolje performanse postižu upotrebom bakar(II) hlorida. Plan eksperimenta definisan prema RSM metodologiji (Tabela 3.1) je dao rezultate koji su pokazali da se optimalne performanse adsorbenta postižu korišćenjem $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ CuCl_2 i $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ NaBH_4 na 25°C pri $C_i = 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ As(V), $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ i $\text{pH} = 6$ (Slika 4.1).



Slika 4.1 Konturni dijagram zavisnosti kapaciteta adsorpcije od koncentracije CuCl_2 i NaBH_4 .

Mali uticaj temperature reakcije sinteze T-Cu na performanse adsorbenta ukazuje da je temperatura od 25°C optimalna. Cilj optimizacije, maksimalni kapacitet adsorpcije, u odnosu na

As(V), je postignut sa sadržajem bakra od 4,0% (približno 5,0% sračunato na CuO), što je prikazano da slici 4.2.



Slika 4.2 Dijagram zavisnosti kapaciteta adsorpcije T-Cu(A) od sadržaja bakra ($C_{[\text{CuCl}_2]} = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ i $C_{[\text{NaBH}_4]} = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$).

4.1.1.2 Elementarni sastav T-Cu, BET analiza, pHPZC i zeta potencijal

Elementarni sastav, teksturne osobine, pHPZC i zeta potencijal bigra i T-Cu su određeni pomoću ICP-MS, BET, drift metode i analizatorom zeta potencijala i rezultati su prezentovani u tabelama 4.1 i 4.2.

Tabela 4.1 Elementarni sastav bigra i bigra modifikovanog nanočesticama bakra.

Adsorbent	Elementarni sastav (%)									Ostalo *
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Cu	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Σ	
Bigar	42,02	22,57	1,49	2,00	0,17	0,00	6,70	0,94	75,89	24,11
T-Cu	40,51	22,00	1,50	2,45	0,09	4,00**	6,84	1,04	79,45	20,55

* Ugljenik, fosfor i sumpor; slični rezultati su određeni za sve frakcije T-Cu.

** Sadržaj bakra preračunat na elementarni bakar.

Može se primetiti da prirodni bigar sadrži i mali procenat gvožđe oksida koji poseduje dobro poznat visok afinitet prema jonima arsena [Colella 2000].

Tabela 4.2 Specifična površina (S_p), zapremina pora (V_p), prosečan prečnik pora, pH_{PZC} i zeta potencijal (ζ) bigra i T-Cu(A-C).

Adsorbent		Specifična površina (S_p) ($m^2 g^{-1}$)	Zapremina pora (V_p) ($cm^3 g^{-1}$)	Srednji prečnik pora (nm)	pH_{PZC}^*	Zeta potencijal (ζ) (mV) ^{*, **}
Bigar	A	15,54	0,074	87,47	4,2 $\pm 0,2$	pH 4; 5,6 $\pm 0,3$
	B	12,49	0,073	87,12		pH 6; -2,8 $\pm 0,1$
	C	10,47	0,074	86,22		pH 8; -10,2 $\pm 0,4$
T-Cu	A	65,47	0,336	191,96	8,1 $\pm 0,3$	pH 4; 22,1 $\pm 0,7$
	B	52,12	0,311	190,86		pH 6; 16,5 $\pm 0,6$
	C	46,89	0,285	189,22		pH 8; 4,4 $\pm 0,5$

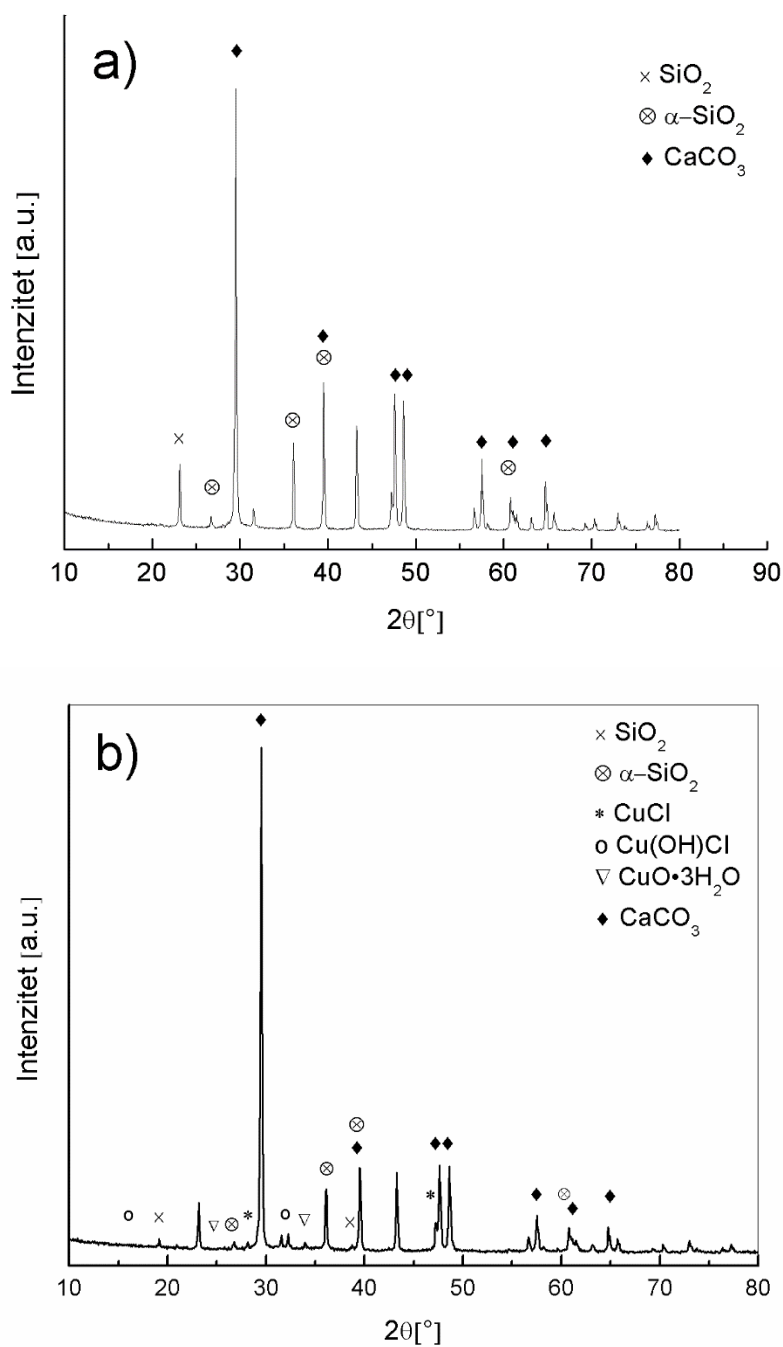
* Vrednosti pH_{PZC} i zeta potencijala predstavljaju srednje vrednosti tri merenja za T-Cu(A);

** Slične ζ vrednosti su dobijene za T-Cu(B) i (C).

Poboljšane teksturne osobine T-Cu(A) u odnosu na bigar (specifična površina i poroznost) ukazuju na veću dostupnost površinski aktivnih mesta što može uticati na povećanje sposobnosti adsorbenta za uklanjanje kontaminanata. To znači da je nanošenje redukovanog bakra stvorilo hibridni materijal sa poboljšanim teksturnim osobinama. Modifikacija tri frakcije bigra pokazuje da se specifična površina umereno smanjuje od 65,47 za T-Cu(A) do 46,89 $m^2 g^{-1}$ za T-Cu(C). Takođe, dolazi do smanjenja zapremine mezopora od 0,336 za T-Cu(A) do 0,285 $cm^3 g^{-1}$ za T-Cu(C). Modifikovani bigar poseduje skoro 2,2 puta veću vrednost prečnika mezopora uz blago opadajući trend od A frakcije ka C frakciji (tabela 4.2). Veza između teksturnih parametara i kapaciteta adsorpcije je primećena u nekim istraživanjima [Markovski 2014a]. Više vrednosti izoelektrične tačke T-Cu ukazuju na to da pozitivno naelektrisana površina poboljšava adsorpciju arsena u širokom spektru pH vrednosti. Šta više, umereno smanjenje vrednosti pH_{PZC} nakon adsorpcije, sa 8,1 $\pm 0,3$ na 7,2 $\pm 0,4$, ukazuje da mehanizam specifične adsorpcije utiče na ukupni proces adsorpcije, a ne jednostavne elektrostatičke reakcije [Markovski 2014a].

4.1.1.3 XRD analiza

Slike difrakcije X-zrakom za bigar i T-Cu frakcije A su dati na slici 4.3.



Slika 4.3 XRD slike a) bigra frakcije (A) i b) T-Cu(A).

XRD analiza je korišćena za određivanje faze i strukture materijala. Izraženi pik kalcijum karbonata na $2\theta = 29,5$ (ICDD PDF2 No. 85-1108) se pojavljuje na difraktogramima i bigra i T-Cu. Pik CaCO_3 se može videti i pri uglovima 2θ od 39,5, 47,6, 48,6, 57,5, 60,8 i 64,8. Monoklinični SiO_2 (ICDD PDF2 No. 89-1813) daje izraženi pik pri 2θ od 23,8 samo za bigar, dok je za T-Cu isti dosta slabijeg intenziteta. Heksagonalni SiO_2 ($\alpha\text{-SiO}_2$) (ICDD PDF2 No. 85-0865) daje četiri primetna pika i za bigar i za T-Cu na 26,7, 36,7, 39,5 i 60,1. Jedinjenja bakra(I) i bakra(II) korišćena za dobijanje T-Cu obrazuju CuCl (ICDD PDF2 No. 77-1996), $\text{CuO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICDD PDF2 No. 36-0545) i Cu(OH)Cl (ICDD PDF2 No. 13-1063). CuCl daje pikove na 28,1 i 46,8; $\text{CuO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na 24,3 i 34,1 dok Cu(OH)Cl daje pikove na 15,9 i 32,4.

Korišćenjem jednačine Scherrer [Scherrer 1918],

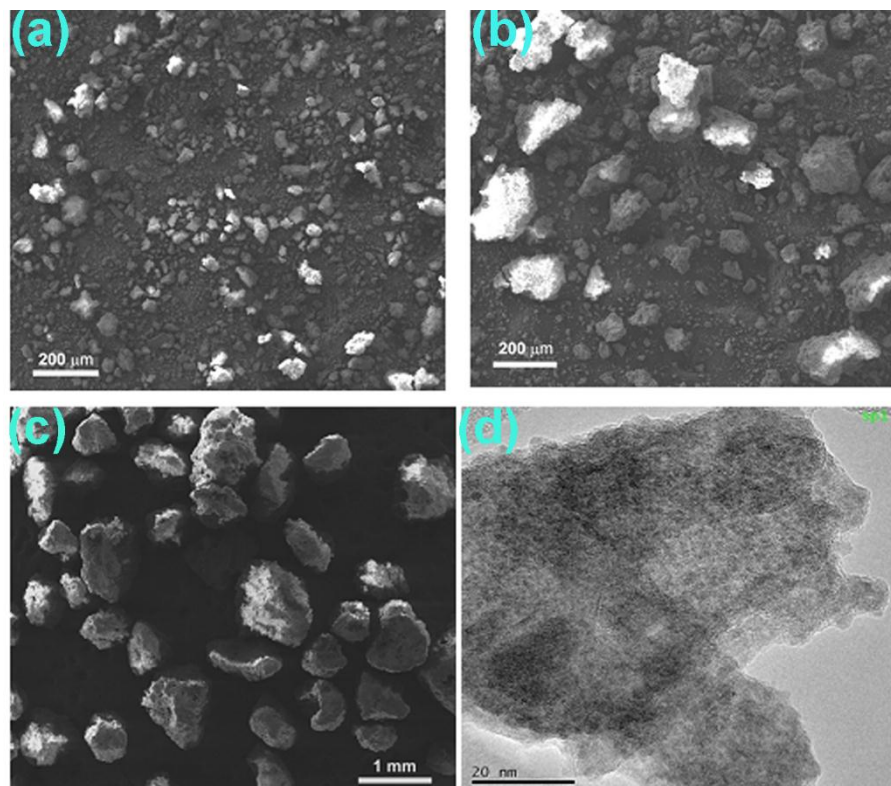
$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

a na osnovu difraktograma T-Cu(A), izračunata je prosečna veličina čestica, d , za CuCl (8,8 nm), $\text{CuO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11,5 nm) i Cu(OH)Cl (11,4 nm). K predstavlja koeficijent oblika čestice (Šererova konstanta), λ je talasna dužina X zraka, β predstavlja širinu pika na polovini njegove visine (u radijanima) i θ je ugao difrakcije (Bregov ugao).

4.1.1.4 Morfološka analiza

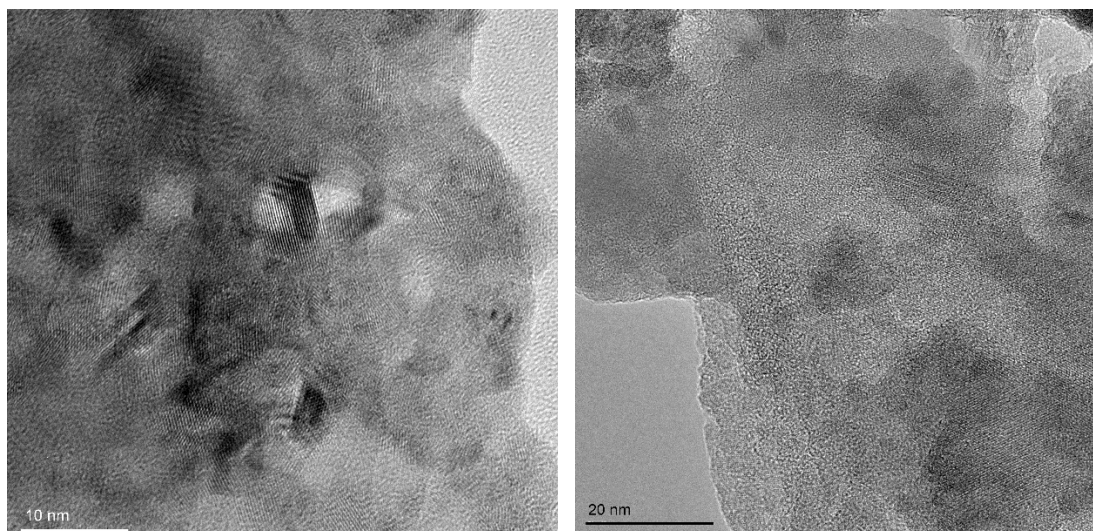
Morfološki sastav i nanostruktura uzoraka T-Cu(A-C) su ispitivani korišćenjem FEG-SEM (slike 4.4 a–c) i TEM/HRTEM (slike 4.4 d, 4.5, 4.6 i 4.7) tehnika. HRTEM/EDX analiza je vršena na uzorcima T-Cu(A) nakon adsorpcije – T-Cu(A)/As (slika 4.7).

Rezultati SEM analize (slike 4.4 a–c) pokazuju sferične nazubljene čestice T-Cu i primetnu neuniformnost površine čestica.



Slika 4.4 Reprezentativne SEM slike (a-c) T-Cu(A-C) i (d) HRTEM slika nanočestice T-Cu(A).

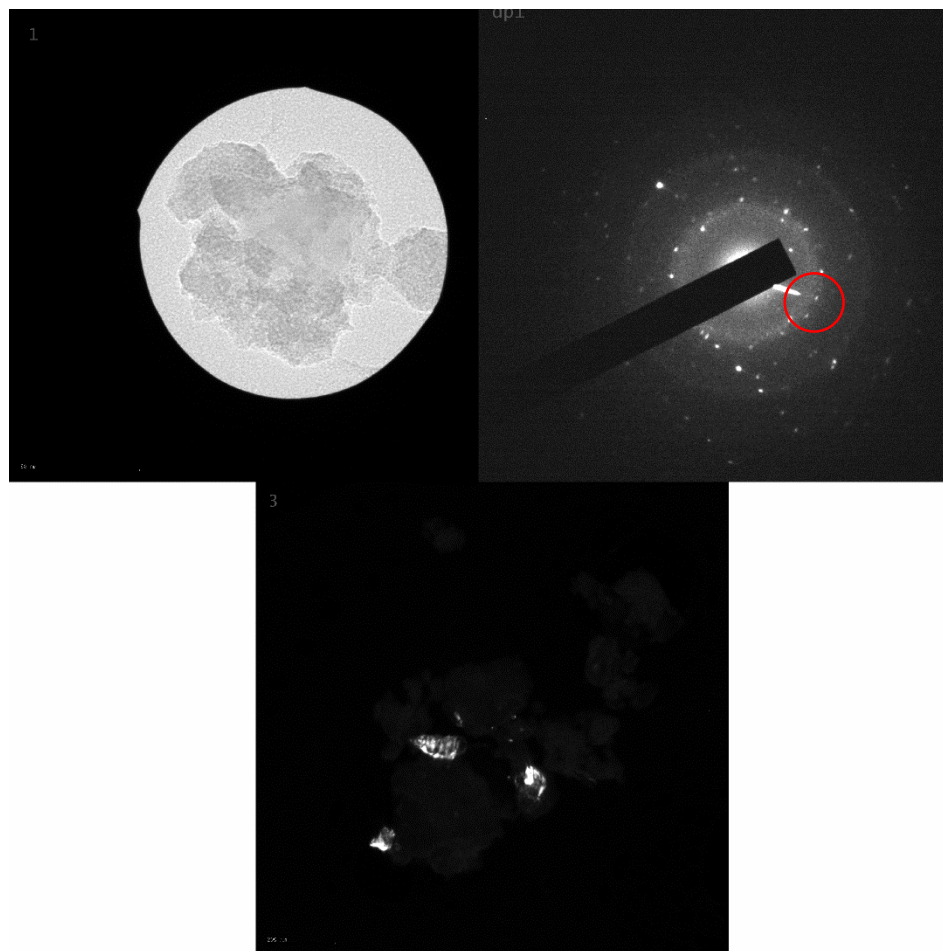
Na osnovu softvera SEM uređaja MIRA TESCAN, utvrđen je srednji prečnik agregata adsorbenta $6,4 \pm 2,2 \mu\text{m}$ za T-Cu(A), $64,6 \pm 14,8 \mu\text{m}$ za T-Cu(B) i $780 \pm 187,6 \mu\text{m}$ za T-Cu(C). Tretiranje čestica bigra u blagim redukcionim uslovima prilikom dobijanja T-Cu nije dovelo do krunjenja površine bigra, već do blagog porasta veličine čestica i veće poroznosti materijala.



Slika 4.5 HRTEM slike T-Cu(A) (levo) i T-Cu/As (desno).

Analizom HRTEM slike (slika 4.5 levo) uočava se prisustvo kristaliziranih nanometarskih zrnaca na površini agregata. Veličina zrnaca nanočestica bakra je oko 11 nm, dok su zrnca bakra nakon adsorpcije blago uvećana i iznose između 10 i 20 nm (slika 4.5 desno). Analizom kristalografskih rastojanja moguće je dodeliti određenim delovima agregata postojanje struktura kako metala bakra tako i bakar oksida.

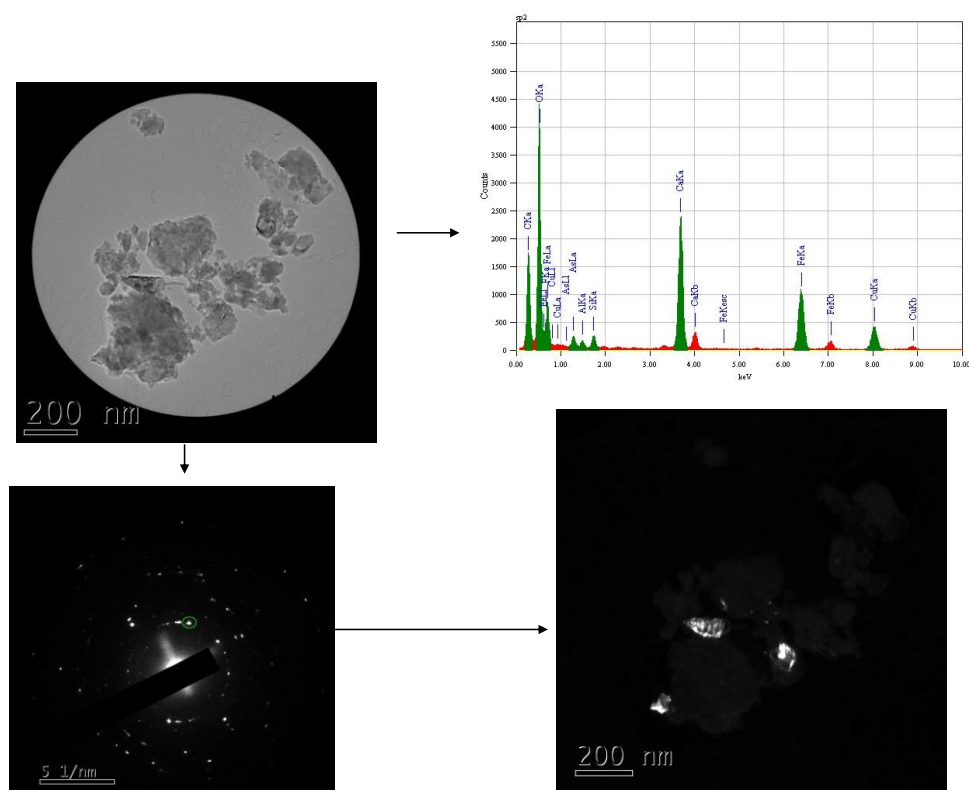
Elektronska difrakcija selektovanog područja (selected area electron diffraction – SAED) urađena na jednom tipičnom agregatu (slika 4.6 a) i prikazana na slici 4.6 b. Indeksacijom ovog uzorka moguće je primetiti superpoziciju dve kristalografske strukture, metala i bakar oksida, čime se potvrđuje rezultati dobijeni XRD analizom. Dalje, da bi se identifikovala geometrijska karakteristika kristalnog dela agregata izvršena je selekcija područja koje sadrži dva difrakciona mesta i snimljena tamna slika 4.6 c.



Slika 4.6 SAED slika uzorka, EDX i tamna slika T–Cu(A) označenog crvenim krugom.

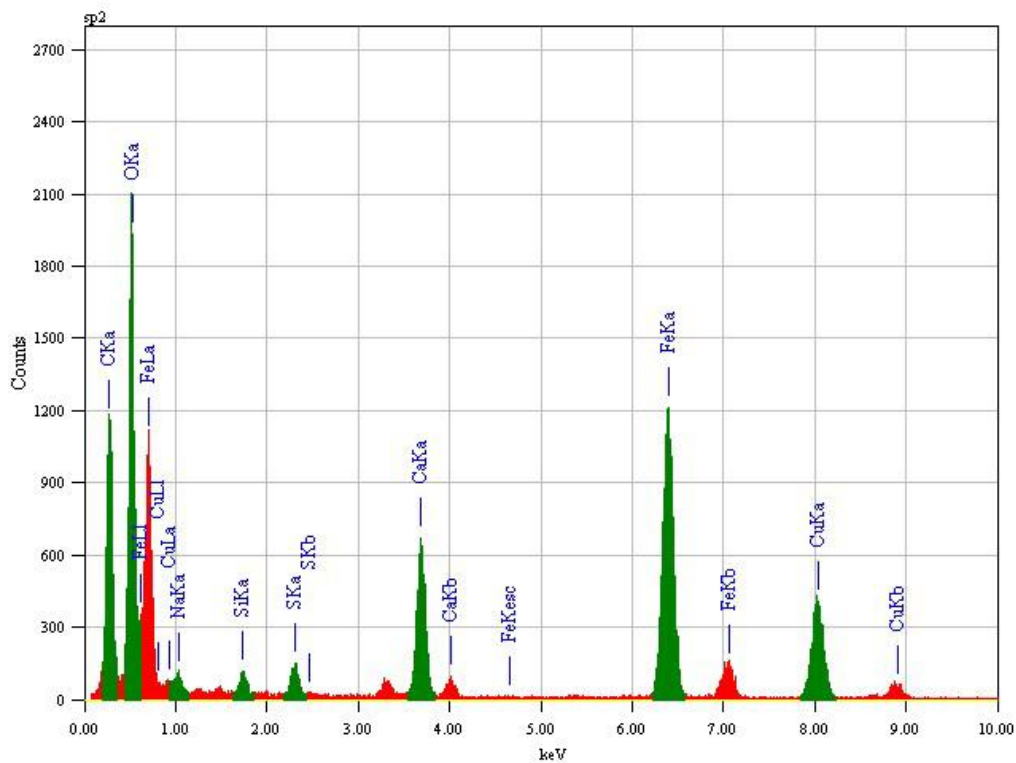
Sa slike 4.6 je moguće uočiti dva tipa kristalografskih zrna: prva, veća zrna srednjeg prečnika oko 10 nm, koja pripadaju metalnom bakru i druga, manja zrna prečnika 1-2 nm, koja pripadaju bakar oksidu.

EDX i SAED analiza urađena na tipičnom agregatu T-Cu nakon adsorpcije arsena (T-Cu(A)/As) daje bitne informacije o mikrostrukturi i hemijskom sastavu uzorka. Koristeći istu metodologiju kao u prethodnom slučaju, na slici 4.7 je prikazana slika tamnog polja. Ona prikazuje postojanje dve vrste kristalografskih zrna: veoma velikih, veličine nekoliko desetina nm i manjih, veličine nekoliko nm.

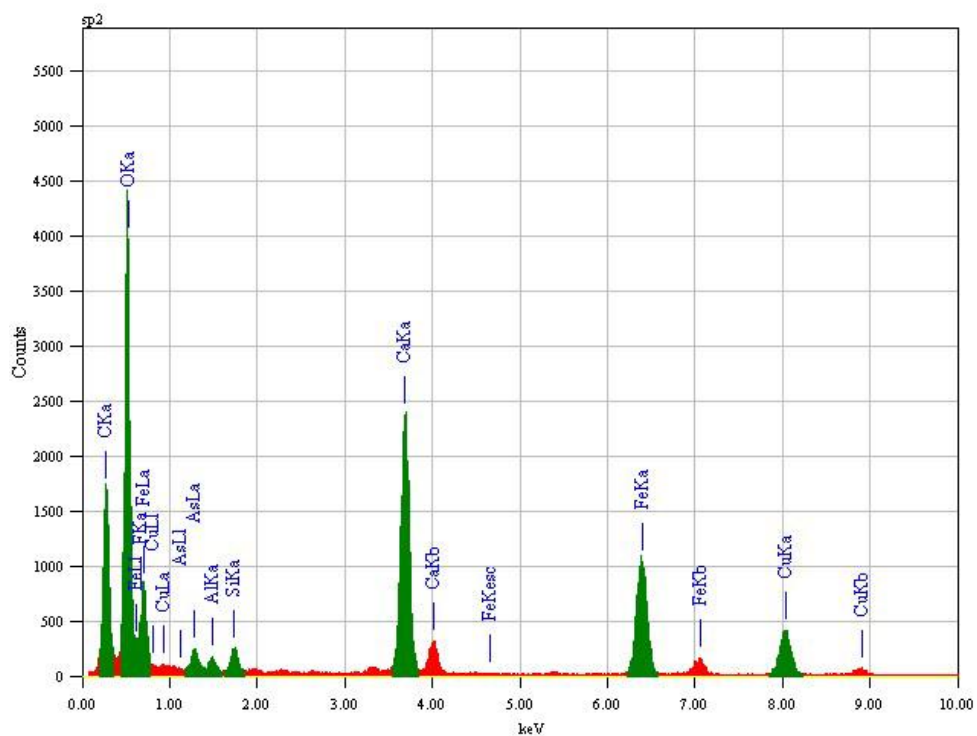


Slika 4.7 SAED slika uzorka, EDX i tamna slika T–Cu(A)/As označenom zelenim krugom.

EDX uzoraka T-Cu i T-Cu/As je prikazan na slikama 4.8 i 4.9. Na slici 4.8 se jasno vide $K\alpha$, $K\beta$ i $L\alpha$ pikovi Ca, Fe i Cu, kao i pikovi elemenata C, O, S, Na i Si. Slika 4.9 direktno pokazuje prisustvo značajne količine arsena unutar agregata, $AsL\alpha$ na oko 1,3 keV. Prema literaturi arsen se detektuje na 1,282 keV $L\alpha$ i na 10,530 keV $K\alpha$ koji ovde nije detektovan jer je van mernog opsega. U sastavu bigra je detektovano prisustvo kalcijuma ($K\alpha = 3,7$, $K\beta = 4,0$ keV), gvožđa ($K\alpha = 6,4$, $K\beta = 7,1$ i $L\alpha = 0,7$ keV) i bakra ($K\alpha = 8,0$, $K\beta = 8,9$ i $L\alpha = 0,9$).



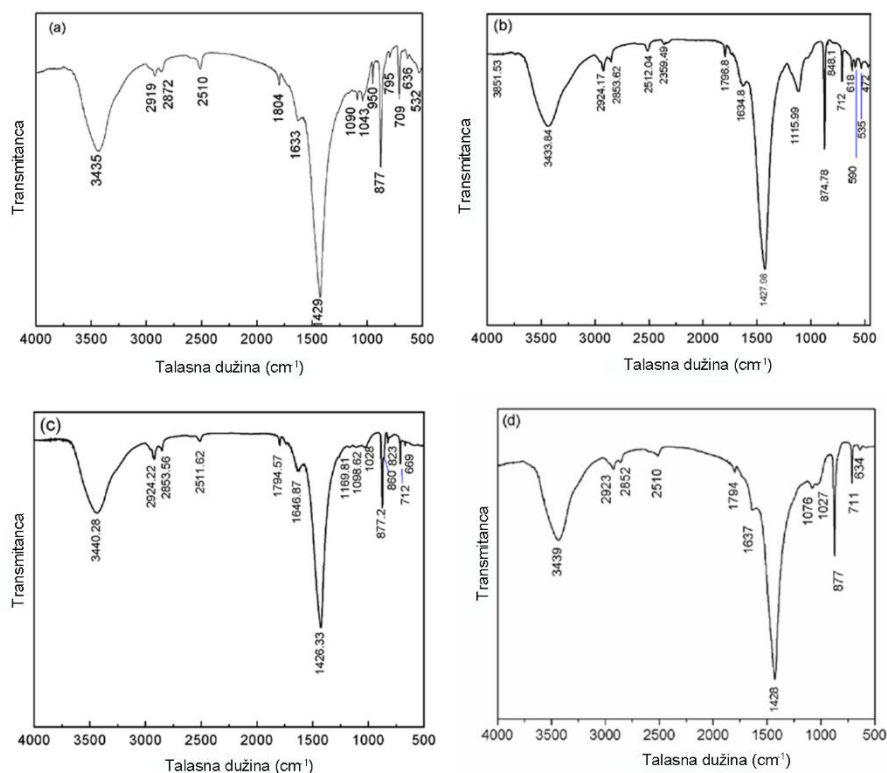
Slika 4.8 EDX slika uzorka T-Cu(A).



Slika 4.9 EDX slika uzorka T-Cu(A)/As.

4.1.1.5 FTIR analiza

FTIR spektri bigra pre modifikacije, nakon modifikacije i modifikovanog bigra nakon adsorpcije As(V) i As(III) dati su na slici 4.10.



Slika 4.10 FTIR spektri: (a) čist bigar, (b) T-Cu(A), (c) T-Cu(A)/As(V) i (d) T-Cu(A)/As(III).

Na spektru čistog bigra (slika 4.10 (a)) mogu se videti tri glavna pika na 1429, 877 i 709 cm^{-1} . Vrlo izražen pik na 709 cm^{-1} odgovara istežanju C–O veze karbonata. U svom radu Cifrulak [Cifrulak 1970] je objasnio da se vibracija veza kalcijum karbonata ogleda kroz tri osnovne IR trake. Prva na $\approx 714 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4 -planarno uvijanje), druga na $\approx 879 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2 -uvijanje izvan ravni) i treća na $\approx 1432 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3 -asimetrično istežanje) i jedne neaktivne trake (ν_1 -simetrično istežanje). U FTIR spektrima uzoraka bigra, zbog prisustva silikata, dolazi do preklapanja traka kalcita i asimetričnih vibracija Si–O veze na $\approx 1090 \text{ cm}^{-1}$. Pored toga, pojavljuju se pikovi asimetrične vibracije Si–OH veze na 950 cm^{-1} i pik simetrične vibracije Si–O veze na 795 cm^{-1} .

Tri pika slabog intenziteta se uočavaju na 1090, 1043 i na 950 cm^{-1} i pripisuju se vibracijama istežanja hidroksilnih grupa prisutnih na površini faze gvožđe oksida. Prisustvo Fe–O

veza u strukturi bigra je potvrđeno i pojavljivanjem trake na 636 cm^{-1} . Prisustvo površinskih hidroksilnih grupa se potvrđuje intenzivnom adsorpcionom trakom na 3435 cm^{-1} , kojoj se pripisuje vibracija istezanja O–H grupe, i trakom na 1633 cm^{-1} koja odgovara vibracijama istezanja O–H grupe.

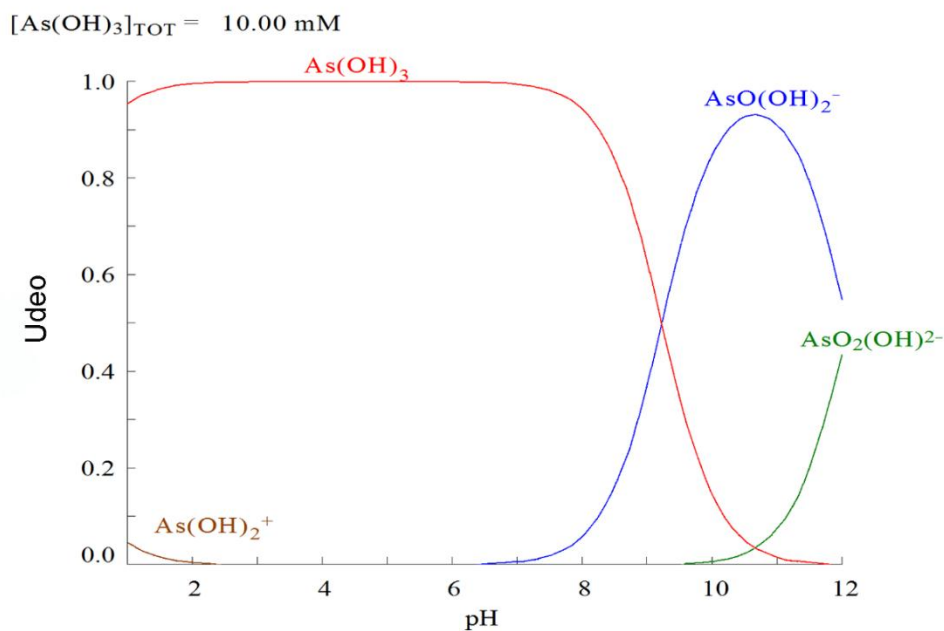
Trake koje su vidljive na spektru bigra (slika 4.10 (a)) se pomeraju ili im se smanjuje intenzitet, dok neke potpuno nestaju nakon njegove modifikacije (slika 4.10 (b)). Povezano pojavljivanje novih adsorpcionih traka ukazuje na promenu površinskih funkcionalnosti, odnosno ukazuje na postojanje novih faza. FTIR trake čestica CuO (slika 4.10 (b)) pokazuju tri pika vibracije na 472 , 535 i 590 cm^{-1} , dok se široka adsorpciona traka na oko 618 cm^{-1} pripisuje Cu–O vibracijama bakar oksida.

Visokofrekventni pik na 590 cm^{-1} se pripisuje Cu–O vibracijama istezanja u pravcu $[-101]$. Rezultati FTIR su potvrdili da nanošenjem čestica bakra dolazi do stvaranja vezujućih i kompleksirajućih mesta na površini bigra za potencijalno uklanjanje kontaminanata.

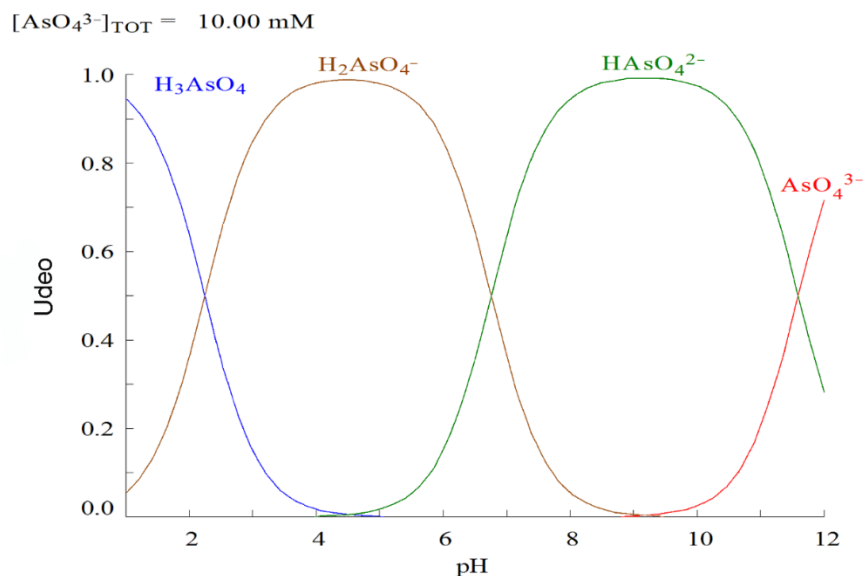
Poređenjem spektra nemodifikovanog i modifikovanog bigra sa spektrima adsorbenta nakon adsorpcije (slike 4.10 (c) i 4.10 (d)) pokazano je da je došlo do promena spektara početnog kristala usled površinske kompleksacije jonima arsena. Može se zapaziti slabljenje trake na 1116 cm^{-1} , koja zatim skoro potpuno nestaje kada koncentracija arsenata dostigne 5 mg dm^{-3} . Nakon adsorpcije As(V) pojavljuje se nova adsorpciona traka na 823 cm^{-1} koja odgovara vibracijama istezanja As–O veze [Erdem 2004; Veličković 2012]. Vibracije istezanja nekompleksirane / neprotonovane veze As–O–Fe (860 cm^{-1}) su nastale usled skraćanja dužine veza i jačanja sile. Što je povećalo IR frekvenciju pika dok je pik kompleksirane veze As–O–Fe registrovan na 823 cm^{-1} . Promene adsorpcionih traka niskog intenziteta se mogu jasno uočiti sa slike 4.10 (d).

4.1.2 Uticaj pH vrednosti rastvora i konkurentnih jona na adsorpciju arsena na T-Cu

U ranijim istraživanjima [Wood 2002; Bradl 2005; Foo 2010; Veličković 2012; Veličković 2013] je potvrđen uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju, odnosno da je adsorpcija zavisna od jonskih vrsta koje se nalaze u rastvoru. Specijacije jona adsorbata u rastvoru na različitim pH vrednostima dobijene su pomoću softvera HYDRA i MEDUSA [Puigdomenech 2004] što je prikazano na slikama 4.11 i 4.12.



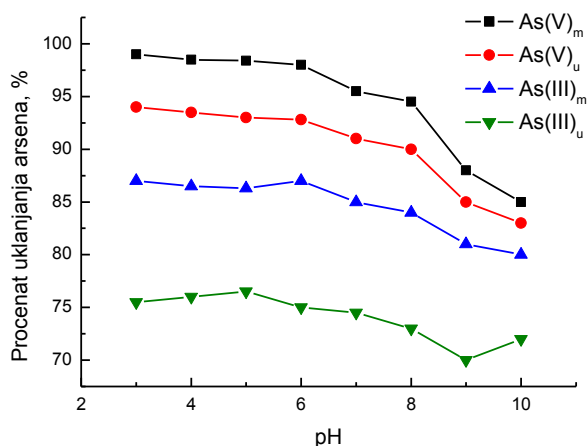
Slika 4.11 Jonske vrste As(III) na različitim pH vrednostima.



Slika 4.12 Jonske vrste As(V) na različitim pH vrednostima.

Uticaj pH na adsorpciju arsena (neorganskog arsena u obliku arsenita i arsenata) je ispitivan u rastvorima arsena od 10 cm^3 koncentracije $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$. Kiselost i baznost rastvora su podešavani sa $0,1 \text{ mol HNO}_3$ i $0,01 \text{ mol NaOH}$ na $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Sa dijagrama 4.11 i 4.12 se vidi izraženi uticaj pH vrednosti na jonske vrste As. Zavisnost procenta uklanjanja As od pH na T-Cu(A) upotrebom magnetnog mešača ili ultrazvuka je prikazan na dijagramu 4.13 i daje sličan trend.



Slika 4.13 Uticaj pH na adsorpciju jona As(III) i As(V) na T-Cu(A) upotrebom mešača (m) ili ultrazvuka (u).

Upotreba ultrazvučnog tretiranja se pokazalo kao efikasno za intenziviranje i poboljšanje procesa adsorpcije [Markovski 2014b; Hong 2014]. Ovo se objašnjava visokoj frekvenciji fluktuacije fluida kao posledica naglog pucanja kavitacionih mehura. Asimetrično pucanje mehura, usled heterogenosti sistema, proizvodi mikro mlaz velike brzine koji pospešuje prenos mase kroz stacionarni film koji okružuje adsorbent i kroz pore. Osim formiranja veoma brzog mikro mlaza dolazi i do formiranja udarnog talasa sa visokim pritiskom i akustičnog vrtloga. Upotreba magnetnog mešača povećava kapacitet adsorpcije za 5-15% pa je ovaj način korišćen u adsorpcionim eksperimentima. Pokazalo se da je optimalna vrednost pH za adsorpciju As 6 pa je ova vrednost korišćena za sve ostale adsorpcione eksperimente.

Arsenitna kiselina, konstanti disocijacije pK_a 9,2, 12,1 i 13,4, je uglavnom prisutna u neutralnom obliku na $pH < 9$ (dijagram 4.11). Ispitivanje je pokazalo malu zavisnost procenta uklanjanja od pH, između 87% i 78% za interval pH 3-10. Arsenatna kiselina, konstanti disocijacije pK_a 2,2, 6,9 i 11,5, je prisutna u dva jonska oblika na $4 < pH < 6$, $H_2AsO_4^-$ i $HAsO_4^{2-}$ (dijagram 4.12). Ispitivanje je pokazalo nešto veću zavisnost procenta uklanjanja od pH, između 98% i 85% za interval pH 3-10.

Na pH vrednosti nižoj od pH_{PZC} adsorbenta dolazi do izraženije protonacije funkcionalnih grupa adsorbenta i sledi da je pozitivno naelektrisana površina adsorbenta sposobna da privuče negativno naelektrisane arsenatne jone. Za adsorpciju arsenata je veoma bitno poboljšanje elektrostatičkog privlačenja dok za neutralni oblik arsenita je to od mnogo manjeg značaja. Polarizirajuća struktura arsenične kiseline može biti pogodna za elektrostatičke interakcije nižeg intenziteta uz postojanje odgovarajućih funkcionalnih grupa na adsorbentu.

Na osnovu rezultata studije ispitivanja uticaja pH vrednosti na adsorpciju As može se zaključiti sledeće. Za pH vrednosti koje su niže od vrednosti pH_{PZC} adsorbenta, sposobnost adsorbenta za efikasno uklanjanje As se pripisuje kompleksaciji i elektrostatičkim privlačenjima (jonske, dipolne i interakcije vodoničnih veza). Za pH vrednosti koje su više od vrednosti pH_{PZC} adsorbenta dolazi do povećanja jonizacije (deprotonacije) površinskih grupa adsorbenta i koncentrisanja negativno naelektrisanih jonskih vrsta As što uzrokuje odbijanje negativnih elektrostatičkih naboja na površinskom sloju adsorbenta.

Adsorpcija u realnim uzorcima (tabele 4.3 i 4.4) je urađena sa ciljem ispitivanja konkurentnog uticaja određenih jonskih vrsta u vodi na postupak adsorpcije As na T-Cu. Korišćeni

su sledeći anjoni: sulfati, fluoridi, nitrati, hloridi, dihromati i fosfati i katjoni: mangan, nikl, cink, silicijum, kadmijum i olovo.

Tabela 4.3 Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) sa T-Cu(A i B) u prisustvu drugih anjona.

Adsorbent	pH	As* (%)	Sadržaj drugih jona ($\mu\text{g dm}^{-3}$)**					
			$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
Uzorak vode**	5,4	-	0,3	5,6	14,7	0,1	3,2	10
T-Cu(A)	6,1	As(V) 97	0,1	5,4	13,5	0,1	3,1	8,6
		As(III) 85	IGD***	5,5	14,1	0,1	3,2	8,1
T-Cu(B)	6,1	As(V) 93	IGD	5,4	13,6	0,1	3,2	8,7
		As(III) 81	IGD	5,3	14,0	0,1	3,2	8,3

* Procenat uklanjanja As; ** sadržaj drugih jona uz dodatak $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ As(III) i As(V);

*** IGD – ispod granice detekcije

Tabela 4.4 Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) sa T-Cu(A i B) u prisustvu drugih katjona.

Adsorbent	pH	As* (%)	Sadržaj drugih jona ($\mu\text{g dm}^{-3}$)**					
			Mn	Ni	Zn	Cd	Pb	Si
Uzorak vode**	5,5	-	6,2	2,3	733	3,3	47	2700
T-Cu(A)	6,0	As(V) 96	6,2	2,3	733	3,3	47	2700
		As(III) 82	4,4	1,8	560	2,6	32,6	2480
T-Cu(B)	6,0	As(V) 91	4,1	1,5	590	2,4	28,2	2360
		As(III) 77	4,5	2,2	660	2,7	29,1	2620

* Procenat uklanjanja As; ** sadržaj drugih jona uz dodatak $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ As(III) i As(V)

Sadržaj drugih jona u vodi čak i pri visokim koncentracijama uzrokuje nezatno smanjenje efikasnosti uklanjanja As na T-Cu(A). Samo dvovalentni (sulfati i dihromati) i trovalentni (fosfati) anjoni pokazuju izraženiji negativan uticaj na adsorpciju As (tabela 4.3). Što se tiče uticaja katjona, (tabela 4.4), dolazi do primetne adsorpcije silicijuma, cinka i olova, nešto slabije mangana, kadmijuma i nikla zajedno sa adsorpcijom arsena. Arseniti i arsenati poseduju malu osetljivost na promene jonske jačine. Porast kapaciteta adsorpcije sa porastom jonske jačine rastvora sugerise da je formiranje kompleksa na površini adsorbenta primarni adsorpcioni mehanizam i da elektrostatičke interakcije igraju značajnu ulogu u tom procesu.

Neophodno je, sa ekološkog aspekta, utvrditi i stepen izlučivanja elemenata iz adsorbenta tokom adsorpcije. Kod T-Cu(A) je utvrđeno da tokom i nakon adsorpcije sadržaj izlučenog bakra u vodi je manji od $45 \mu\text{g dm}^{-3}$, što je niže od limita EPA od $1,3 \text{ mg dm}^{-3}$ [Markovski 2014a]. Na osnovu ispitanog uticaja pH na adsorpciju As na T-Cu utvrđeno je da se efikasno uklanjanje As

može izvesti u rasponu pH 4-7, što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima [Wang 2014; Hong 2014]. U ovom interval operativnih vrednosti pH dolazi do poželjnih elektrostatičkih interakcija između površinski aktivnih mesta na adsorbentu i jonskih vrsta As koji dovode do adsorpcije molekulskih i jonskih oblika arsena. Stoga, sa tehno-ekonomskog aspekta, moguće je vršiti adsorpciju As iz vode na prirodnim vrednostima pH bez dodatnog podešavanja što može imati značajan koristan uticaj na kapitalne i operacione troškove implementacije ove tehnologije adsorpcije.

4.1.3 Ravnotežne izoterme adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu

U cilju utvrđivanja odgovarajućeg izotermičkog modela adsorpcije arsena na T-Cu izvršeno je upoređivanje rezultata adsorpcionih eksperimenata sa prethodnim istraživanjima u cilju istraživanja adsorpcionog procesa i dobijanja različitih adsorpcionih parametara [Foo 2010; Veličković 2012; Veličković 2013; Bajić 2013a; Bartczak 2015; Klapiszewski 2015; Bajić 2016]. Radi odabira najboljeg modela adsorpcione izoterme (Freundlich, Langmuir, Sips, Jovanović, Jovanović-Freundlich, Dubinin-Radushkevich i dr.) izvršena je statistička evaluacija i validacija različitih modela korišćenjem funkcija greški.

Nelinearna regresija je korišćena za fitovanja eksperimentalno dobijenih podataka u programu Origin 9.0©, OriginLab Corporation. Analiza greški je izvršena sa ciljem utvrđivanja kvaliteta regresije i njegove validacije. Analiza je urađena korišćenjem Markartove procentualne standardne devijacije (MPSD), hibridne frakcione funkcije greški (HYBRID), srednje relativne greške (ARE), srednje relativne standardne greške (ARS), sume kvadrata greški (ERRSQ/SSE), normalizovane standardne devijacije (NSD), standardne devijacije relativnih greški (S_{RE}), Spirmanovog koeficijenta korelacije (r_s), nelinearnog hi kvadrat testa (χ^2), korena srednje kvadratne greške (RMSE) i koeficijenta determinacije (R^2) [Foo 2010]. Navedene funkcije greški su date u obliku izraza 4.2-4.10,

$$ARS \quad \sqrt{\sum_{i=1}^n [(q_{exp} - q_{cal}) / q_{exp}]^2} / (n-1) \quad (4.2)$$

$$ERRSQ/SSE \quad \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{cal})^2 \quad (4.3)$$

$$\text{MPSD} \quad 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2} \quad (4.4)$$

$$\text{HYBRID} \quad \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2 \quad (4.5)$$

$$\text{ARE} \quad \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i \quad (4.6)$$

$$\text{NSD} \quad 100 \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2} \quad (4.7)$$

$$\text{SRE} \quad \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i - \text{ARE}]_i^2} \quad (4.8)$$

$$r_s \quad 1 - \frac{1}{n(n-1)^2} \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})_i^2 \quad (4.9)$$

$$\chi^2 \quad \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})}{q_{\text{exp}}} \right]_i^2 \quad (4.10)$$

Rezultati funkcija greški za optimalne izoterme za adsorpciju jona As(III) i As(V) na T-Cu(A-C) na 25°C su prikazani u tabelama 4.5 i 4.6.

Tabela 4.5 Funkcije greški za adsorpciju As(III) na T-Cu(A-C) za modele Langmuir (L), Sips (S), Jovanovic-Freundlich (J-F) i Jovanovic (J).

	T-Cu(A)				T-Cu(B)				T-Cu(C)			
	L	S	J-F	J	L	S	J-F	J	L	S	J-F	J
MPSD	59,2	30,0	15,0	15,7	29,2	12,7	36,7	61,6	36,9	26,6	23,3	12,3
HYBRID	120	63,8	6,06	6,19	36,4	27,9	45,8	130	51,0	61,6	23,9	15,0
ARE	37,7	18,2	8,25	7,72	19,7	8,57	21,9	39,7	24,9	16,6	14,7	8,59
ARS	0,541	0,245	0,122	0,128	0,267	0,103	0,300	0,562	0,337	0,217	0,190	0,10
ERRSQ	64,1	80,7	1,86	1,94	16,6	37,2	23,3	42,4	21,5	79,0	14,2	15,2
NSD	54,1	24,5	12,2	12,8	26,7	10,3	30,0	56,2	33,7	21,7	19,0	10,0
SRE	43,4	17,3	8,88	8,36	21,8	8,08	24,1	44,8	27,6	15,6	16,2	9,51
r_s	0,746	0,680	0,993	0,992	0,934	0,852	0,908	0,832	0,915	0,687	0,944	0,940
χ^2	6,0	2,55	0,242	0,247	1,82	1,12	1,83	6,52	2,55	2,46	0,956	0,602

Tabela 4.6 Funkcije greški za adsorpciju As(V) na T-Cu(A-C) za modele Langmuir (L), Sips (S), Jovanovic-Freundlich (J-F) i Jovanovic (J) na 25°C.

	T-Cu(A)				T-Cu(B)				T-Cu(C)			
	L	S	J-F	J	L	S	J-F	J	L	S	J-F	J
MPSD	38,7	17,3	11,3	51,7	55,9	13,8	15,2	68,5	56,0	14,0	15,8	68,7
HYBRID	43,8	47,3	7,08	89,2	141	33,6	51,2	217	141	33,4	52,9	218
ARE	23,9	11,7	6,48	29,1	38,3	9,54	10,0	42,3	38,3	9,60	10,4	42,4
ARS	0,354	0,141	0,0924	0,422	0,510	0,113	0,124	0,559	0,511	0,114	0,129	0,561
ERRSQ	13,9	104	4,08	24,3	143	68,0	117	155	144	63,8	118	155
NSD	35,4	14,1	9,24	42,2	51,0	11,3	12,4	55,9	51,1	11,4	12,9	56,1
SRE	25,1	15,4	6,94	30,4	37,6	12,2	8,69	41,6	37,6	12,2	9,06	41,7
r _s	0,945	0,586	0,984	0,904	0,431	0,730	0,534	0,383	0,430	0,747	0,530	0,383
χ ²	2,19	1,89	0,283	3,57	7,06	1,34	2,05	8,71	7,09	1,34	2,12	8,74

Rezultati linearne i nelinearne regresije eksperimentalnih podataka su dati u tabelama 4.7-4.9 za T-Cu(A-C) respektivno.

Tabela 4.7 Parametri adsorpcionih izoterma za uklanjanje As(III) i As(V) na T-Cu(A).

Izoterma		Linearni metod			Nelinearni metod			
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	
Langmuir- tip 1		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$			$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			
	<i>q_m</i> (mg g ⁻¹)	As(III)	68,65	72,19	71,27	67,83	70,49	69,96
		As(V)	92,92	93,09	93,43	104,6	105,4	106,5
<i>K_L</i> (dm ³ g ⁻¹)	As(III)	1,663	1,727	2,081	2,009	2,178	2,570	
	As(V)	4,580	4,988	5,370	2,422	2,524	2,605	
R ²	As(III)	0,997	0,997	0,998	0,996	0,995	0,995	
	As(V)	0,973	0,972	0,969	0,996	0,995	0,995	
Jovanovic-Freundlich		$\ln(-\ln(1 - \frac{q_e}{q_m})) = n \ln K_{JF} + n \ln C_e$			$q_e = q_m (1 - \exp(-(K_{JF} C_e)^n))$			
	<i>q_m</i> (mg g ⁻¹)	As(III)	60,44	63,36	63,76	60,44	63,36	63,76
		As(V)	96,44	98,82	101,8	96,44	98,82	101,8
<i>K_{JF}</i> (dm ³ g ⁻¹)	As(III)	1,627	0,570	0,503	1,640	1,702	1,919	
	As(V)	1,593	0,707	0,735	1,611	1,597	1,554	
<i>n</i>	As(III)	0,984	1,003	1,013	0,9390	0,8920	0,8710	
	As(V)	0,719	1,400	1,439	0,734	0,716	0,703	
R ²	As(III)	0,997	0,994	0,994	0,997	0,993	0,993	
	As(V)	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999	

Tabela 4.8 Parametri adsorpcijskih izoterma za uklanjanje As(III) i As(V) na T-Cu(B).

Izoterma		Linearni metod			Nelinearni metod			
		25°C	35°C	45°C	250°C	35°C	45°C	
Langmuir- tip 1		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$			$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			
	q_m (mg g ⁻¹)	As(III)	60,15	63,58	62,42	60,06	62,936	62,182
		As(V)	89,41	90,73	90,49	99,38	102,74	102,55
K_L (dm ³ g ⁻¹)		As(III)	1,696	1,749	2,138	2,110	2,262	2,716
		As(V)	4,172	4,445	4,823	2,270	2,246	2,358
R ²		As(III)	0,996	0,996	0,997	0,990	0,991	0,991
		As(V)	0,977	0,972	0,971	0,995	0,993	0,993
Langmuir - Freundlich (Sips)		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m (K_s C_e)^n} + \frac{1}{q_m}$			$q_e = q_m \frac{(K_s C_e)^n}{1 + (K_s C_e)^n}$			
	q_m (mg g ⁻¹)	As(III)	34,54	52,18	84,38	55,48	58,46	58,197
		As(V)	46,24	46,66	47,10	120,75	134,25	135,85
K_s (dm ³ g ⁻¹) ^{1/n}		As(III)	3,291	2,269	1,647	2,613	2,785	3,289
		As(V)	5,092	5,783	6,232	1,315	1,060	1,064
n		As(III)	1,055	1,055	1,055	1,309	1,275	1,264
		As(V)	0,749	0,749	0,749	0,779	0,739	0,728
R ²		As(III)	0,995	0,999	0,998	0,998	0,998	0,995
		As(V)	0,977	0,972	0,971	0,995	0,993	0,993

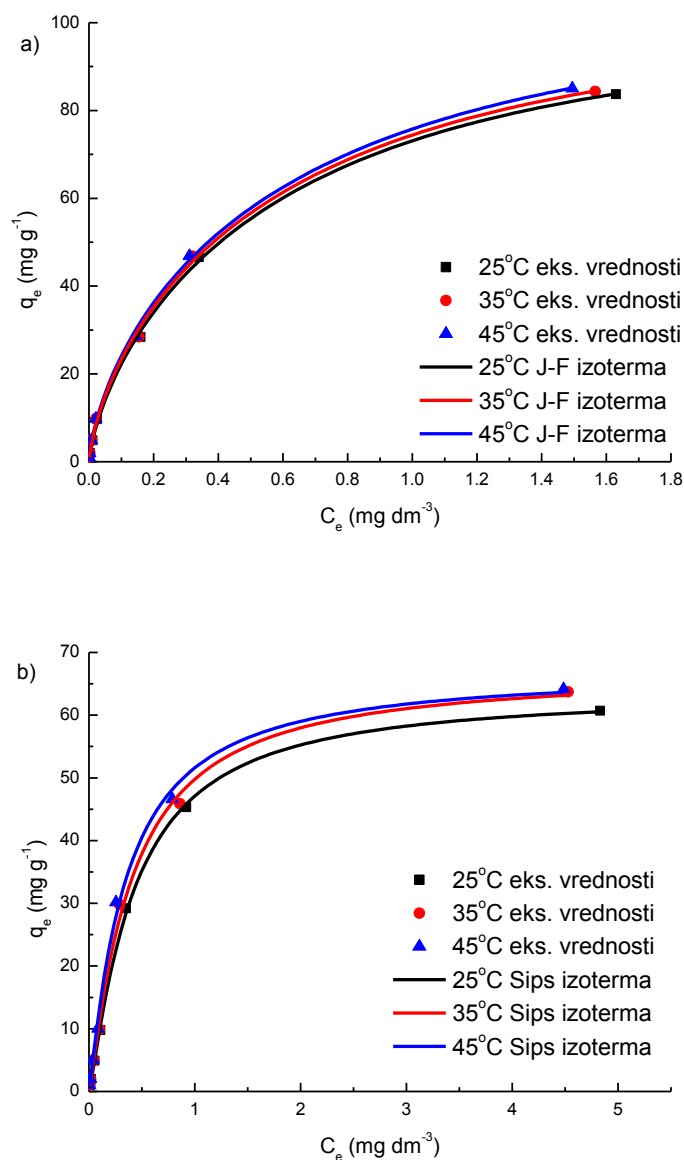
Tabela 4.9 Parametri adsorpcijskih izoterma za uklanjanje As(III) i As(V) na T-Cu(C).

Izoterma		Linearni metod			Nelinearni metod			
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	
Langmuir- tip 1		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$			$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			
	q_m (mg g ⁻¹)	As(III)	54,18	57,96	57,09	55,01	57,76	58,13
		As(V)	82,41	83,33	85,04	88,46	92,13	96,35
K_L (dm ³ g ⁻¹)		As(III)	1,782	1,804	2,189	2,225	2,764	2,355
		As(V)	3,674	4,053	4,533	2,456	2,728	2,885
R ²		As(III)	0,995	0,995	0,996	0,983	0,986	0,986
		As(V)	0,972	0,971	0,970	0,993	0,992	0,991
Jovanovic		$\ln(-\ln(1 - \frac{q_e}{q_m})) = \ln K_J + \ln C_e$			$q_e = q_m (1 - \exp(-K_J C_e))$			
q_m (mg g ⁻¹)			48,96	51,78	51,81	48,96	51,78	51,81
K_J (dm ³ g ⁻¹)	As(III)		1,817	0,526	0,457	1,865	1,980	2,283
R ²			0,997	0,997	0,997	0,997	0,995	0,995

Izoterma	Linearni metod			Nelinearni metod		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir - Freundlich (Sips)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m(K_s C_e)^n} + \frac{1}{q_m}$			$q_e = q_m \frac{(K_s C_e)^n}{1 + (K_s C_e)^n}$		
q_m (mg g ⁻¹)	39,28	40,74	41,65	104,98	116,39	124,13
K_s (dm ³ g ⁻¹) ^{1/n}	5,523	5,918	6,744	1,482	1,201	1,114
n	0,845	0,845	0,845	0,840	0,771	0,764
R ²	0,991	0,993	0,994	0,993	0,993	0,995

Utvrđeno je da su najbolji modeli adsorpcijskih izoterma za adsorpciju As(III) na T-Cu(A) Jovanovic-Freundlich, na T-Cu(B) Sips i na T-Cu(C) Jovanovic, dok je za adsorpciju As(V) na T-Cu(A) Jovanovic-Freundlich, na T-Cu(B) Sips i na T-Cu(C) Sips. To se može uočiti i iz visokih vrednosti koeficijenta determinacije R². Rezultati modelovanja parametara adsorpcije upotrebom Langmuir modela pokazuju visok izračunat kapacitet adsorpcije na T-Cu(A): 67,83 mg g⁻¹ za As(III) i 104,62 mg g⁻¹ za As(V) (tabela 4.7), i opadajući trend kapaciteta adsorpcije sa povećanjem granulacije adsorbenta (tabele 4.8 i 4.9). Dobar adsorpcijski kapacitet T-Cu u odnosu na čist bigar (4,65 mg g⁻¹ za As(III) i 6,84 mg g⁻¹ za As(V)) se može objasniti i pozitivnim zeta potencijalom nanočestica CuO od 31 mV na pH 7 [Colella 2000; Saleh 2011] i T-Cu od 16,5±0,6 mV na pH 6 (tabela 4.2).

Dijagrami regresije eksperimentalnih podataka adsorpcije modelom Jovanovic-Freundlich za As(III) i modela Sips za As(V) na T-Cu(A) na različitim temperaturama su dati na dijagramima 4.14 a-b.



Slika 4.14 Izoterme za adsorpciju As(V) a) i As(III) b) na T-Cu(A).

Zahvaljujući dobrim teksturnim osobinama, npr. velikoj specifičnoj površini, velikom odnosu specifične površine i zapremine pora i dr., adsorbent T-Cu(A) poseduje veliki broj adsorpcionih mesta na površini i dobru mrežu pora što omogućava manju otpornost difuzionom prenosu mase As u toku procesa adsorpcije. Poređenje T-Cu(A) sa drugim adsorbentima na koje su nanete nanočestice bakra je dato u tabeli 4.10.

Tabela 4.10 Adsorpcioni kapaciteti drugih adsorbenata sa nanočesticama bakra.

Adsorbent	Kapacitet (mg g ⁻¹)	S _p (m ² g ⁻¹)	C _i (mg dm ⁻³)	Vrsta jona As	q _e (mg g ⁻¹)	Referenca
Nanočestice bakar(II) oksida	1,086	52,11	0,1	As(III)	0,101	[Goswami 2012]
			0,2		0,203	
			0,5		0,513	
			1,0		1,01	
Kompozit, nano Al na Mn Cu ferit	0,053	-	0,02-0,2	As(III)	0,0288	[Malana 2011]
Bakar oksid na Al	2,16 2,02	189,25	1,0	As(III)	0,191	[Pillewan 2011]
				As(V)	0,556	
Cu-2,5 na Fe ₃ O ₄	32,66 43,02	93,94	1-45 1-85	As(III)	Okolo 23*	[Wang 2015]
				As(V)	Okolo 41**	
T-Cu(A)	67,83 104,6	65,47	0,1-10	As(III)	0,997***	Ova studija
				As(V)	1,081***	

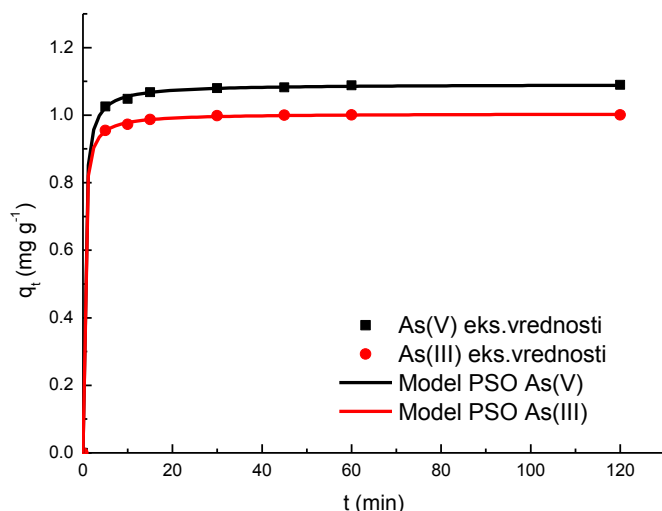
* Za C_i = 10 mg dm⁻³; ** Za C_i = 20 mg dm⁻³; *** Za C_i = 0,1 mg dm⁻³;

Kompozitni adsorbent nano aluminijum na mangan bakar feritu ima dosta veću specifičnu površinu od T-Cu(A), ali dosta slabije izražen afinitet prema arsenitnim jonima. I drugi adsorbenti imaju lošije parametre adsorpcije od T-Cu(A) adsorbenta i korišćeni su u studijama adsorpcije adsorbata koncentracije do 1 mg dm⁻³. Izuzetak čini adsorbent Cu-2,5 na Fe₃O₄ koji je korišćen za vrlo visoke koncentracije adsorbata i postigao relativno visoku vrednost ravnotežnog kapaciteta adsorpcije, ali za velike početne koncentracije adsorbata. Ravnotežni kapacitet adsorpcije, q_e, dobijen iz kinetičkih eksperimenata je deset i više puta veći za T-Cu(A) nego kod ostalih adsorbenata.

4.1.4 Kinetika adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu

Brzina adsorpcije i vreme dostizanja termodinamičke ravnoteže su određeni u kinetičkoj studiji. Ovo istraživanje je omogućilo i dublje sagledavanje mehanizma adsorpcije i koraka koji određuju brzinu adsorpcije. U cilju određivanja odgovarajućeg kinetičkog modela adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu istraživana je mogućnost primene sledećih kinetičkih modela adsorpcije: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, model drugog reda, model Roginsky-Zeldovich-Elovich i difuzioni modeli (homogeni čvrsti difuzioni model, Weber-Morris model, Dunwald-Wagner model i dvostruki eksponencijalni model) [Qiu 2009; Al-Othman 2012; Veličković 2012; Veličković 2013; Bajić 2013a; Ciesielczyk 2013; Wysokowski 2014; Sahiner 2015; Ciesielczyk 2015; Bajić 2016]. Kinetika adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu prema

modelu pseudo-drugog reda pri početnoj koncentraciji adsorbata od $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ je prikazana na slici 4.15.



Slika 4.15 Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A).

Adsorpcija As na T-Cu(A) u zavisnosti od vremena je pokazala brzu adsorpciju: 94% od ravnotežnog kapaciteta adsorpcije je uklonjeno As(III) i 96% As(V) u vremenu od 30 minuta. Kinetički parametri su određeni na osnovu nelinearne metode najmanjih kvadrata upotrebom programa Origin 9.0©, OriginLab Corporation, i utvrđeno je da je najbolji model pseudo-drugog reda. Izračunati kinetički parametri adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu su dati u tabeli 4.11.

Tabela 4.11 Izračunati kinetički parametri i energija aktivacije adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu po modelu pseudo-drugog reda ($C_i = 0,10 \text{ mg dm}^{-3}$) na 25°C .

	T-Cu	q_e (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	E_a (kJ mol^{-1})	R^2
As(III)	A	74,71	$0,5086 \pm 0,0212$	16,4	0,99999
	B	73,86	$0,3632 \pm 0,0178$	17,1	0,99999
	C	73,04	$0,3044 \pm 0,0137$	17,3	0,99999
As(V)	A	80,99	$0,7017 \pm 0,0347$	17,1	0,99999
	B	80,91	$0,6821 \pm 0,0295$	18,2	0,99999
	C	80,91	$0,5688 \pm 0,0272$	19,1	0,99999

Energija aktivacije je određena na sledeći način. Izračunata je konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda na tri temperature i prema izrazu 2.16 iz nagiba prave zavisnosti $\ln K_2$ od T^{-1} se određuje energija aktivacije. Na osnovu njene vrednosti se mogu odrediti svi termodinamički parametri adsorpcije [Arrhenius 1889; Foo 2010] za početnu koncentraciju adsorbata $C_i = 0,10 \text{ mg dm}^{-3}$ (tabela 4.12).

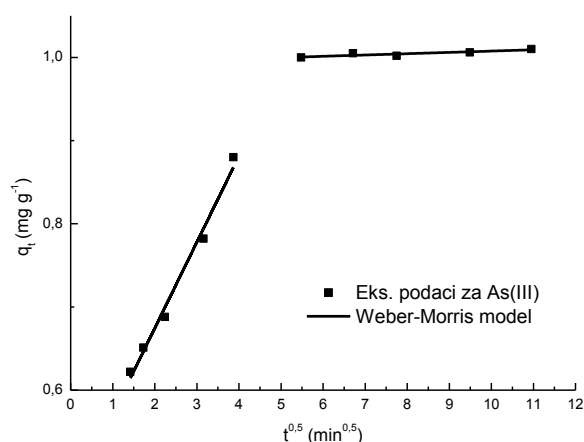
Tabela 4.12 Izračunati termodinamički podaci iz energije aktivacije adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu.

	T-Cu	Temp. (°C)	$\Delta H_{25}^\#$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta G_{25}^\#$ (kJ mol ⁻¹)	$T\Delta S_{25}^\#$ (kJ mol ⁻¹)
As(III)	A	25	13,92	-19,80	33,72
		35			
		45			
	B	25	14,62	-25,25	39,88
		35			
		45			
	C	25	14,82	-26,67	41,49
		35			
		45			
As(V)	A	25	14,62	-26,88	41,51
		35			
		45			
	B	25	15,72	-37,28	53,01
		35			
		45			
	C	25	16,62	-45,94	62,56
		35			
		45			

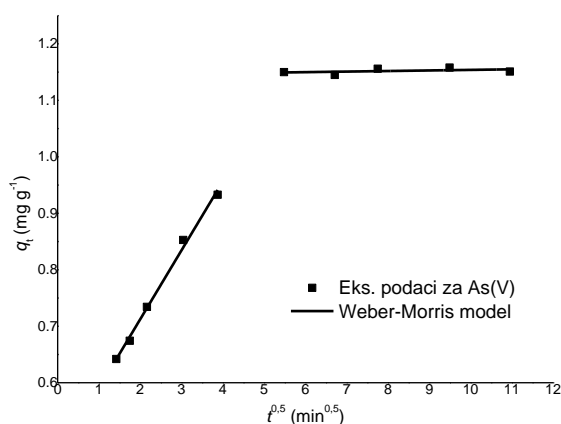
Izračunate vrednosti energije aktivacije ukazuju da je intrapartikularna difuzija korak koji određuje brzinu adsorpcije jer se njene vrednosti nalaze između 8 i 22 kJ mol⁻¹, što je tipično za procese kontrolisane difuzijom [Roth 2008]. Granulacija adsorbenta u maloj meri utiče na energiju aktivacije i promenu entalpije, a više na promene slobodne energije i entropije. Razmatranje kinetike adsorpcionih procesa neizostavno zahteva određivanje koraka reakcije koji utiče na njegovu brzinu, što se ne može dobiti iz modela pseudo-drugog reda. Taj model daje samo opštu sliku zavisnosti adsorpcije od vremena trajanja procesa. Stoga, da bi došli do zaključka koji korak utiče na brzinu procesa, analiziraće se intrapartikularni difuzioni modeli [Colella 2000; Roth 2008; Naushad 2013; Naushad 2015] proces adsorpcije se generalno odvija kroz seriju odvojenih

konsekutivnih koraka: eksterni prenos mase (difuzija kroz tečnost), difuzija preko graničnog sloja koji okružuje česticu (film difuzija), difuzioni transport kroz internu strukturu adsorbenta (intrapartikularna difuzija) i adsorpcija na površini čvrste faze. Generalno, prenos mase može biti kontrolisan sa nekoliko koraka u različitim nivoima procesa adsorpcije. Najčešće su prva dva navedena koraka brzi procesi, dok su druga dva kontrolišući faktori ukupnog procesa.

Od ispitivanih difuzionih kinetičkih modela, najboljim se pokazao Weber-Morris ili tzv. parabolični model. Dijagrami urađeni prema ovom modelu, prikazani na slikama 4.16 i 4.17, daju dve linearne zavisnosti. Brzi prvi korak i sporo dostizanje ravnoteže u drugom koraku.



Slika 4.16 Kinetički model Weber-Morris za adsorpciju As(III) na T-Cu(A).



Slika 4.17 Kinetički model Weber-Morris za adsorpciju As(V) na T-Cu(A).

Korelacione linije ne prolaze kroz koordinatni početak ukazujući na to da drugi procesi, npr. film difuzija, doprinose ukupnom otporu prenosa mase u određenom vremenskom periodu. Visok nagib prvo dela korelacione linije ukazuje na brz proces eksternog prenosa mase iz rastvora na najdostupnija površinska adsorpciona mesta (na eksternu površinu adsorbenta i deo makroporozne površine). Molekuli se iz rastvorene faze transportuju preko aksijalne konvekcije i braunovom difuzijom na površinu čestice adsorbenta. Unutar čestice, molekuli difunduju preko procesa površinske difuzije, difuzije u porama ili na oba načina, dok se istovremeno odvijaju spori procesi adsorpcije i desorpcije sa adsorpcionih mesta. Drugi deo Weber-Morris korelacije opisuje procese adsorpcije koji mnogo zavise od poroznosti adsorbenta (geometrije pora i gustinu mreže pora) [Shahmiri 2013; Ciesielczyk 2013; Ciesielczyk 2015]. Joni difunduju kroz rastvor i sisteme pora do dostupnih unutrašnjih površinskih aktivnih mesta usled razlike u gradijentu koncentracije. Otpornost usled intrapartikularne difuzije usporava transport adsorbata, tj. transport se vrši u pravcu promenljivog i vremenski zavisnog gradijenta koncentracije sve do zasićenja svih dostupnih površinskih mesta. Na osnovu datih rezultata se može zaključiti da su difuzni procesi u funkciji veličine čestica i teksturnih osobina adsorbenta. Smanjenje brzine adsorpcije u prvom koraku (k_{id1} u tabeli 4.13) se objašnjava smanjenjem specifične površine adsorbenta sa 65,47 m² g⁻¹ za T-Cu(A) do 46,89 m² g⁻¹ za T-Cu(C). Razlike u vrednosti zapremina i sličnost u prečniku pora su dodatni faktori koji utiču na proces adsorpcije u drugom sporijem koraku. Tako da se on razlikuje u nagibu od prethodnog, što je prikazano u tabeli 4.13.

Tabela 4.13 Izračunati kinetički parametri adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu po modelu Weber-Morris.

Adsorbat	T-Cu	k_{id1} (g mol ⁻¹ min ^{-0,5})	R ²	k_{id2} (g mol ⁻¹ min ^{-0,5})	R ²
As(III)	A	0,01954	0,99999	0,000500	0,96782
	B	0,02421	0,99230	0,000276	0,91465
	C	0,02218	0,99980	0,000493	0,85444
As(V)	A	0,02588	0,99824	0,000261	0,97381
	B	0,02883	0,99810	0,000258	0,99839
	C	0,03143	0,99811	0,000162	0,99764

Evaluacija doprinosa eksternog prenosa mase i difuzije u mreži pora je izvršena nakon analize kinetičkih parametara korišćenjem modela prenosa mase sa jednom otpornošću. Intenzivno mešanje rastvora u kontaktu sa površinom adsorbenta može dovesti do potiskivanja graničnog

sloja i stoga većoj brzini adsorpcije [Jafari 2015]. To dovodi do povećanja efikasnosti procesa prenosa mase. Sa ovog aspekta, više je istraživana uticaj brzine mešanja na prenos mase i prečnik čestice na kinetiku adsorpcije. Kinetičko modelovanje adsorpcije jednovalentnih jona na organski zeolit [Schmid 2006] se zasniva na određenim pretpostavkama i može se najbolje opisati sledećim izrazom,

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = k_{fa}t. \quad (4.11)$$

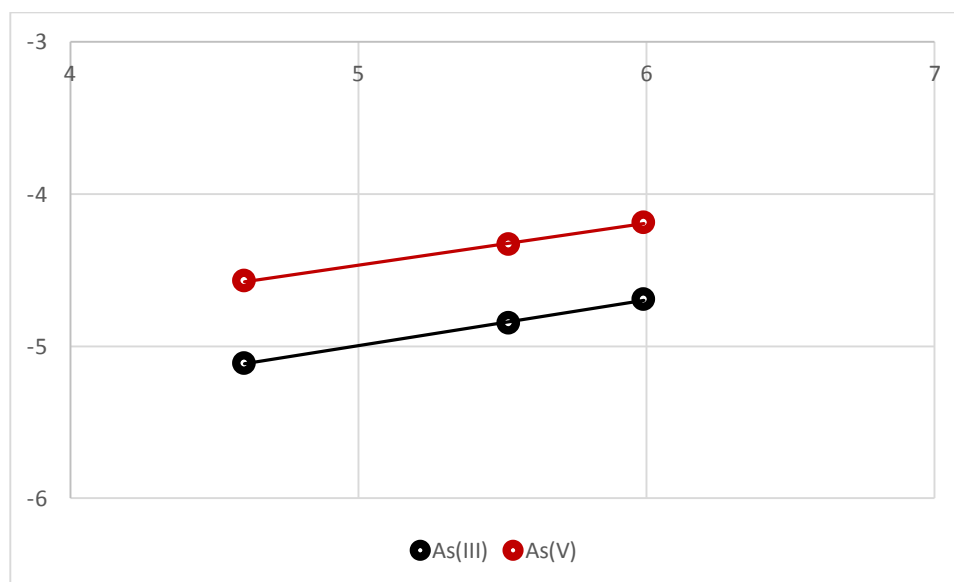
Gde su q_t (mmol g⁻¹) i q_e (mmol g⁻¹) adsorbovane količine u vremenu t (min) i u ravnoteži, dok je k_{fa} (min⁻¹) zapreminski koeficijent eksternog prenosa mase. N je brzina mešanja (o min⁻¹). Statistički prihvatljiv model je dobijen ekstrapolacijom određenog broja kinetičkih podataka adsorpcije As na T-Cu(A).

Odnos između koeficijenta eksternog prenosa mase i brzine mešanja je prikazan u sledećim izrazima,

$$\text{za As(III): } k_f = 0,00147 N^{0,30}. \quad (R^2 = 0,9987) \quad (4.12)$$

$$\text{za As(V): } k_f = 0,00286 N^{0,28}. \quad (R^2 = 0,9985) \quad (4.13)$$

Ovi izrazi se mogu koristiti za predikciju koeficijenta za procese adsorpcije na istraživanom adsorbentu u datim intervalima brzina mešanja. Linearna korelacija $\ln k_f$ od $\ln N$ je data na slici 4.18.



Slika 4.18 Zavisnost $\ln k_f$ od $\ln N$ za adsorpciju As na T-Cu(A).

Na osnovu ove metodologije su izračunati parametri koji su dati u tabelama 4.14 i 4.15. Mali uticaj brzine mešanja na vrednosti k_{fa} ukazuje na postojanje zanemarljive otpornosti okružujućeg fluidnog filma.

Tabela 4.14 Izračunati koeficijenti prenosa mase k_{fa} , D_{eff} i B za adsorpciju As(III) na T-Cu(A-C)

N (o min ⁻¹)	d_p (mm)	k_{fa} (min ⁻¹)	Re	Sh	k_f (m min ⁻¹)	$D_{eff} \times 10^{11}$ (m ² min ⁻¹)	B
100	≤ 0,020	0,0142	0,199	4,190	0,00601	2,870	0,0567
250		0,0134	0,498	5,463	0,00784	2,246	0,0532
400		0,0121	0,797	6,380	0,00916	1,872	0,0502
100	0,020 – 0,250	0,0147	1,494	5,046	0,00752	22,36	0,0588
250		0,0136	3,735	6,817	0,01016	18,44	0,0564
400	0,250 – 1,50	0,0125	5,976	8,093	0,01206	15,31	0,0542
100		0,0244	6,225	5,286	0,01307	154,5	0,0976
250		0,0224	15,563	7,196	0,01779	129,0	0,0911
400		0,0208	24,900	8,572	0,02119	111,8	0,0836

Tabela 4.15 Izračunati koeficijenti prenosa mase k_{fa} , D_{eff} i B za adsorpciju As(V) na T-Cu(A-C)

N (o min ⁻¹)	d_p (mm)	k_{fa} (min ⁻¹)	Re	Sh	k_f (m min ⁻¹)	$D_{eff} \times 10^{11}$ (m ² min ⁻¹)	B
100	≤ 0,020	0,0270	0,199	3,770	0,01032	5,475	0,1081
250		0,0265	0,498	4,798	0,01314	4,332	0,0855
400		0,0226	0,797	5,540	0,01516	3,740	0,0738
100	0,020 – 0,250	0,0205	1,494	4,729	0,00984	31,20	0,0821
250		0,0189	3,735	6,316	0,01313	27,61	0,0727
400	0,250 – 1,50	0,0161	5,976	7,459	0,01551	24,14	0,0635
100		0,0202	6,225	5,497	0,01125	127,9	0,0808
250		0,0178	15,563	7,530	0,01541	104,2	0,0658
400		0,0158	24,900	8,995	0,01841	95,36	0,0602

Povećanjem brzine mešanja sa 100 na 400 o min⁻¹, k_f vrednost za T-Cu(A) se povećava sa 6,01 na 9,16×10⁻³ m min⁻¹ za As(III) i sa 1,03 na 1,51×10⁻² m min⁻¹ za As(V). Mali porast k_f ukazuje na to da otpornost prema difuziji ne zavisi značajno od brzine mešanja. Vrednost k_f je obrnuto proporcionalna debljini filma.

Koeficijenti transfera mase k_f su dobijeni iz proračuna zasnovanog na Šervudovom, Šmitovom i Rejnoldsovom broju (izrazi 2.21-2.23).

Model difuzije unutar pora je razvio Boyd [Boyd 1947] za slučaj linearne izoterme, ali je kasnije Reichenberg [Reichenberg 1953] dobio sledeći izraz nakon Furijerove transformacije i integracije originalnog izraza,

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln\frac{6}{\pi^2} - \frac{4D_{\text{eff}}\pi^2}{d_p^2}t. \text{ za } \frac{q_t}{q_e} > 0,85 \quad (4.14)$$

Gde je D_{eff} ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$) je efikasni difuzioni koeficijent d_p (m) je prečnik čestice, prema pretpostavci sferne. Usvojene su sledeće promenljive: $q_t/q_e = F$ frakciono dostizanje ravnoteže i $B = (4D_{\text{eff}}\pi^2)/(d_p^2)$. Utvrđeno je analizom eksperimentalnih podataka za adsorpciju As na T-Cu(A-C) da se već posle 5 minuta zadovoljava uslov korišćenja izraza 4.14.

Otpornost graničnog filma adsorpciji nije bila značajna tokom celog vremena adsorpcije. Desni deo izraza 4.14 daje linearnu zavisnost od t , gde je parametar B nagib prave. Zavisnost parametra B i brzine mešanja je mala, a sa druge strane B opada sa porastom početne koncentracije adsorbata usled difuzije oslobođenih katjona sa površine adsorbenta u suprotnom smeru [Reichenberg 1953]. Vrednost B je veća od k_{fa} (tabele 4.14 i 4.15) što ukazuje na to da je doprinos film difuzije na početku procesa mala, za vreme manje od 10 minuta, a da je kasnije difuzija unutar pora proces koji određuje brzinu adsorpcije. Izračunate vrednosti D_{eff} su u rasponu od $5,475$ do $3,740 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{min}^{-1}$ za T-Cu(A) i skoro 6 puta veće kod T-Cu(B) i 24 puta veće kod T-Cu(C). Još veće vrednosti su dobijene za As(III). Povećanje efikasne difuzivnosti sa povećanjem veličine čestica je objašnjeno u literaturi [Hong 2014] i objašnjava se različitom distribucijom makropora i mezopora u česticama različitih veličina.

Poboljšana difuzija As na T-Cu(A) je verovatno prouzrokovana većom specifičnom površinom i prečnikom mezopora [Naushad 2015] što zajedno sa povoljnom adsorpcijom As na adsorbent sa česticama bakra daje preduslove efikasne adsorpcije. Druge povoljnosti upotrebe ovog adsorbenta leže u postojanju velikog broja mesta adsorpcije u eksternom delu površine adsorbenta i zapremine i prečnika mreže pora koje smanjuju otpornost prenosu mase.

Pokazano je da je zavisnost procesa adsorpcije od vremena na T-Cu česticama višestruke prirode jer na nju utiču u prvom delu difuzija preko graničnog sloja, a u drugom delu intrapartikularna difuzija koja odgovara prenosu mase u mezo i makroporama.

4.1.5 Termodinamika adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu

Termodinamički parametri adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu su izračunati na osnovu Van't Hoff-ovih jednačina i prikazani su u tabeli 4.16.

Tabela 4.16 Promene Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije za adsorpcije jona As(III) i As(V) na T-Cu.

Adsorbat	T-Cu	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)			ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
		25°C	35°C	45°C		
As(III)	A	-38,87±0,98	-41,10±1,24	-42,33±1,45	11,98±0,65	174,0±6,3
	B	-38,38±1,14	-39,79±1,18	-41,59±1,58	8,49±0,21	159,7±5,8
	C	-38,43±1,04	-39,82±1,14	-41,66±1,37	8,76±0,28	160,8±6,1
As(V)	A	-40,18±1,22	-41,87±1,35	-43,33±1,28	5,91±0,15	157,3±6,4
	B	-40,81±1,24	-42,42±1,44	-44,01±1,61	6,15±0,19	160,2±5,3
	C	-40,57±1,31	-42,12±1,34	-43,72±1,47	5,63±0,18	157,6±4,0

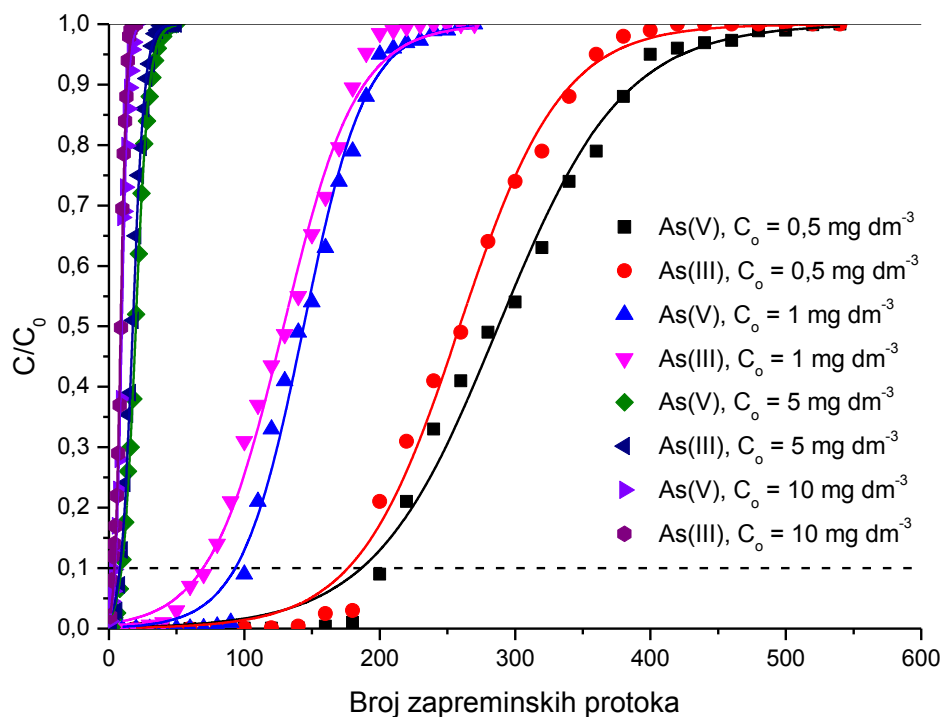
Negativne vrednosti promene standardne slobodne energije ukazuju na veću izvodljivost adsorpcije na višim temperaturama, dok pozitivne promene standardne entropije na svim temperaturama ukazuju na veći nered sistema u trenutku ravnoteže, da je proces adsorpcije spontan i da je proces na čije odvijanje utiče entropija. Termodinamički parametri slabo zavisi od granulacije adsorbenta. Visoke negativne vrednosti slobodne energije ukazuju na bidentatnu binuklearnu kompleksaciju kao dominantnu u procesu vezivanja adsorbata na adsorbent. Na višim temperaturama dolazi do raskidanja oksianjonske hidratacione ljuske arsena i transporta oksianjona do adsorpcionih mesta uz oslobađanje molekula vode čime se povećava entropija sistema [Sarkar 2007; Veličković 2012]. Svi osnovni procesi prenosa mase u toku uspostavljanje ravnoteže adsorpcije, sa energetskog stanovišta doprinose pozitivnoj promeni entalpije.

4.1.6 Protočna adsorpcija As(III) i As(V) na T-Cu

Eksperimenti protočne adsorpcije As(III) i As(V) na T-Cu su urađeni sa ciljem procene mogućeg korišćenja adsorbenta za uklanjanje arsena na industrijskom nivou. Staklena cev (kolona), $0,8 \times 12$ cm ($d \times H$), sa sinterovanim filterom i PTFE ventilom je ispunjena sa 5 g adsorbenta T-Cu(A-C). Pre adsorpcionih eksperimenata se u sistem dodaje dejonizovana voda radi ispiranja nečistoća. Nakon toga je sistem vakuumiran radi uklanjanja zarobljenih mehurića vazduha. Izvršeno je podešavanje varijabli, brzine protoka Q , zapremine prazne kolone EBV , pH i mase adsorbenta m , sa ciljem dobijanja optimalnog kontaktnog vremena prazne kolone (Empty Bed Contact Time, $EBCT$). $EBCT$ predstavlja trajanje kontakata između adsorbenta i vode kao efluenta, odnosno vreme potrebno da voda prođe kroz kolonu. Povećanjem $EBCT$ dolazi do povećanja vremena potrebnog za uklanjanje adsorbata i do povećanja uklonjenog adsorbata. Dobija se iz odnosa ukupne zapremine adsorbenta i brzine volumetrijskog protoka i izražava u minutima. Brzina protoka je varirana, $Q = 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0$ i $2,5$ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, s ciljem dobijanja optimalne vrednosti $EBCT$. Zapremina prazne kolone EBV iznosi $5,0$ cm^3 , svi eksperimenti su rađeni na temperaturi od 25°C . Efluent je kroz kolonu pumpan peristaltičkom pumpom (Ismatec).

Određivanje kapaciteta adsorpcije T-Cu(A-C) u koloni je urađeno na osnovu metodologije određivanja tačke proboja. Standardni rastvori As su pripremljeni prema već objašnjenjnoj proceduri. Rastvor As u vodi određenih koncentracija i pH vrednosti 6 su propuštani kroz kolonu napunjenu adsorbentom uz kontrolisanu brzinu protoka. Efluent iz kolone je prikupljan i analiziran na ICP-MS.

Bez obzira na veliki adsorpcioni kapacitet T-Cu u šaržnom sistemu, za istraživanje adsorpcionih performansi u protočnom sistemu je neophodno uraditi dodatnu optimizaciju uzimajući u obzir brzinu protoka, ulaznu koncentraciju adsorbata, veličinu čestica i masu adsorbenta, prečnik i visinu kolone i dr. Utvrđeno je da je optimalna brzina protoka $0,75$ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ za T-Cu(A), $1,5$ ml min^{-1} za T-Cu(B) i $2,0$ ml min^{-1} za T-Cu(C). Daljim izvođenjem eksperimenta, ulazna koncentracija je varirana na četiri vrednosti $0,5, 1, 5$ i 10 mg dm^{-3} . Na primeru dinamičkog protočnog eksperimenta prikazanog na dijagramu 4.19 je izračunat adsorpcioni kapacitet T-Cu(A). U obzir su uzete početne koncentracije od 1 i 5 mg dm^{-3} , brzina protoka $0,75$ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ i $EBCT$ $6,7$ min.



Slika 4.19 Krive proboja za As na T-Cu(A).

Ponašanje rastvora adsorbata u dinamičkim uslovima je teško opisati jer se ne odvija u stacionarnim uslovima. Zbog poteškoća pronalaženja pravog modela, ispitano je četiri različitih modela protočne adsorpcije. Maksimalni adsorpcioni kapacitet $q_{\text{exp}}(\text{mg g}^{-1})$ adsorpcije As na T-Cu(A), za date parametre se može izračunati iz eksperimentalnih podataka, odnosno površine ispod krive proboja [Foo 2010; Bartczak 2015]. To se može postići višeparametarskim nelinearnim modelovanjem krive proboja pomoću nekog od modela. Najčešće korišćeni modeli su Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas i Clark, a rezultati su dati u tabelama 4.17-4.19 za $EBCT = 6,7$ min, $Q = 0,75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i pH 6.

Tabela 4.17 Parametri modela Bohart-Adams za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A).

	C_0 mg dm ⁻³	k_{BA} , dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹	N_0 mg dm ⁻³	R^2
As(V)	0,5	0,03822	3,88	0,997
As(III)		0,03250	3,61	0,998
As(V)	1	0,04348	3,52	0,994
As(III)		0,03695	3,17	0,995
As(V)	5	0,04401	2,42	0,999
As(III)		0,03833	2,15	0,998
As(V)	10	0,04721	2,33	0,990
As(III)		0,04489	2,11	0,994

Tabela 4.18 Parametri modela Yoon-Nelson za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A).

	C_0 mg dm ⁻³	k_{YN} min ⁻¹	θ min	R^2
As(V)	0,5	0,022	287,6	0,996
As(III)		0,027	259,0	0,997
As(V)	1	0,043	143,8	0,994
As(III)		0,037	129,0	0,995
As(V)	5	0,21	19,79	0,999
As(III)		0,23	17,59	0,998
As(V)	10	0,44	9,537	0,990
As(III)		0,48	8,648	0,994

Tabela 4.19 Parametri modela Thomas i Clark za adsorpciju As(III) i As(V) na T-Cu(A).

	C_0 mg dm ⁻³	k_{Th}	$q_0 \times 10^3$	R^2	R^2		
					Thomas		Clarke
As(V)	0,5	41,85	4,92	0,997	984	0,055	0,993
As(III)		42,18	4,55	0,995	722	0,092	0,998
As(V)	1	43,48	4,31	0,994	885	0,137	0,994
As(III)		44,29	3,89	0,996	585	0,131	0,996
As(V)	5	44,01	2,97	0,999	321	0,662	0,998
As(III)		46,33	2,64	0,998	269	0,825	0,996
As(V)	10	44,22	2,86	0,990	102	1,39	0,989
As(III)		47,89	2,59	0,994	256	1,70	0,996

Povećanje brzine protoka dovodi do smanjenja vremena proboja i kapaciteta adsorpcije. Pri većem protoku dolazi do povećanja eksternog prenosa mase i bržeg zasićenja adsorpcionih mesta pre dostizanja ravnoteže. Nedovoljno zadržavanje rastvora adsorbata u koloni, brzi transport mase u smeru ose kolone i sporiji difuzioni procesi u porama negativno utiču na dostizanje ravnoteže i stoga ne dolazi do zasićenja kolone. Niži adsorpcioni kapacitet nastupa kao posledica toga. Smanjenje brzine protoka ima suprotan efekat na adsorpcioni kapacitet i dovodi do značajnog povećanja *EBCT* (> 7 min). Uobičajena vrednosti *EBCT* u praksi je između 10 i 15 minuta. Na osnovu ove činjenice i korišćenja T-Cu(C) kao najprihvatljivijeg adsorbenta za praktičnu aplikaciju, korišćenjem kolone dimenzija $0,8 \times 22$ cm, protoka od $0,75 \text{ cm}^3 \text{ min}$ (*EBCT* ≈ 13 min) daje adsorpcioni kapacitet od $39,26 \text{ mg g}^{-1}$ za As(III) i $69,98 \text{ mg g}^{-1}$ za As(V), prema Yoon-Nelson modelu. Ovaj rezultat ne opravdava povećanje *EBCT* zarad malog povećanja kapaciteta adsorpcije. Rezultati iz ove studije pokazuju da kraće *EBCT* vreme pogoduje smanjenju kapitalnih troškova, ali i povećanju frekvencije regeneracije adsorbenta.

4.1.7 Studija desorpcije As(III) i As(V)

Studija desorpcije i ponovnog korišćenja adsorbenta je urađena sa promenljivim procesnim parametrima (koncentracija i vrsta regeneratora i vreme regeneracije adsorbenta) sa ciljem obezbeđivanja dugoročnog korišćenja adsorbenta. Adsorbent visokih performansi pogodan za praktičnu upotrebu se obezbeđuje smanjivanjem troškova pripreme materijala, razvojem adsorbenta velikog kapaciteta adsorpcije, mogućnošću dugoročne upotrebe i uspešnom tehnologijom regeneracije. Efikasnost regeneracije, tj. broj ciklusa ponovne upotrebe adsorbenta, umnogome doprinosi ceni koštanja procesa adsorpcije. Razvijanje efikasnog postupka regeneracije pomaže u sprečavanju stvaranja otpadnog i po okolinu opasnog potrošenog adsorbenta. Ovo treba imati na umu u tehno-ekonomskoj analizi primene novog adsorbenta pre njegove eventualne praktične primene. Ispitivanje procesa desorpcije jona arsenita i arsenata je rađena šaržnim postupkom korišćenjem različitih regeneranata kao npr. NaOH, NaCl, organskih soli (formata, oksalata i citrata) pri njihovim različitim koncentracijama od 0,1, 0,2, 0,5, 0,75 i 1 mol dm^{-3} za 30, 60 i 90 min na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati su pokazali da je adsorpcija arsena na zidovima staklenog laboratorijskog posuđa i filterima zanemarljiva. NaOH se koristi jer se očekuje da će povećana koncentracija OH^- jona konkurisati adsorbovanim arsenitnim i arsenatnim jonima na

površini adsorbenta. Rezultati desorpcije su dati u tabeli 4.20. Desorpciona efikasnost predstavlja procentualni odnos desorbovane i adsorbovane količine adsorbata.

Tabela 4.20 Rezultati studije desorpcije As(III) i As(V).

Agens	C_{agens} (mol dm ⁻³)	Desorbovani	As*	Desorbovani	Desorbovani
		As(V)	desorbovani	As(V)	As(V)
		(%)	(%)	(%)	(%)
		T-Cu(A)	T-Cu(A)	T-Cu(B)	T-Cu(C)
NaOH	0,2	65	69	67	71
	0,5	78	83	79	84
	0,2/0,2	76	80	79	81
NaOH/NaCl	0,5/0,2	86	92	90	91
	0,5/0,5	89	93	92	91

* 50/50 (1 mg dm⁻³) As(V)/As(III)

Kao najefikasniji desorpcioni sistem za T-Cu(A-C) se pokazala smeša NaOH/NaCl (0,5/0,5). Desorpcija je pojačana na većim vrednostima pH jer dolazi do deprotonovanja arsenatnih jona i njihove zamene sa hidroksilnim jonima. Iako se mala količina arsenata nepovratno veže za adsorbent u prvom ciklusu se desorbuje 89%. Na osnovu rezultata desorpcije smeše arsena može se uočiti da je As(V) čvršće vezan za površinu T-Cu(A).

Nakon procesa desorpcije prikupljeni regeneratori sadrži relativno visoke količine arsena i zahteva upotrebu jednostavnog i kratkog postupka transformacije eluenta u bezbedan materijal pogodan za deponovanje. Jedna od najefikasnijih tehnologija podrazumeva upotrebu 5% rastvora gvožđe(III) hlorida sa pH vrednošću podešenu na 7 pomoću 15% HCl. Nakon 12-časovnog odležavanja dolazi do formiranja teškog braon taloga koji se lako filtrira sa krupnijim (na vrhu) i sitnijim (na dnu) filterom od peska uz dodatak dijatomejske zemlje. Hazardne osobine istrošenog adsorbenta i arsenske šljake su ispitane korišćenjem odgovarajuće procedure (The toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)) i utvrđeno je da je koncentracija As ispod 5 mg dm⁻³, što je ispod maksimalno dozvoljene koncentracije prema EPA standardu. Na ovaj način je izvršeno sigurno i bezbedno odlaganje toksičnog otpada.

4.2 Adsorpcija Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp

4.2.1 Karakterizacija adsorbenta CSHAp

4.2.1.1. Elementarni sastav CSHAp, BET analiza i pH_{PZC}

Elementarni sastav, teksturne osobine, pH_{PZC} i zeta potencijal CSHAp su određeni pomoću ICP-MS, BET, drift metode i analizatorom zeta potencijala i rezultati su prezentovani u tabelama 4.21 i 4.22.

Tabela 4.21 Elementarni sastav CSHAp.

Adsorbent	Elementarni sastav (%)						Prosečan sadržaj minerala
	C	N	Ca	P	Mg	Σ	
CSHAp	26,5	11,1	14,5	6,7	0,3	59,1	46,2

Iz analize elementarnog sastava CSHAp (Tabela 4.21) se može odrediti odnos Ca/P i on iznosi 2,16. Povišen odnos Ca/P se može objasniti postojanjem dodatnog kalcijum hidroksida u odnosu na hidroksiapatit [Raynaud 2002; Ansari 2011]. Nizak sadržaj minerala je dobijen zbog načina pripreme HAp iz riblje krljušti urađenog u ovoj studiji. Drugi način pripreme HAp kojim se povećava sadržaj minerala, tretira riblju krljušt alkalnim postupkom u 5% NaOH na 70°C tokom 5 h i zatim u 50% NaOH na 100°C tokom 1 h i dovodi do potpunog uništavanja strukture HAp krljušti, uklanjanja kolagena i dobijanje nanopraha HAp [Kongsri 2013]. Specifična površina (S_p), zapremina pora (V_p), prosečan prečnik pora, pH_{PZC} i zeta potencijal (ζ) CSHAp pre i nakon adsorpcije su dati u tabeli 4.22.

Tabela 4.22 Specifična površina (S_p), zapremina pora (V_p), prosečan prečnik pora i pH_{PZC} CSHAp pre i nakon adsorpcije.

Adsorbent	Specifična površina (S_p) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Zapremina pora (V_p) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Srednji prečnik pora (nm)	pH_{PZC}^*
CSHAp	18,5	0,356	26,7	7,2±0,4
CSHAp/Cd	12,4	0,288	25,4	-
CSHAp/Pb	13,2	0,296	26,2	-
CSHAp/As	13,3	0,312	26,5	-

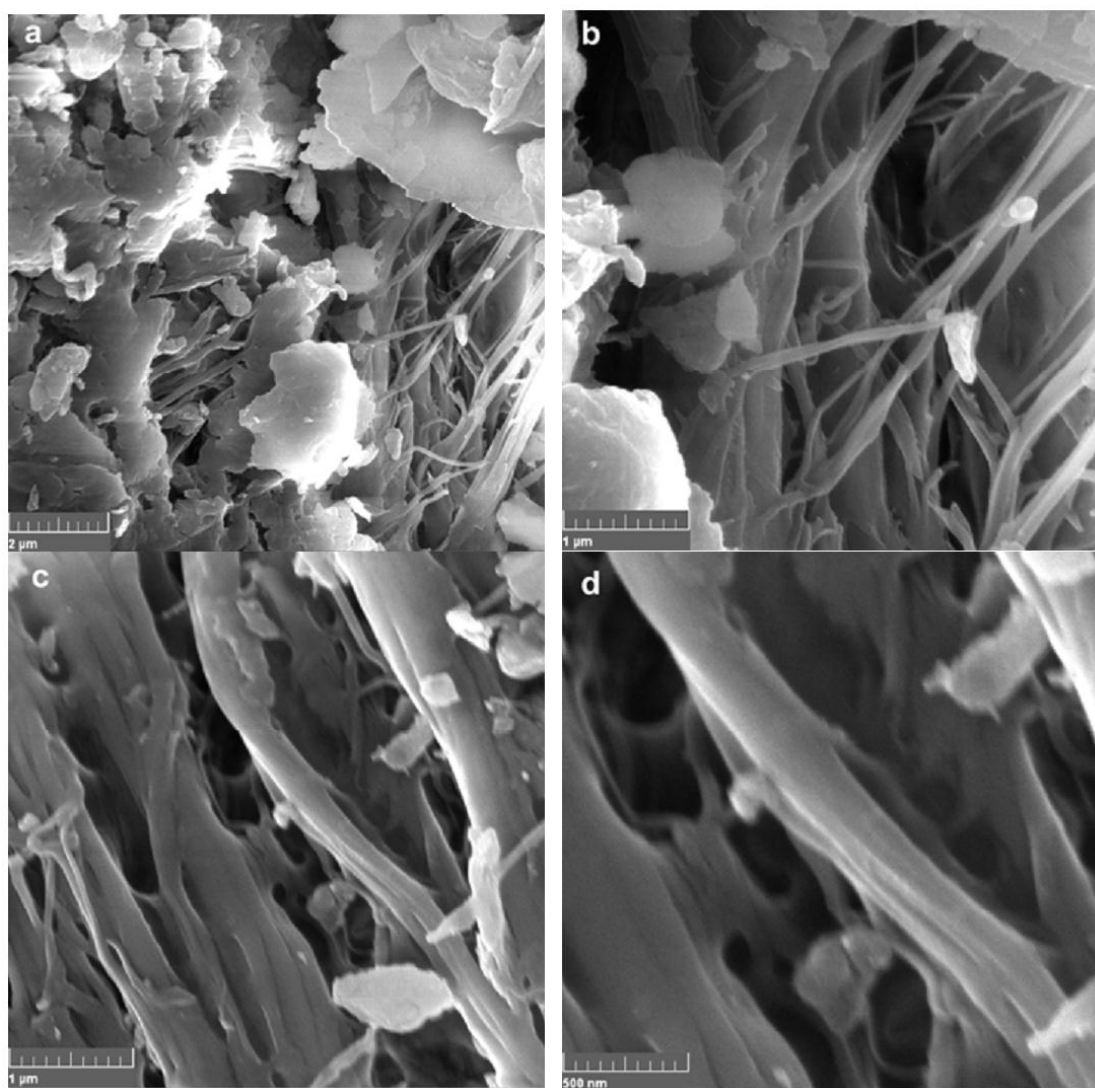
CSHAp poseduje znatno manju specifičnu površinu od T-Cu, ali mnogo veću zapreminu pora i mnogo manji srednji prečnik pora. Nakon adsorpcije se pokazuje da se specifična površina CSHAp smanjuje od 18,5 na 12,4 nakon adsorpcije jona kadmijuma, 13,2 nakon adsorpcije jona

olova i 13,3 nakon adsorpcije arsenatnih jona. Takođe, dolazi do relativno manjeg smanjenja zapremine mezopora CSHAp od 14,1 do 23,6%. Prečnik mezopora se smanjuje, ali veoma malo, za manje od 5,1% (tabela 4.22).

4.2.1.2. Morfološka analiza

Morfološki sastav i struktura uzoraka CSHAp su ispitivani korišćenjem FEG-SEM (slika 4.20 a-d).

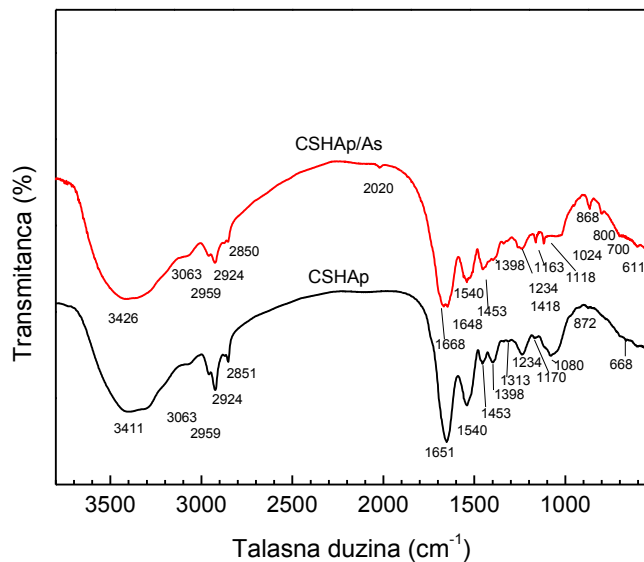
Rezultati SEM analize (slika 4.20 a-d) pokazuju karakterističnu fibroznu i poroznu prirodu uzoraka CSHAp gde se jasno vide strukture molekula kolagena i pločasti kristali apatita.



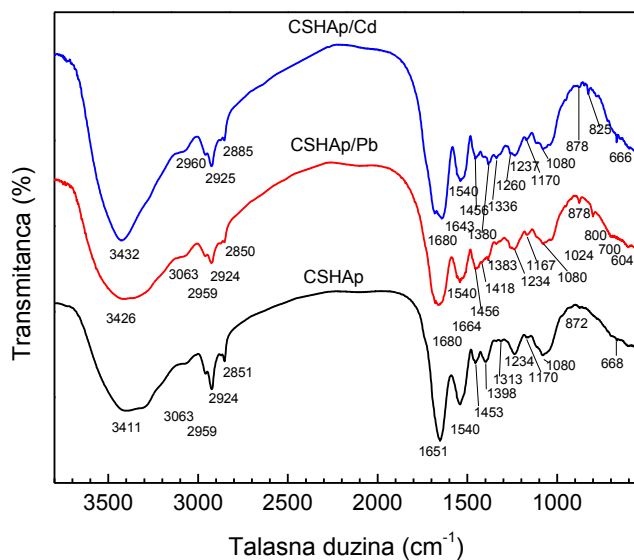
Slika 4.20 Reprezentativne SEM slike CSHAp sa uvećanjem (a-b) 20,0 kx, (c) 50,0 kx i (d) 100,0 kx.

4.2.1.3. FTIR analiza

FTIR spektri CSHAp i CSHAp nakon adsorpcije su dati na slikama 4.21 i 4.22.



Slika 4.21 FTIR spektar CSHAp i CSHAp/As.



Slika 4.22 FTIR spektar CSHAp i CSHAp/Cd i CSHAp/Pb.

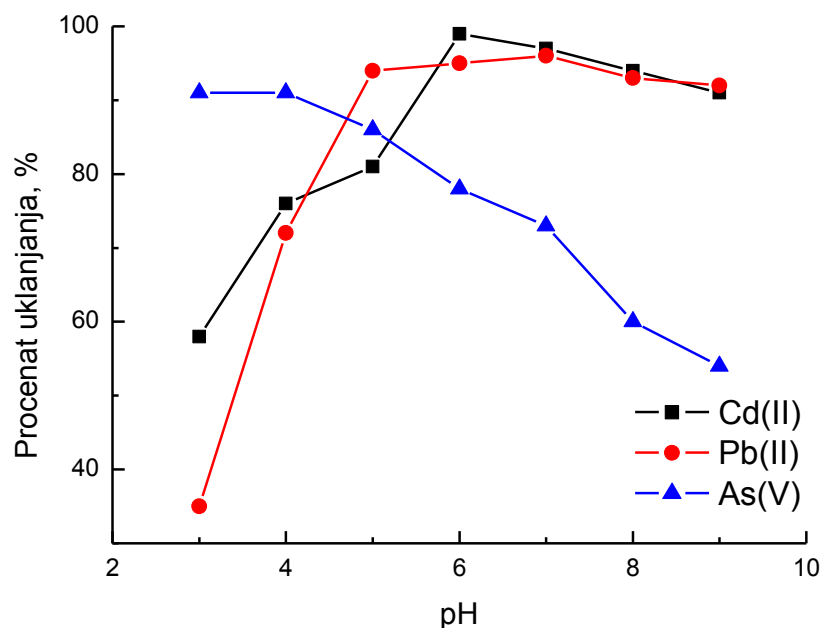
FTIR spektri nakon adsorpcije su rađeni na 20°C, za koncentracije adsorbata od 10 mg dm⁻³ i na pH 4 za jone arsenata, pH 6 za jone kadmijuma i pH 8 za jone olova. Analiza FTIR spektra CSHAp (donji spektar na slikama 4.21 i 4.22) pokazuje da adsorbent poseduje važne funkcionalne grupe za vezivanje teških metala kao što su hidroksilna, amidna, fosfatna i karbonatna. Fosfatna grupa u strukturi apatita daje jake adsorpcione trake na 600 i 1080 cm⁻¹ i pikove na 872 i 1453 cm⁻¹ koji odgovaraju karbonatnim grupama hidroksiapatita [Silverstein 2000]. Slični podaci su objavljeni i za riblju krljušt japanske orade (*Pagrus major*) [Ikoma 2003] i piapare (*Leporinus elongatus*) [Vieira 2012]. Tri adsorpcione trake koje pripadaju grupi amida I, II i III [Silverstein 2000; Vieira 2012] se vide na 1651, 1540 i 1234 cm⁻¹ respektivno. Vibracije istezanja N–H grupe kolagena i O–H grupe hidroksiapatita daju široku traku na ≈3400 cm⁻¹. Ovaj spektar ukazuje na to da je CSHAp kompozitni materijal koji sadrži tip I kolagen i kalcijum deficitarni apatit sa jonima karbonata.

Nakon adsorpcije jona arsenata, FTIR spektar CSHAp (slika 4.21) se razlikuje u sledećem. Pikovi na 1453 i 1398 cm⁻¹, koji odgovaraju karbonatnim jonima u strukturi apatita, su pomereni i slabo povećani. Nije došlo do značajnijeg pomeranja široke trake na ≈3400 cm⁻¹, koja odgovara simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja O–H i N–H grupa. Kao posledica protonovanja amino grupe (pH vrednost rastvora je 4) i reakcije sa arsenatnim jonima [Veličković 2012; Veličković 2013] dolazi do stvaranja novih traka na ≈3300 cm⁻¹, ≈2020 cm⁻¹ i ≈1450 cm⁻¹. To ukazuje da adsorpcija arsenata utiče na vibracije istezanja i savijanja amino grupe [Veličković 2012; Veličković 2013].

Razlike u strukturi adsorpcionih traka čistog CSHAp i CSHAp nakon adsorpcije jona kadmijuma i olova se mogu videti na slici 4.22. Široka traka na ≈3400 cm⁻¹ je značajno izmenjena nakon adsorpcije, naročito kadmijuma, gde dolazi do njenog izrazitog sužavanja. To znači da su hidroksilne i amino grupe uključene u vezivanju katjona [Vuković 2010]. Pored toga, dolazi do promena vibracione trake amidne I grupe na 1650 cm⁻¹ kod čistog CSHAp. Nakon adsorpcije se dobijaju razdvojeni pikovi na ≈1680 cm⁻¹ i 1664 cm⁻¹ kod CSHAp/Pb i još veće razdvajanje u spektru CSHAp/Cd na ≈1680 cm⁻¹ i ≈1643 cm⁻¹. Ovo se objašnjava velikim uticajem vezanog kadmijuma i olova na vibracije istezanja amidnih grupa I, II i III. Malo povećanje i pomeranje pikova je primećeno na ≈878 cm⁻¹ i ≈825 cm⁻¹ nakon adsorpcije jona kadmijuma i olova respektivno.

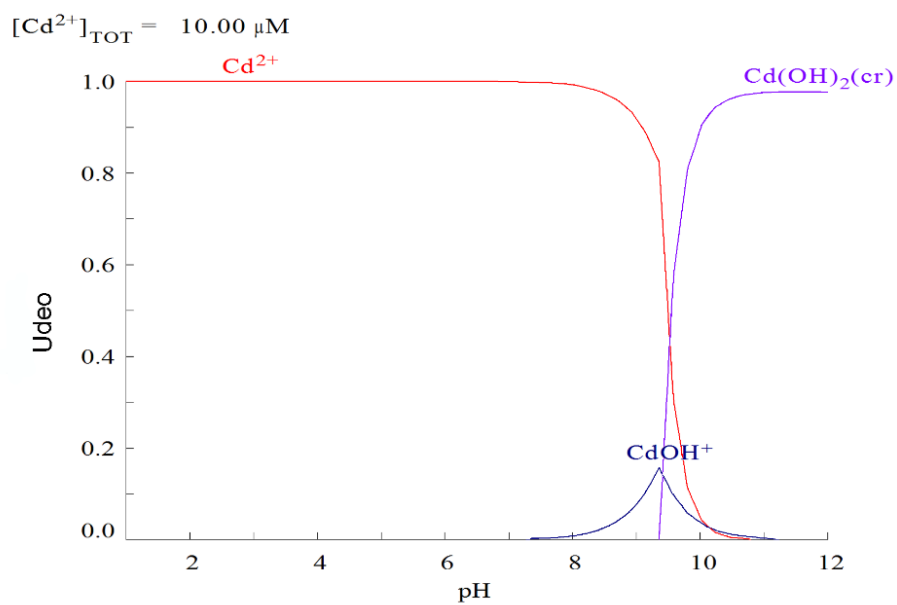
4.2.2 Uticaj pH vrednosti rastvora i konkurentnih jona na adsorpciju Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp

Uticaj pH na adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp, pri početnoj koncentraciji adsorbata od $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$, je prikazan na dijagramu 4.23.

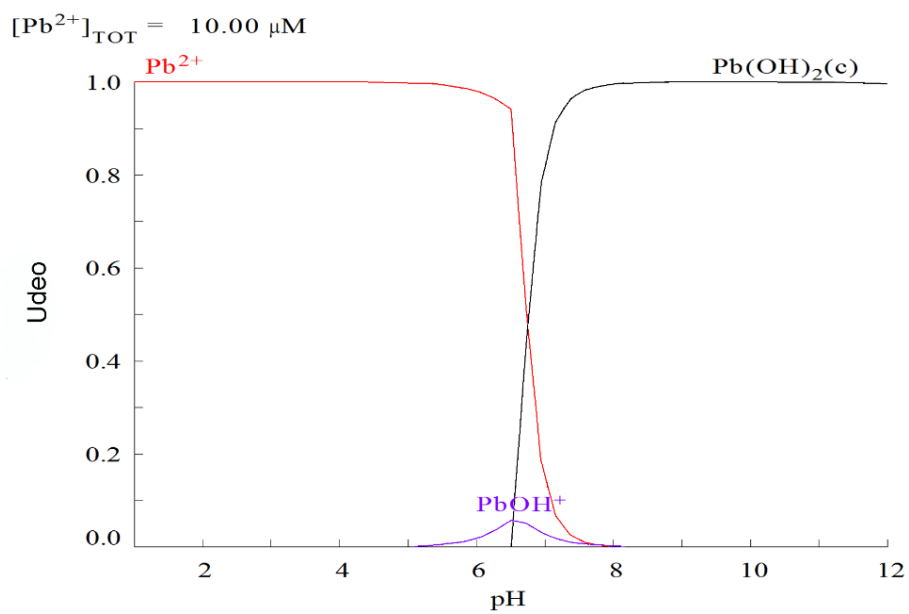


Slika 4.23 Uticaj pH na adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.

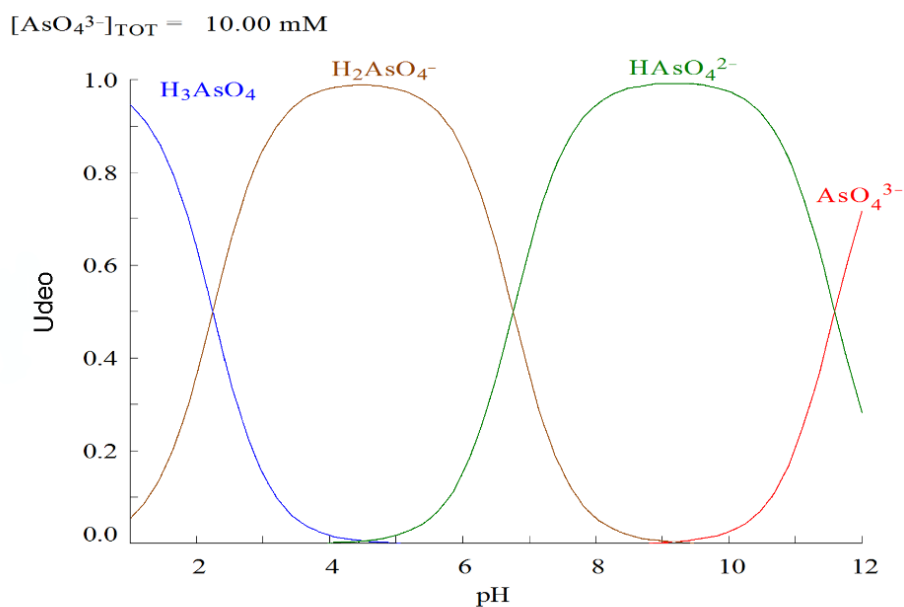
Sa dijagrama 4.23 se očito vidi da adsorbent CSHAp ima nešto veći afinitet prema jonima kadmijuma nego prema ostalim jonima. Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju je vezan za jonske vrste koje se nalaze u rastvoru na određenoj pH vrednosti. Zavisnost jonskih vrsta od pH vrednosti i koncentracije u rastvoru za jone Cd(II), Pb(II) i As(V) dobijeni su pomoću softvera HYDRA i MEDUSA [Puigdomenech 2004] i dati su na slikama 4.24-4.26.



Slika 4.24 Jonske vrste Cd(II) na različitim pH vrednostima.



Slika 4.25 Jonske vrste Pb(II) na različitim pH vrednostima.



Slika 4.26 Jonske vrste As(V) na različitim pH vrednostima.

Stepen adsorpcije jona Cd(II) postepeno raste uz porast pH vrednosti, sa 58% na pH 3 do 99% na pH 6, a zatim sporo opada u rasponu pH od 6 do 9, dostižući 95% na pH 8. Adsorpcija jona Pb(II) brzo raste sa porastom pH vrednosti od 35% na pH 3 do oko 94% na pH 8, a zatim opada to 90% na pH 9. Ovi rezultati ukazuju da se kisele funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik ponašaju kao jono-izmenjivačka mesta vezujući tako jone Cd(II) i Pb(II) uz stvaranje površinskih ligandskih kompleksa. Pri čemu se maksimum adsorpcije dostiže na pH 6 za jone Cd(II), odnosno 8 za jone Pb(II). Ovi joni pokazuju afinitet prema amino, fenolnim, hidroksilnim i etarskim grupama [Vuković 2011].

Najveći stepen adsorpcije arsenata, 91% od početne koncentracije, se postiže na pH 4, a zatim polako opada od pH 4 do 7, i brže od 7 do 9 gde procenat uklanjanja dostiže 47%. Za CSHAp vrednosti pH manje od pH_{PZC} (u ovom slučaju $7,2 \pm 0,4$), pozitivno naelektrisana površina adsorbenta elektrostatički privlači negativne jone adsorbata, prema dijagramu 6.4 to su dominantni joni $H_2AsO_4^-$. Za pH veće od pH_{PZC} dolazi do odbijanja negativnih jona arsenata i negativno naelektrisane površine adsorbata što dovodi do opadanja sposobnosti adsorpcije i manje količine adsorbovanih jona. Na nižim pH vrednostima dolazi do neutralizacije pozitivno naelektrisane površine adsorbenta H_3O^+ jonima, a osim toga, slobodna energija adsorpcije jona $H_2AsO_4^-$ je niža

od energija drugih slabije protonovanih arsenatnih jona HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-} . To znači da je H_2AsO_4^- jon najbolji za adsorpciju na CSHAp.

Adsorpcija u realnim uzorcima vode sa dodatim jonima Cd(II), Pb(II) i As(V) (tabela 4.23) je urađena sa ciljem ispitivanja konkurentnog uticaja postojećih jonskih vrsta (uglavnom teških metala, ali i silikata i fosfata) u vodi na postupak adsorpcije na CSHAp.

Tabela 4.23 Sadržaj realnog uzorka vode pre i nakon adsorpcije.

Uzorak	pH	Uklanjanje (%)	Sadržaj drugih jona ($\mu\text{g dm}^{-3}$)									
			Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Si	P	
Uzorak vode	-	-	0,2	6,2	2,3	25,6	733	3,3	47	2700	10	
Cd (105 ppb)	6	98	0,1	5,9	2,1	23	400	-	-	2700	9,4	
Pb (135 ppb)	8	94	0,1	4,6	1,8	21	341	-	-	2500	9,2	
As (98 ppb)	4	71	0,0	1,7	1,0	14	108	0,5	4	2300	7,4	

Prisustvo drugih jona malo utiče na adsorpciju jona kadmijuma i olova, ali prilično utiče na adsorpciju arsenata. Prilikom uklanjanja jona kadmijuma i olova zapaža se mala promena u koncentraciji silikata i fosfata, ali značajno smanjenje koncentracija bakra i cinka. Ovo ukazuje na veliki potencijal adsorbenta CSHAp za uklanjanje divalentnih katjona i njihovih smeša u vodi. Ostali joni značajno utiču na smanjenje kapaciteta adsorpcije arsenata iz realnih uzoraka vode, naročito hrom, mangan i cink jer se njihovim vezivanjem na aktivna mesta adsorbenta isti zasićuje i onemogućava se bolja adsorpcija arsenata.

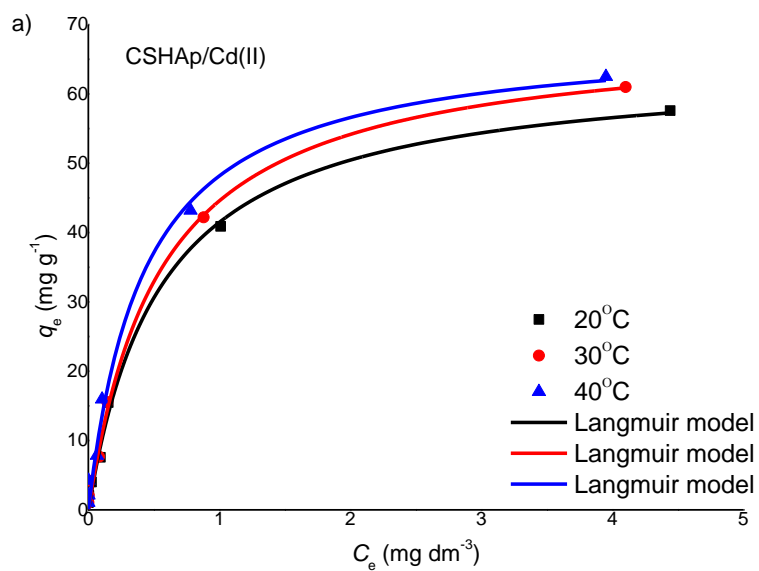
4.2.3 Ravnotežne izoterme adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na HAp

Ispitan je veliki broj modela adsorpcionih izotermi za adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp na temperaturama 20, 30 i 40°C sa ciljem istraživanja adsorpcionog procesa i dobijanja različitih adsorpcionih parametara. To su modeli Langmuir, Freundlich, Sips, Jovanovic, Jovanovic-Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Radke-Prausnitz, Redlich-Peterson, Temkin, Koble-Corrigan i Fritz-Schlünder. Nelinearna regresija je korišćena za fitovanja eksperimentalno dobijenih podataka u programu Origin 8.0©, OriginLab Corporation, a najbolje rangirani model na osnovu analize greški je Langmuir model. Analiza greški je izvršena sa ciljem utvrđivanja kvaliteta regresije i njegove validacije. Analiza je urađena korišćenjem Markartove procentualne standardne devijacije (MPSD), hibridne frakcione funkcije greški (HYBRID), srednje relativne greške (ARE), srednje relativne standardne greške (ARS), sume kvadrata greški (ERRSQ/SSE), normalizovane standardne devijacije (NSD), standardne devijacije relativnih greški (SRE), Spirmanovog koeficijenta korelacije (r_s), nelinearnog hi kvadrat testa (χ^2), korena srednje kvadratne greške (RMSE) i koeficijenta determinacije (R^2) [Foo 2010; Veličković 2012; Veličković 2013; Bajić 2013a; Bajić 2013b; Bajić 2016]. Rezultati funkcija greški za Langmuir model izoterme za adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp na 20°C su prikazani u tabeli 4.24.

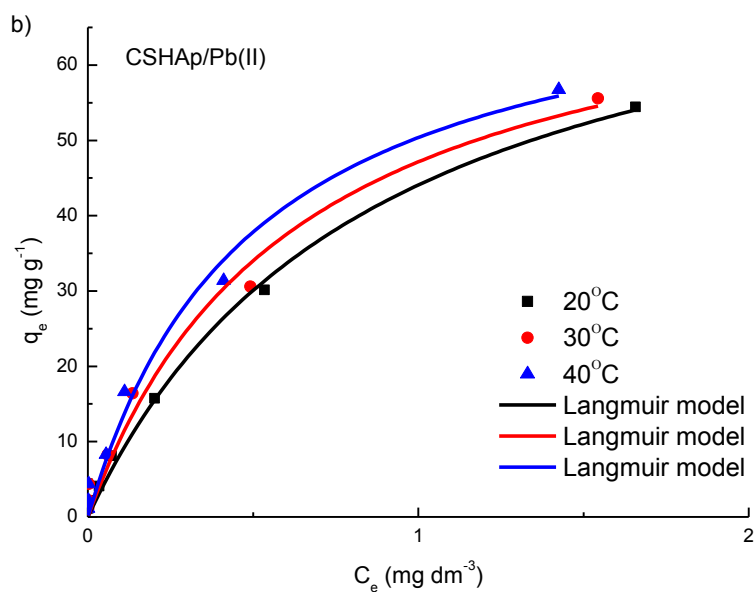
Tabela 4.24 Rezultati funkcija greški za Langmuir model izoterme za adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.

Funkcije greški	Cd(II)	Pb(II)	As(V)
MPSD	56,3	58,2	54,9
HYBRID	61,6	67,5	71,2
ARE	33,6	33,0	33,6
ARS	0,514	0,531	0,501
ERRSQ	11,1	10,9	22,0
NSD	51,4	53,1	50,1
SRE	35,7	34,8	35,7
r_s	0,956	0,957	0,913
χ^2	3,08	3,38	3,56
RMSE	1,26	1,25	1,77
R^2	0,996	0,995	0,992

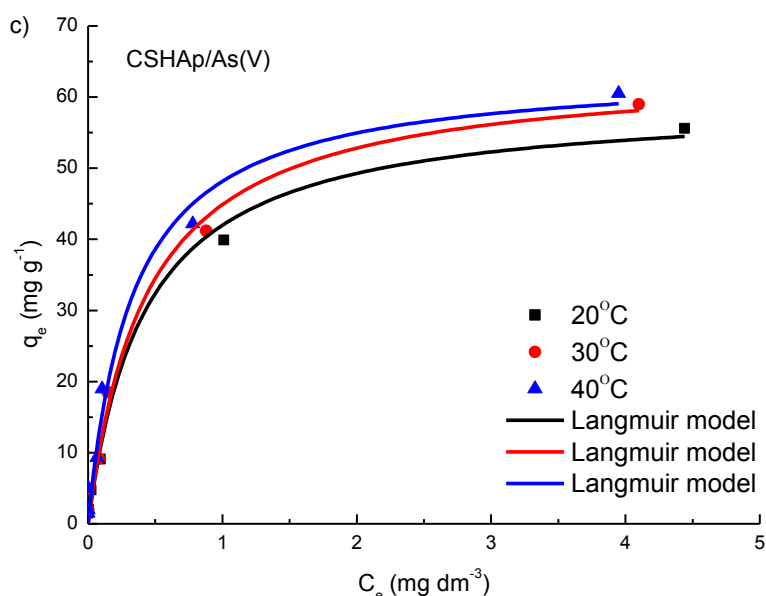
Dijagrami regresije eksperimentalnih podataka adsorpcije modelom Langmuir jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp na različitim temperaturama su dati na slikama 4.27-4.29.



Slika 4.27 Langmuir izoterme za adsorpciju Cd(II) na CSHAp.



Slika 4.28 Langmuir izoterme za adsorpciju Pb(II) na CSHAp.



Slika 4.29 Langmuir izoterme za adsorpciju As(V) na CSHAp.

Izračunati parametri adsorpcije modelom Langmuir za adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp su prikazani u tabeli 4.25.

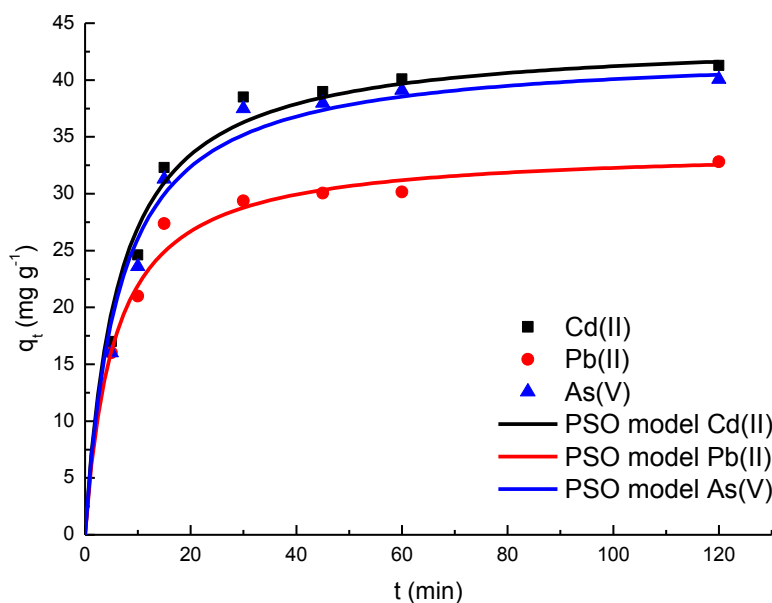
Tabela 4.25 Izračunati Langmuir parametri adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.

Parametri izoterme	Cd(II)			Pb(II)			As(V)		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
q_m (mg g ⁻¹)	64,4	68,6	69,0	55,4	56,8	62,5	28,8	32,0	32,1
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	1,81	1,83	2,36	1,15	1,59	2,01	2,32	2,38	3,05
R^2	0,996	0,993	0,992	0,995	0,982	0,985	0,992	0,988	0,984

Utvrđeno je da je najbolji model adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp Langmuir izoterma. To se može uočiti i iz visokih vrednosti koeficijenta determinacije R^2 , i na osnovu analize funkcije greški. Rezultati modelovanja parametara adsorpcije upotrebom Langmuir modela pokazuju visok izračunat kapacitet adsorpcije na CSHAp za temperaturu 20°C: 64,4 mg g⁻¹ za Cd(II), 55,4 mg g⁻¹ za Pb(II) i 28,8 mg g⁻¹ za As(V) (tabela 6.3), i rastući trend kapaciteta adsorpcije sa povećanjem temperature.

4.2.4 Kinetika adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp

U cilju određivanja odgovarajućeg kinetičkog modela adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp istraživana je mogućnost primene sledećih kinetičkih modela adsorpcije: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, model drugog reda, model Roginsky-Zeldovich-Elovich i difuzioni modeli (homogeni čvrsti difuzioni model, Weber-Morris model, Dunwald-Wagner model i dvostruki eksponencijalni model) [Qiu 2009; Veličković 2012; Veličković 2013; Bajić 2013a; Bajić 2013b; Bajić 2016]. Nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka upotrebom programa Origin 9.0©, OriginLab Corporation, utvrđeno je da je najbolji model pseudo-drugog reda. Kinetika adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp pri početnoj koncentraciji adsorbata od 5 mg dm^{-3} je prikazana na slici 4.30.



Slika 4.30 Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.

Izračunati kinetički parametri adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp su dati u tabeli 4.26.

Tabela 4.26 Izračunati kinetički parametri adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp po modelu pseudo-drugog reda.

Adsorbat	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Cd(II)	43,76	0,4152	0,998
Pb(II)	34,05	1,1050	0,998
As(V)	21,31	0,2778	0,997

4.2.5 Termodinamika adsorpcije Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp

Termodinamički parametri adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp su izračunati na osnovu Van't Hoff-ovih jednačina i prikazani su u tabeli 4.27.

Tabela 4.27 Promene Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije za adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp.

Adsorbat	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)			ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
	20°C	30°C	40°C		
Cd(II)	-40,7	-42,7	-44,8	18,5	202
Pb(II)	-45,6	-48,3	-50,5	27,3	249
As(V)	-40,3	-42,2	-44,2	17,6	197

Na osnovu izračunatih termodinamičkih parametara se mogu dobiti neke informacije koje se tiču mehanizma procesa adsorpcije. Negativne vrednosti promene standardne slobodne energije i pozitivne promene standardne entropije na svim temperaturama ukazuju da je proces adsorpcije spontan. Proces adsorpcije je endoterman za sve adsorbate, što se vidi iz pozitivnih vrednosti promene entropije. Smanjenje promene slobodne Gibsove energije sa porastom temperature ukazuje na porast spontanosti adsorpcije.

4.3 Modelovanje procesa adsorpcije jona As(III) na CSHAp

4.3.1 Modelovanje adsorpcije As(III) na CSHAp upotrebom metode odzivnih površina

Modelovanje procesa adsorpcije jona As(III) na CSHAp je rađeno zbog toga što arsenitni joni poseduju veću toksičnost od arsenata i što su 4 do 10 puta rastvorljiviji u vodi [Domingo 1995] i stoga postoji potreba za pronalaženjem efikasnog adsorbenta za njegovo efikasno uklanjanje iz vode uz što manji broj eksperimenata. Adsorpcioni kapaciteti CSHAp prema jonima As(III) su određeni u šaržnim postupcima, sa adsorbentom mase 0,5 mg i rastvorom jona arsenita zapremine 5 cm³ prema izrazu 4.15.

$$q = \frac{C_i - C_e}{m} V. \quad (4.15)$$

Gde je q adsorpcioni kapacitet u mg g⁻¹, C_i i C_e početna i ravnotežna koncentracija arsenita u mg dm⁻³, V zapremina rastvora u dm³ i m masa adsorbenta u g. Procenat uklanjanja arsenita R je dobijen iz izraza 4.16.

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100. \quad (4.16)$$

Dizajn eksperimenta je kreiran sa 29 prolaza upotrebom softvera Design-Expert v.9.0, Stat-Ease, Inc. Statistički proračuni su urađeni upotrebom centralnog kompozitnog dizajna. Regresioni model je odabran nakon analize ANOVA testa i Studentovog t-testa analize značajnosti dobijenih koeficijenata [Myers 1995]. Optimalne vrednosti kapaciteta adsorpcije i procenta uklanjanja arsenita su dobijene korišćenjem polinoma drugog reda. Potpuni kvadratni model se opisuje sledećim izrazom:

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^5 \beta_{ij} x_{ij}. \quad (4.17)$$

Gde su β_0 , β_i , β_{ii} i β_{ij} regresioni koeficijenti za odsečak, linearni, kvadratni i međusobni parametar respektivno dok su x_i i x_{ij} nezavisne promenljive. Za parametre koji nisu statistički značajni njihov regresioni koeficijent dobija vrednost nula tako menjajući model u redukovani kvadratni. Koeficijenti izlaznih funkcija su dobijeni upotrebom metode najmanjih kvadrata. Na osnovu ANOVA analize dobijenih koeficijenata pokazano je da sve ulazne promenljive imaju značajan uticaj na izlazne osim X_1X_4 , X_2X_3 , X_2X_4 , X_3X_4 , X_3^2 i X_4^2 pa su sa ciljem dobijanja statistički značajnog regresionog modela oni isključeni. Isključeni parametri imaju p vrednost veću od 0,1. Dobijeni redukovani kvadratni modeli omogućavaju proračun adsorpcionog kapaciteta (Y_1) i

procenta uklanjanja arsenita (Y_2) u zavisnosti od početne koncentracije arsenita (X_1), pH vrednosti (X_2), temperature (X_3) i vremena adsorpcije (X_4). Dobijeni empirijski modeli su prikazani izrazima 4.18 i 4.19.

$$Y_1^{0,5} = -1,474 + 1,004X_1 + 1,101X_2 - 0,003X_3 + 0,006X_4 - 0,035X_1X_2 - 0,004X_1X_3 - 0,072X_1^2 - 0,111X_2^2 \quad (4.18)$$

$$Y_2^{0,5} = 4,719 - 0,762X_1 + 1,166X_2 + 0,023X_3 + 0,026X_4 - 0,024X_1X_2 + 0,001X_1X_3 + 0,033X_1^2 - 0,133X_2^2 \quad (4.19)$$

Izračunate i eksperimentalno dobijene vrednosti ulaznih i izlaznih promenljivih prema metodi odzivnih površina centralnog kompozitnog dizajna su dati u tabeli 4.28.

Tabela 4.28 Dizajn eksperimenta eksperimentalnih i izračunatih vrednosti q i R za adsorpciju As(III) na CSHAp.

Prolaz	X_1	X_2	X_3	X_4	q [mg g ⁻¹]		R [%]	
					Eksp.	Izr.	Eksp.	Izr.
1.	0,5	4	20	5	1,60	2,480	32,0	55,4
2.	0,5	4	20	10	2,50	2,581	50,0	57,4
3.	0,5	4	20	15	3,20	2,685	64,0	59,4
4.	0,5	4	20	30	3,69	3,007	73,8	65,6
5.	0,5	4	20	45	4,16	3,348	83,2	72,2
6.	0,5	4	20	60	4,22	3,708	84,4	79
7.	0,5	4	20	120	4,20	5,328	84,0	89,5
8.	0,1	4	40	60	0,95	2,280	95,0	93,8
9.	0,2	4	40	60	1,82	2,597	91,0	92,3
10.	0,5	4	40	60	4,29	3,641	85,8	87,8
11.	1	4	40	60	8,02	5,632	80,2	80,8
12.	2	4	40	60	15,2	10,211	76,0	68,5
13.	5	4	40	60	17,6	23,004	35,2	42,8
14.	10	4	40	60	24,5	20,960	24,5	24,5
15.	5	2	30	60	16,4	16,748	32,8	33,0
16.	5	4	30	60	21,2	21,253	42,4	39,0
17.	5	6	30	60	18,5	17,944	37,0	32,2
18.	5	8	30	60	6,32	8,824	12,6	16,3
19.	5	10	30	60	1,17	0,661	2,34	1,81
20.	0,1	4	20	60	0,92	2,440	92,0	84,9
21.	0,2	4	20	60	1,78	2,739	89,0	83,4
22.	0,5	4	20	60	4,22	3,708	84,4	79,0
23.	1	4	20	60	7,87	5,511	78,7	72,2
24.	2	4	20	60	14,3	9,505	71,6	60,2
25.	5	4	20	60	15,9	19,571	31,8	35,4

26.	10	4	20	60	16,5	14,234	16,5	17,9
27.	10	2	30	30	12,3	14,538	12,3	12,6
28.	10	4	30	30	17,4	15,874	17,4	14,5
29.	10	6	30	30	8,75	10,653	8,75	9,01

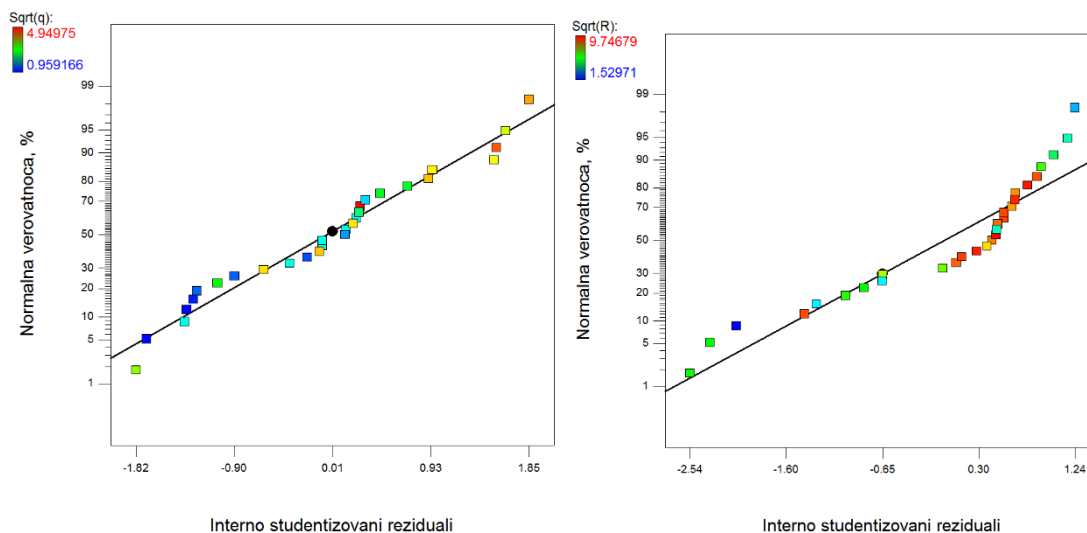
Na osnovu dijagrama Box-Cox, predložena transformacija izlaznih promenljivih je kvadratni koren, što je dobijeno na osnovu najbolje vrednosti lambda, koja predstavlja minimum krive prirodnog logaritma sume kvadrata reziduala. ANOVA rezultati za izlazne promenljive Y_1 i Y_2 pokazuju da je izabrani kvadratni model značajan, vrednost $F = 22,9$ i $40,5$ respektivno, standardna devijacija iznosi $0,44$ za Y_1 i $0,66$ za Y_2 . Vrednost p je manja od $0,0001$ za obe odzivne promenljive. Vrednost R^2 od $0,9157$ za Y_1 i $0,9504$ za Y_2 ukazuju na to da su izračunate vrednosti u dobroj korelaciji sa eksperimentalnim vrednostima. Za kapacitet adsorpcije, predviđena vrednost koeficijenta determinacije je u razumnoj korelaciji sa podešenom vrednošću koeficijenta determinacije, $0,6844$ prema $0,8758$, tj. njihova razlika je manja od $0,2$, dok je odnos signala i šuma $15,3$. Za procenat uklanjanja, predviđena vrednost koeficijenta determinacije je takođe u razumnoj korelaciji sa podešenom vrednošću koeficijenta determinacije, $0,8469$ prema $0,9270$, dok je odnos signala i šuma $23,9$. Statistički parametri modela su dati u tabeli 4.29.

Tabela 4.29 ANOVA parametri za odzivne promenljive adsorpcije As(III) na CSHAp.

q	Suma kvadrata	Stepen slobode	Srednja kvadratna greška	Srednja vrednost	C.V.%
Model	39,84	9	4,43	2,73	16,10
Rezidual	3,67	19	0,19		
Nedostatak fitovanja	3,67	18	0,20		
R	Suma kvadrata	Stepen slobode	Srednja kvadratna greška	Srednja vrednost	C.V.%
Model	156,97	9	17,44	7,01	9,37
Rezidual	8,19	19	0,43		
Nedostatak fitovanja	8,19	18	0,45		

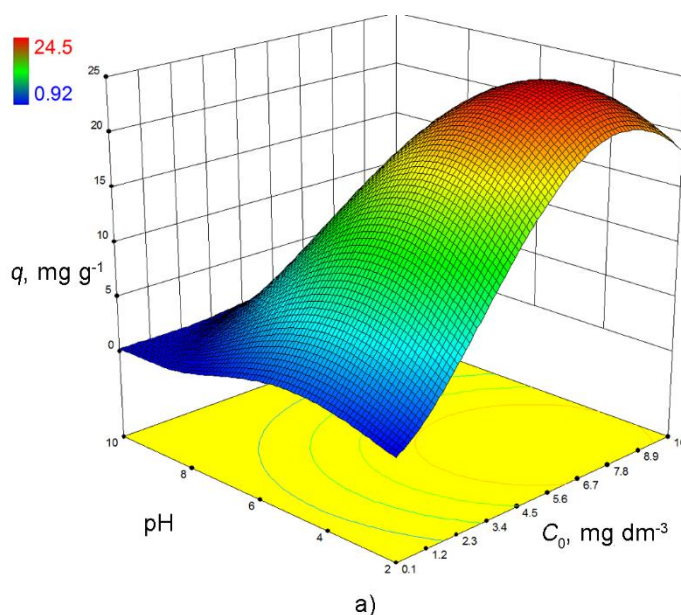
* C.V. – koeficijent varijacije

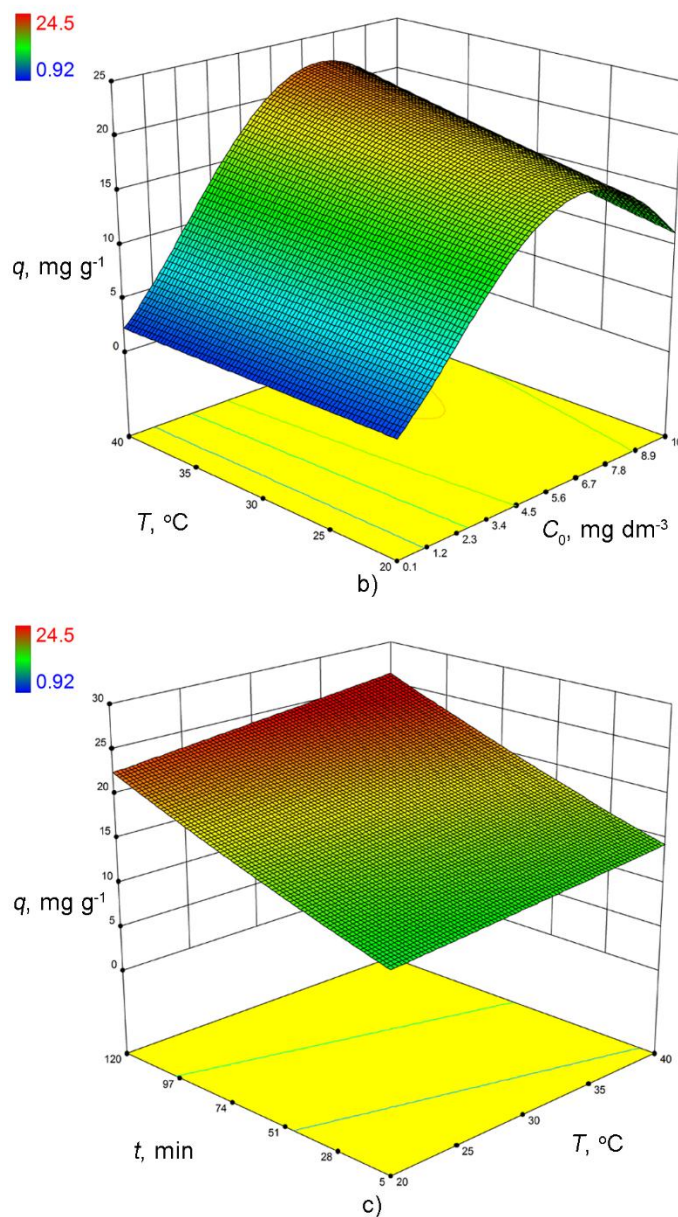
Dijagrami normalne verovatnoće, slika 4.31, ukazuju da reziduali prate normalnu distribuciju, odnosno tačke imaju linearan trend i može se zaključiti da se transformacijom odzivne funkcije dobijaju dobri rezultati.



Slika 4.31 Normalizovana zavisnost reziduala za odzivne promenljive Y_1 i Y_2 .

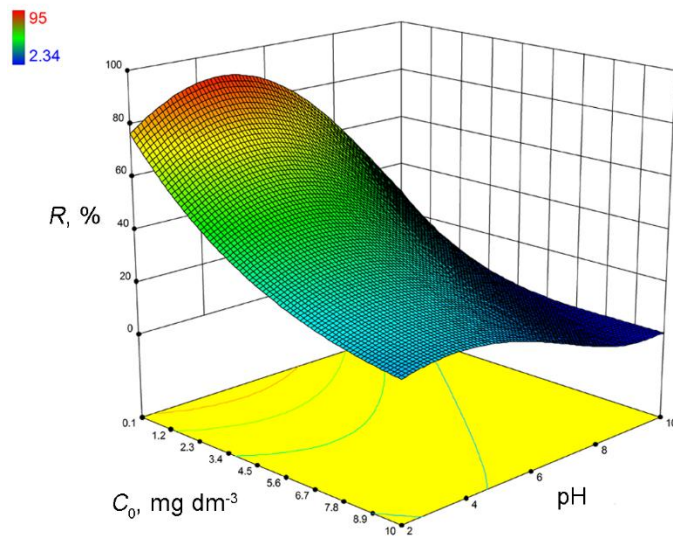
3D dijagrami zavisnosti kapaciteta adsorpcije od nezavisnih promenljivih su prikazani na slici 4.32. Dat je uticaj C_0 i pH na q (slika 4.32a), uticaj C_0 i T na q (slika 4.32b) i uticaj T i t na q (slika 4.32c). Prilikom kreiranja dijagrama uticaja dve ulazne promenljive na izlaznu vrednosti ostalih nezavisnih promenljivih su fiksirane na polovini vrednosti intervala.



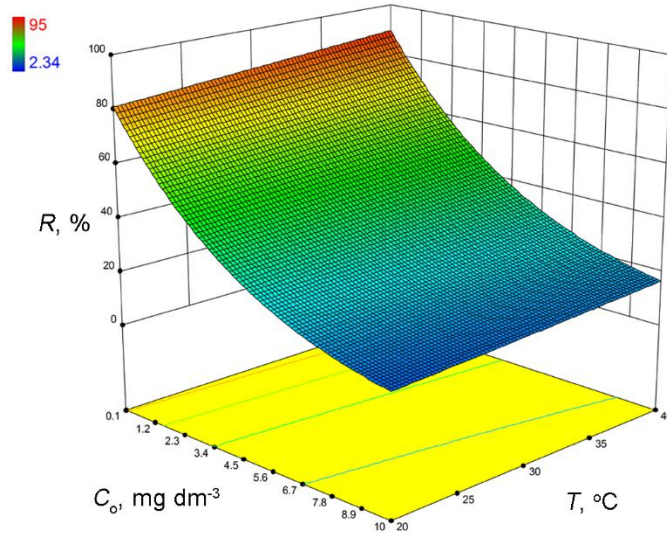


Slika 4.32 3D dijagrami uticaja nezavisnih promenljivih na kapacitet adsorpcije As(III) na CSHAp.

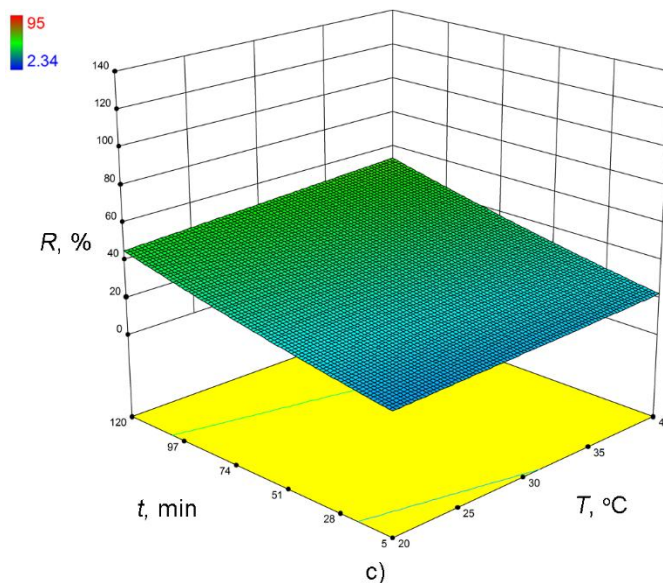
3D dijagrami zavisnosti procenta uklanjanja od nezavisnih promenljivih su prikazani na slici 4.33. Dat je uticaj C_0 i pH na R (slika 4.33a), uticaj C_0 i T na R (slika 4.33b) i uticaj T i t na R (slika 4.33c). Prilikom kreiranja dijagrama uticaja dve ulazne promenljive na izlaznu vrednosti ostalih nezavisnih promenljivih su fiksirane na polovini vrednosti intervala.



a)

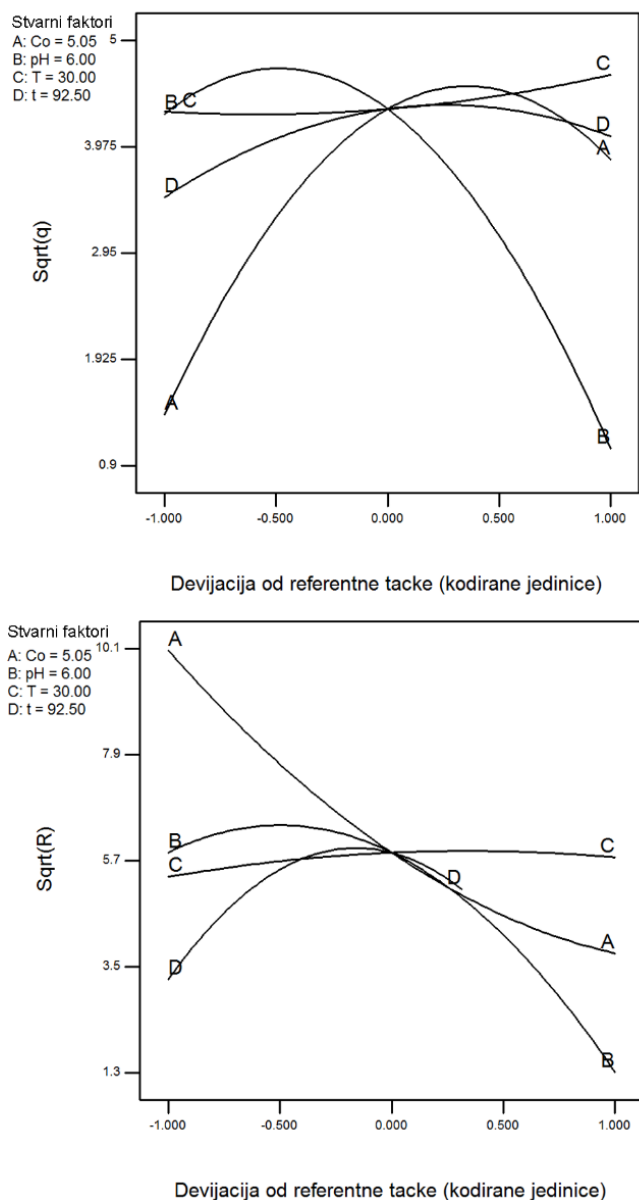


b)



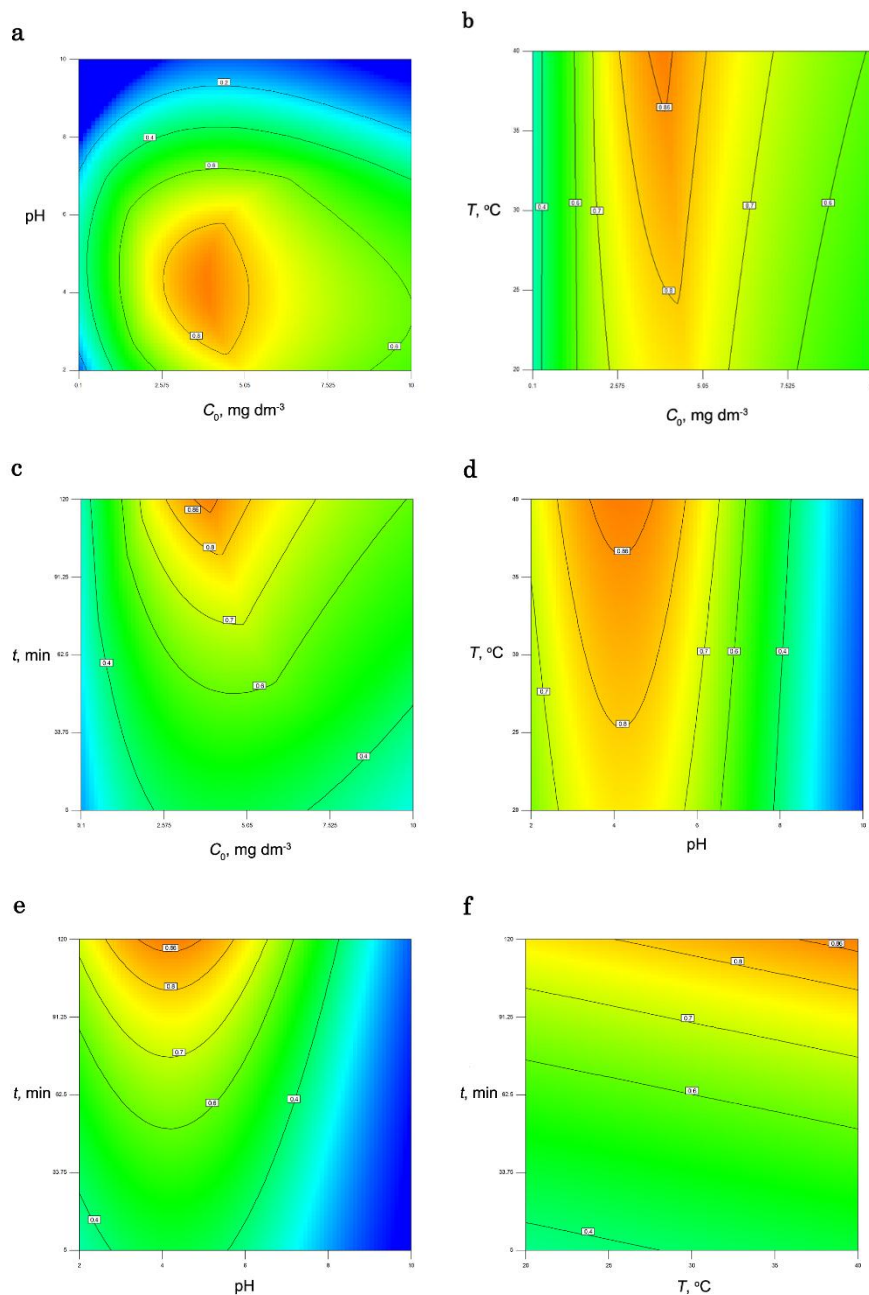
Slika 4.33 3D dijagrami uticaja nezavisnih promenljivih na procenat uklanjanja As(III) na CSHAp.

Optimizacija vrednosti nezavisnih promenljivih sa ciljem postizanja optimalnih vrednosti kapaciteta adsorpcije i procenta uklanjanja jona As(III) na CSHAp je izvršena pomoću višestruke odzivne metode poželjnosti [Myers 1995]. Kriterijumi za ulazne parametre su postavljeni na sledeći način: početna koncentracija, pH vrednost, temperatura i vreme trebaju biti u datom intervalu eksperimentalnih istraživanja. Na ovaj način su dobijene vrednosti kapaciteta adsorpcije od $24,5 \text{ mg g}^{-1}$ i procenta uklanjanja od 73,9% sa maksimalnom vrednošću poželjnosti od 0,879. Optimalne vrednosti izlaznih promenljivih su dobijene za sledeće ulazne vrednosti: $C_0 = 3,9 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH} = 4,2$, $T = 40^\circ\text{C}$ i $t = 120 \text{ min}$. Dijagrami perturbacije pokazuju efekat svih faktora na određenu tačku u prostoru dizajna i dati su na slici 4.34.



Slika 4.34 Dijagrami perturbacije za odzive pri srednjim vrednostima faktora za adsorpciju As(III) na CSHAp.

Strmi nagib krive faktora ukazuje na to je odziv osetljiv na taj faktor. Relativno ravna linija ukazuje na neosetljivost odziva na određeni faktor. U ovom slučaju su odzivi osetljivi na sve faktore. Dvodimenzionalni dijagrami zavisnosti odziva od ulaznih promenljivih daje korisne informacije o ponašanju sistema adsorpcije u eksperimentalnom dizajnu [Tsair-Fuh 2001; Bajić 2015] i pojednostavljuje analizu uticaja eksperimentalnih faktora na dizajn, što je prikazano na slici 4.35.



Slika 4.35 2D dijagrami optimizovane adsorpcije As(III) na CSHAp.

Može se zaključiti sa dijagrama na slici 4.35 da je optimalna vrednost pH 4 za adsorpciju As(III) na CSHAp i da je poželjna početna koncentracija adsorbata oko 4 mg g⁻¹, porast kapaciteta adsorpcije izabranog adsorbenta sa porastom koncentracije arsenita nastaje usled velikih vrednosti pokretačke sile prenosa mase [Tsair-Fuh 2001].

4.3.2 ANFIS i adsorpcija As(III) na CSHAp

Upotrebom ANFIS metode je ispitana mogućnost modelovanja i predikcije adsorpcije As(III) na CSHAp. Ulazne promenljive FLS-a su: početna koncentracija adsorbata (X_1), pH vrednost (X_2), temperatura adsorpcije (X_3) i vreme adsorpcije (X_4). Pored četiri ulazne promenljive FLS ima dve izlazne promenljive kapacitet adsorpcije (Y_1) i procenat uklanjanja adsorbata (Y_2). Intervali ulaznih i izlaznih promenljivih FLS-a dati su u tabeli 4.30.

Tabela 4.30 Intervali ulaznih i izlaznih promenljivih FLS-a.

Promenljiva	Interval	Jedinica
X_1	[0,1, 10]	mg dm ⁻³
X_2	[2, 10]	-
X_3	[20, 40]	°C
X_4	[5, 120]	min
Y_1	[0,92, 18,5]	mg g ⁻¹
Y_2	[1,81, 93,8]	%

Težinski koeficijenti ulaznih promenljivih FLS, određeni metodom DEMATEL, [Pamučar 2014] i način njihovog uticaja na kapacitet adsorpcije, q , i procenat uklanjanja adsorbata, R , su dati u tabeli 4.31.

Tabela 4.31 Težinski koeficijenti ulaznih promenljivih FLS-a i njihov uticaj na izlazne promenljive.

Parametar	Težinski koeficijent	Grupa intervala			Uticaj na q	Uticaj na R
		a	b	c		
X_1	0,1903	0,1-0,5	0,5-2,0	2,0-10,0	Raste-raste	Raste-opada
X_2	0,2169	2,0-4,0	4,0-6,0	6,0-10,0	Ka intervalu b raste, ka drugim opada	
X_3	0,2441	20-25	25-35	35-40	Raste-raste	Raste-raste
X_4	0,3487	5,0-45	45-90	90-120	Brzo do kraja intervala b, posle sporije	

U FLS-u su za opis ulaznih promenljivih korišćene gausove funkcije pripadnosti (GMF). GMF (u tabeli 4.32) izabrane su zbog sledećih karakteristika: jednostavne su za manipulaciju prilikom podešavanja FLS-a, dobro opisuju ulazne promenljive, obezbeđuju zadovoljavajuću osetljivost sistema i dobija se najmanja greška na izlazu iz ANFIS modela. Polazeći od navedenih postavki definisano je da svaka ulazna promenljiva ima po četiri funkcije pripadnosti dok su

izlazne promenljive (Y_1 i Y_2) opisane sa po osam MF. Parametri MF ulaznih promenljivih FLS-a prikazani su u tabeli 4.32.

Tabela 4.32 Parametri funkcija pripadnosti pre obučavanja ANFIS.

	<i>MF 1</i>	<i>MF 2</i>	<i>MF 3</i>	<i>MF 4</i>
X_1	$\mu_{MF1}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-0.519}{1.75}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-4.238}{1.813}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-6.99}{1.659}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-8.555}{1.542}\right)^2}$
X_2	$\mu_{MF1}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-2.656}{0.9078}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-5.24}{0.9421}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-7.336}{1.791}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-8.392}{1.465}\right)^2}$
X_3	$\mu_{MF1}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-23.7}{3.44}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-26.67}{2.832}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-30.96}{2.36}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-37}{4.06}\right)^2}$
X_4	$\mu_{MF1}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-22.36}{14.84}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-43.3}{12.82}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-73.15}{16.33}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-111.5}{19.52}\right)^2}$

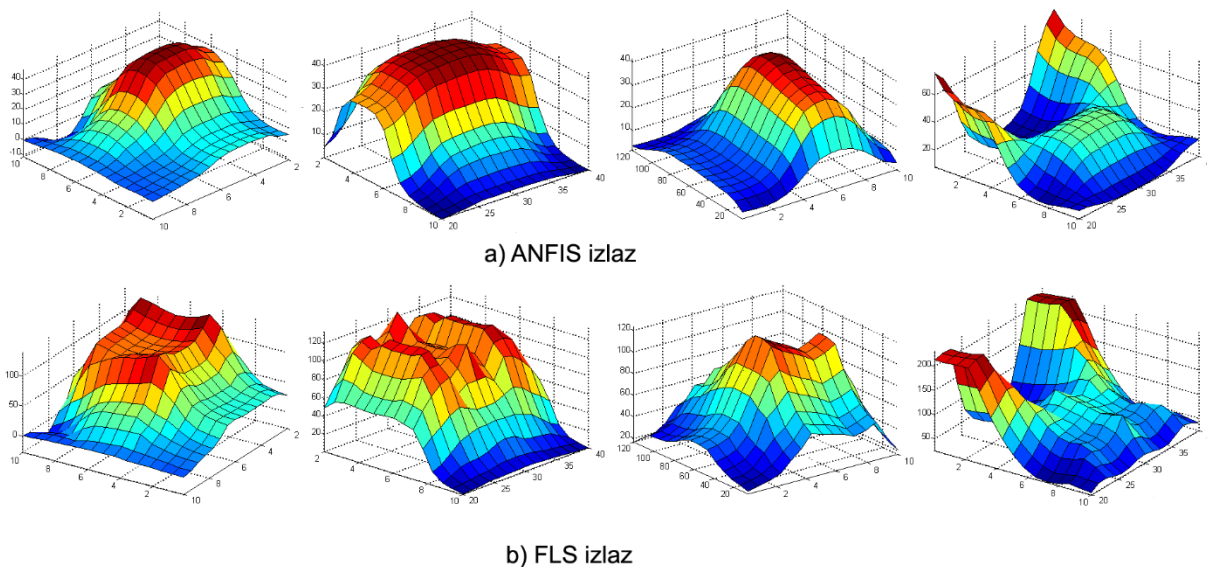
Nakon definisanja parametara ulaznih/izlaznih promenljivih i baze pravila, izvršeno je testiranje inicijalnog FLS-a. Upoređivanjem izlaznih podataka FLS-a i željenog skupa rešenja sistem nije dao zadovoljavajuće rezultate. Razlika između očekivanog rezultata i vrednosti izlazne kriterijumske funkcije nije bila u granicama tolerancije. Pokušaj da se promenom vrste i parametara funkcija pripadnosti na izlazu dobiju zadovoljavajuće vrednosti nije dao očekivane rezultate. U tabeli 4.33 prikazane su eksperimentalno određene izlazne vrednosti na osnovu seta ulaznih parametara, odnosno prikazani su rezultati 29 eksperimenata za adsorpciju As(III) na CSHAp.

Tabela 4.33 Rezultati 29 eksperimenata za adsorpciju As(III) na CSHAp.

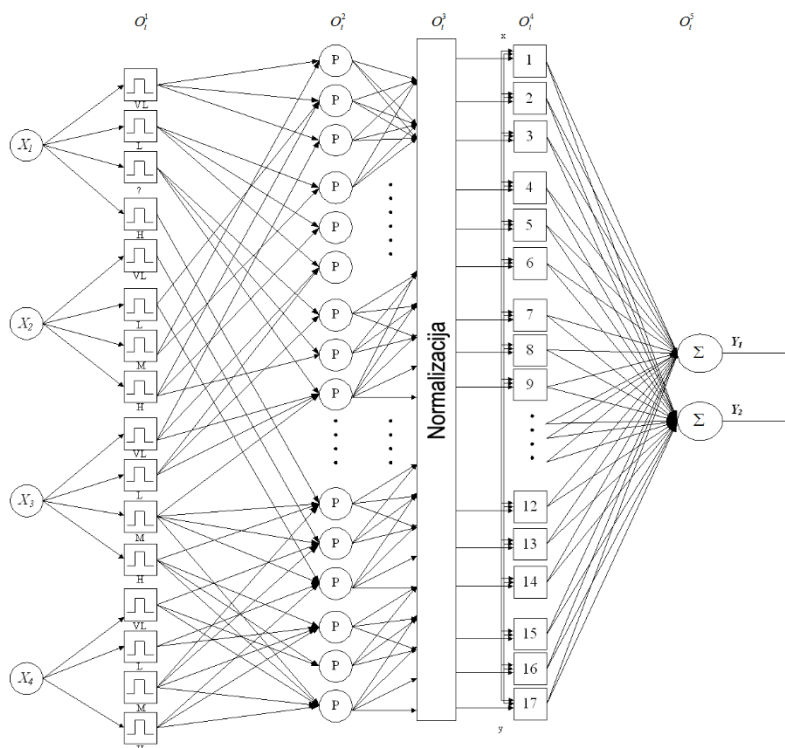
X_1	X_2	X_3	X_4	q	R
0,50	4,00	25,00	5,00	1,60	32,00
0,50	4,00	25,00	10,00	2,50	50,00
0,50	4,00	25,00	15,00	3,20	64,00
0,50	4,00	25,00	30,00	3,69	73,80
0,50	4,00	25,00	45,00	4,16	83,20
0,50	4,00	25,00	60,00	4,22	84,40
0,50	4,00	25,00	120,00	4,20	84,00
0,10	4,00	45,00	60,00	0,95	95,00
0,20	4,00	45,00	60,00	1,82	91,00
0,50	4,00	45,00	60,00	4,29	85,80
1,00	4,00	45,00	60,00	8,02	80,20
2,00	4,00	45,00	60,00	15,20	76,00

5,00	4,00	45,00	60,00	17,60	35,20
10,00	4,00	45,00	60,00	24,50	24,50
5,00	2,00	35,00	60,00	16,40	32,80
5,00	4,00	35,00	60,00	21,20	42,40
5,00	6,00	35,00	60,00	18,50	37,00
5,00	8,00	35,00	60,00	6,32	12,60
5,00	10,00	35,00	60,00	1,17	2,34
0,10	4,00	25,00	60,00	0,92	92,00
0,20	4,00	25,00	60,00	1,78	89,00
0,50	4,00	25,00	60,00	4,22	84,40
1,00	4,00	25,00	60,00	7,87	78,70
2,00	4,00	25,00	60,00	14,32	71,60
5,00	4,00	25,00	60,00	15,90	31,80
10,00	4,00	25,00	60,00	16,50	16,50
10,00	2,00	35,00	30,00	12,30	12,30
10,00	4,00	35,00	30,00	17,40	17,40
10,00	6,00	35,00	30,00	8,75	8,75

Analizom dobijenih podataka na izlazu FLS-a dobija se prosečna greška koja iznosi 8,371. Pored greške koja je visoka, FLS je za pojedine vrednosti ulaznih parametara bio preosetljiv, dok je za pojedine vrednosti bio nedovoljno osetljiv. Na slici 4.36 predstavljen je skup izlaznih vrednosti FLS-a, odnosno scenario koji opisuje reagovanje sistema za pojedine vrednosti ulaza. Ravne površine (platoi) predstavljaju mesta na kojima je FLS inertan za vrednosti ulaznih parametara, dok strmi delovi predstavljaju vrednosti ulaznih parametara za koje je FLS preosetljiv. Pokušaj da se greška na izlazu smanji i poboljša osetljivost FLS-a korekcijom baze pravila i promenom parametara MF-a nije dalo očekivane rezultate. Zbog svega navedenog izvršeno je preslikavanje FLS-a u ANFIS (slici 4.37).



Slika 4.36 a) ANFIS i b) FLS izlaz.



Slika 4.37 Arhitektura adaptivne neuro-fuzzy mreže.

Arhitektura ANFIS-a (slika 4.37) predstavljena je preko pet slojeva (eng. layer). Sa slike se uočava da se radi o ANFIS-u sa dve izlazne promenljive (multi output ANFIS - MANFIS). Arhitektura i konfiguracija MANFIS-a u značajnoj meri je usložnjena zbog većeg broja izlaza. Svaki čvor mreže u istom sloju izvršava funkciju istog tipa. Sa O_i^j označeni su izlazi i -tog čvora u j -tom sloju.

Sloj 1. Čvorovi prvog sloja predstavljaju lingvističke varijable ulaznih promenljivih koje su kvantifikovane fuzzy skupovima. Svaki čvor prvog sloja je adaptivan čvor i opisan je funkcijom pripadnosti $\mu_{xj}(x_i)$, gde $j = 1, 2$ predstavlja broj MF izlazne promenljive, a $i = 1, 2, 3, 4$ predstavlja broj ulaznih promenljivih. Kao što je prethodno naglašeno, MF su opisane gausovim funkcijama koje karakterišu dva parametra c (centar funkcije) i σ (širina funkcije).

$$\mathbf{Gaussian}(x, c, \sigma) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-c}{\sigma}\right)^2}. \quad (4.20)$$

Pošto su fuzzy pravila izražena u obliku „Ako – uslov, Tada - posledica“, kategorije ulaznih promenljivih koje su kvantifikovane fuzzy skupovima prikazane su adaptivnim čvorovima prvog sloja. Prvi sloj sadrži 4+4 jedinice koje predstavljaju broj lingvističkih deskriptora kvantifikovanih fazi skupova ("vrlo nisko", "nisko", "srednje", "visoko") za svaku ulaznu promenljivu.

Sloj 2. Svaka jedinica u ovom sloju je fiksna i računa minimalnu vrednost dve ulazne promenljive. Na primer, izlaz prve jedinice drugog sloja je dat sledećim izrazom:

$$\mathbf{w}_1 = \min\{\mu_L(X_1), \mu_M(X_2), \mu_L(X_3), \mu_M(X_4)\}. \quad (4.21)$$

Sloj 3. Svaki i -ti čvor u ovom sloju računa ukupnu težinu i -tog pravila iz baze pravila prema izrazu:

$$\mathbf{O}_i^3 = \overline{\mathbf{w}}_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}. \quad i = 1, \dots, n \quad (4.22)$$

Sloj 4. Vršni se proračun izlaza na osnovu konsekventnih parametara. Postupak se izvodi posebno za svaku izlaznu promenljivu.

$$\mathbf{O}_{i(1)}^4 = \mathbf{y}_{i(1)} = \overline{\mathbf{w}}_i \mathbf{f}_{i(1)}. \quad (4.23)$$

Sloj 5. Oba čvora petog sloja su fiksni čvorovi u kojima se računa izlazni rezultat ANFIS (Y_1 i Y_2). To su fuzzy skupovi sa određenim stepenima pripadnosti izlaznim vrednostima. Defazifikovane izlazne vrednosti Y_1 i Y_2 su realni brojevi koji se nalaze u intervalima definisanim u tabeli 4.30.

$$\mathbf{O}_{i(1)}^5 = \mathbf{Y}_i = \sum_i \mathbf{y}_{i(1)}. \quad (4.24)$$

ANFIS je obučavan kroz 3000 epoha. U procesu obučavanja izvršeno je podešavanje MF inicijalnog FLS-a, sa ciljem smanjenja greške koja je postojala na izlazu. U ovoj studiji za obučavanje ANFIS-a korišćen je „backpropagation“ algoritam. U početnoj fazi obučavanja ANFIS, pored „backpropagation“ algoritma, testirani su i algoritam simuliranog kaljenja i hibridni algoritam [Dreisetl 2003]. Međutim, tokom testiranja, model koji je obučavan „backpropagation“ algoritmom imao je manju grešku u odnosu na modele koji su obučavani algoritmom simuliranog kaljenja i hibridnim algoritmom.

„Backpropagation“ algoritam računa grešku rekurzivno (izvodi kvadratnu grešku uzimajući u obzir izlazne funkcije svakog od čvorova mreže), počevši od izlaznog sloja pa unazad do ulaznog sloja. Obučavanjem neuronske mreže numeričkim primerima prilagođavaju se polazni oblici MF-a. Ukoliko postoji razlika između dobijenih i očekivanih podataka vrše se modifikacije na vezama između neurona u cilju smanjenja greške tj. podešavaju se MF u adaptivnim čvorovima. U tabeli 4.34 prikazani su parametri funkcija pripadnosti ANFIS-a nakon obučavanja.

Tabela 4.34 Parametri funkcija pripadnosti posle obučavanja ANFIS.

Ulazne prom.	$MF 1$	$MF 2$	$MF 3$	$MF 4$
X_1	$\mu_{MF1}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-0.02895}{2.652}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-2.57}{1.915}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-7.818}{1.783}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_1) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-10.05}{1.659}\right)^2}$
X_2	$\mu_{MF1}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-2.118}{1.218}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-5.065}{1.229}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-7.3}{0.8546}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_2) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-9.963}{1.184}\right)^2}$
X_3	$\mu_{MF1}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-22.91}{2.83}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-26.15}{3.449}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-34.69}{3.738}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_3) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-40}{2.831}\right)^2}$
X_4	$\mu_{MF1}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-4.974}{16.28}\right)^2}$	$\mu_{MF2}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-41.47}{16.34}\right)^2}$	$\mu_{MF3}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-81.7}{16.12}\right)^2}$	$\mu_{MF4}(X_4) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-120}{16.28}\right)^2}$

Tokom obučavanja, podaci iz trening skupa x_k , $k = 1, 2, 3, 4$ (k predstavlja redni broj ulaznih vrednosti), periodično su propuštani kroz mrežu. U poređni prikaz vrednosti ANFIS-a (izračunate vrednosti q i R) i eksperimentalnih parametara (eksperimentalne vrednosti q i R) dat je u tabelama 4.35 i 4.36.

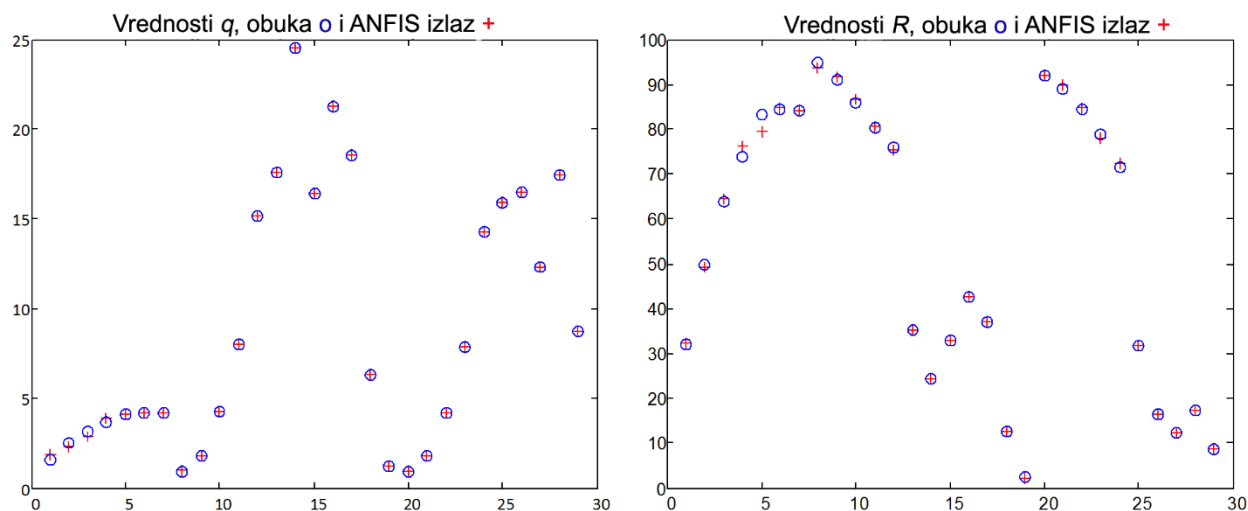
Tabela 4.35 Rezultati kapaciteta fitovanja ANFIS, prva i druga obuka.

R.Br.	Relativna greška (3.954)				Relativna greška (2.7122)			
	Izr. vr. (q i R)		Eksp. vr. (q i R)		Izr. vr. (q i R)		Eksp. vr. (q i R)	
1.	5,87	44,71	1,60	32,00	4,62	41,32	1,60	32,00
2.	6,29	47,26	2,50	50,00	5,05	46,77	2,50	50,00
3.	6,81	51,66	3,20	64,00	5,58	54,03	3,20	64,00
4.	7,98	74,17	3,69	73,80	6,75	76,81	3,69	73,80
5.	7,94	85,62	4,16	83,20	6,66	84,33	4,16	83,20
6.	7,52	86,03	4,22	84,40	6,17	84,33	4,22	84,40
7.	8,15	84,00	4,20	84,00	6,91	84,00	4,20	84,00
8.	7,05	90,14	0,95	95,00	4,74	93,65	0,95	95,00
9.	7,11	89,83	1,82	91,00	4,97	91,78	1,82	91,00
10.	7,40	88,59	4,29	85,80	6,03	86,76	4,29	85,80
11.	8,88	85,25	8,02	80,20	9,75	80,39	8,02	80,20
12.	19,62	74,17	15,20	76,00	18,36	75,42	15,20	76,00
13.	21,56	35,21	17,60	35,20	20,31	35,20	17,60	35,20
14.	28,45	24,50	24,50	24,50	27,21	24,50	24,50	24,50
15.	22,95	32,31	16,40	32,80	21,72	32,80	16,40	32,80
16.	22,49	44,67	21,20	42,40	21,23	42,40	21,20	42,40
17.	22,41	33,54	18,50	37,00	21,17	37,00	18,50	37,00
18.	10,40	14,72	6,32	12,60	9,17	12,60	6,32	12,60
19.	5,10	1,89	1,17	2,34	3,86	2,34	1,17	2,34
20.	7,20	87,74	0,92	92,00	4,99	91,64	0,92	92,00
21.	7,25	87,40	1,78	89,00	5,19	89,66	1,78	89,00
22.	7,52	86,03	4,22	84,40	6,17	84,33	4,22	84,40
23.	8,87	82,34	7,87	78,70	9,60	77,57	7,87	78,70
24.	18,73	70,13	14,32	71,60	17,53	72,31	14,32	71,60
25.	19,85	31,81	15,90	31,80	18,61	31,80	15,90	31,80
26.	20,45	16,50	16,50	16,50	19,21	16,50	16,50	16,50
27.	16,75	12,30	12,30	12,30	15,41	12,30	12,30	12,30
28.	20,84	17,40	17,40	17,40	19,70	17,40	17,40	17,40
29.	12,72	8,75	8,75	8,75	11,47	8,75	8,75	8,75

Tabela 4.36 Rezultati kapaciteta fitovanja ANFIS, treća i četvrta obuka.

R.Br.	Relativna greška (1,775)				Relativna greška (0,0912)			
	Izr. vr. (q i R)		Eksp. vr. (q i R)		Izr. vr. (q i R)		Eksp. vr. (q i R)	
1.	3,74	36,54	1,60	32,00	1,89	32,26	1,60	32,00
2.	4,11	46,77	2,50	50,00	2,31	49,37	2,50	50,00
3.	4,58	59,38	3,20	64,00	2,92	64,43	3,20	64,00
4.	5,74	79,04	3,69	73,80	3,89	76,28	3,69	73,80
5.	5,90	80,93	4,16	83,20	4,14	79,29	4,16	83,20
6.	5,71	84,45	4,22	84,40	4,23	84,64	4,22	84,40
7.	5,98	84,00	4,20	84,00	4,20	84,00	4,20	84,00
8.	2,87	93,62	0,95	95,00	0,96	93,61	0,95	95,00
9.	3,53	91,77	1,82	91,00	1,81	91,76	1,82	91,00
10.	5,77	86,78	4,29	85,80	4,29	86,80	4,29	85,80
11.	10,10	80,45	8,02	80,20	8,02	80,56	8,02	80,20
12.	16,88	75,37	15,20	76,00	15,20	75,25	15,20	76,00
13.	19,37	35,20	17,60	35,20	17,60	35,21	17,60	35,20
14.	26,27	24,50	24,50	24,50	24,50	24,50	24,50	24,50
15.	20,64	32,80	16,40	32,80	16,40	32,80	16,40	32,80
16.	20,46	42,40	21,20	42,40	21,20	42,45	21,20	42,40
17.	20,27	37,00	18,50	37,00	18,50	36,94	18,50	37,00
18.	8,18	12,60	6,32	12,60	6,32	12,62	6,32	12,60
19.	2,91	2,34	1,17	2,34	1,17	2,34	1,17	2,34
20.	2,99	91,73	0,92	92,00	0,92	91,89	0,92	92,00
21.	3,61	89,76	1,78	89,00	1,77	89,93	1,78	89,00
22.	5,71	84,45	4,22	84,40	4,23	84,64	4,22	84,40
23.	9,78	77,72	7,87	78,70	7,87	78,00	7,87	78,70
24.	16,13	72,33	14,32	71,60	14,32	72,38	14,32	71,60
25.	17,68	31,80	15,90	31,80	15,90	31,79	15,90	31,80
26.	18,27	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50
27.	14,17	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30
28.	19,08	17,40	17,40	17,40	17,40	17,40	17,40	17,40
29.	10,53	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75

Nakon završetka 3000 epoha obučavanja i smanjenja greške na vrednost 0,0912 zaključeno je da je greška prihvatljiva. Na slici 4.38 grafički je predstavljeno poklapanje rezultata adaptivne neuronske mreže sa eksperimentalnim podacima. Pored toga, zaključak je da je neuro-fuzzy mreža obučena i sposobna da generalizuje nove ulazne podatke za koje nije obučavana.



Slika 4.38 Poređenje rezultata ANFIS-a sa eksperimentalnim rezultatima (za vrednosti q i R).

Greške za četiri obuke za izračunate izlazne promenljive q i R su date u tabelama 4.37 i 4.38.

Tabela 4.37 Greške četiri obuke ANFIS za promenljivu q .

Funkcije greški	1. obuka	2. obuka	3. obuka	4. obuka
MPSD	231,436	148,9151	82,82789	4,4465
HYBRID	739,01	314,995	112,2063	0,41081
ARE	128,4025	84,48049	51,22019	1,483229
ARS	2,186865	1,407115	0,78265	0,042015
ERRSQ	502,4858	236,1604	104,6226	0,2395
NSD	218,6865	140,7115	78,265	4,201548
SRE	126,6584	83,22103	50,27182	1,475794
IS	0,977899	0,989613	0,995398	0,999989
χ^2	0,004215	0,408112	0,98151	1
R^2	0,965823	0,984067	0,990744	0,999833

Tabela 4.38 Greške četiri obuke ANFIS za promenljivu R .

Funkcije greški	1. obuka	2. obuka	3. obuka	4. obuka
MPSD	10,77206	6,810465	3,801644	1,338092
HYBRID	38,99827	18,74213	6,764037	1,414075
ARE	5,36317	2,231836	1,579559	0,686711
ARS	0,101786	0,064353	0,035922	0,012644
ERRSQ	452,4382	213,1142	91,0653	28,387
NSD	10,17864	6,435285	3,592216	1,264378
s_{RE}	4,403864	2,725171	1,678797	0,872117
r_S	0,9801	0,990627	0,995995	0,998751
χ^2	0,99978	1	1	1
R^2	0,983181	0,992078	0,996314	0,998945

Analiziranjem greški iz četiri obuke za izračunate izlazne promenljive q i R datih u tabelama 4.37 i 4.38 može se zaključiti da je nakon četvrte obuke postignuto značajno smanjenje greški, što je naročito izraženo za parametar q . ANFIS metoda se stoga može primeniti za predikciju ovih, ali i drugih izlaznih parametara procesa adsorpcije, što doprinosi do smanjivanja broja eksperimenata potrebnih za istraživanje procesa adsorpcije.

Reference poglavlja 4

- [1] AL-Othman, Z. A., Ali, R., Naushad, Mu. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 184, 238–247.
- [2] AL Othman, Z. A., Naushad, M., Ali, R. (2013). Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid. *Environmental Science and Pollution Research.*, 20(5), 3351–3365.
- [3] Ansari, M., Naghib, S. M., Moztarzadeh, F., Salati, A. (2011). Synthesis and Characterisation of Hydroxyapatite-Calcium Hydroxide for Dental Composites. *Ceramics-Silikáty*, 55(2), 123–126.
- [4] Arrhenius, S. A. (1889). Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrade der Elektrolyte. *Z. Physik. Chem.*, 4, 96–116.
- [5] Bajić, Z. J., Djokić, V. R., Veličković, Z. S., Vuruna, M. M., Ristić M. Dj., Ben Issa N., Marinković A. D. (2013b). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on Removal of Cd(II), Pb(II) and As(V) from Wastewater Using Carp (*Cyprinus Carpio*) Scales (Article), *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8(4), 1581–1590.
- [6] Bajić, Z. J., Marinković, A. D., Veličković, Z. S., Bogdanov, J. Đ., Djokić, V. R., Perić-Grujić, A. A., Gigović, Lj. J. (2013a). Column adsorption of As(III) and As(V) using copper coated tufa: Bohart-Adams model. *6th Symposium Chemistry and Environmental Protection „Envirochem 2013“*, 21-24 May, Vršac, Serbia.
- [7] Bajić, Z. J., Veličković, Z. S., Djokić, V. R., Perić-Grujić, A. A., Ovidiu, E., Uskoković, P. S., Marinković, A. D. (2016). Adsorption study of Arsenic removal by novel hybrid copper impregnated Tufa adsorbents in a batch system. *CLEAN Air Water Soil*, 000, 000.
- [8] Bajić, Z., Veličković, Z., Bogdanov, J., Karkalić, R., Jovanović, D. (2015). Optimization of As(V) adsorption on carp scale using response surface methodology. *Book of abstracts from the 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection „Envirochem 2015“*, Palić, Serbia 9-12 June.
- [9] Bartczak, P., Norman, M., Klapiszewski, Ł., Karwańska, N., Kawalec, M., Baczyńska, M., Wysokowski, M., Zdarta, J., Ciesielczyk, F., Jesionowski, T. (2015). Removal of nickel(II)

- and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. *Arab. J. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.018>
- [10] Boyd, G. E., Adamson, A. W., Myers Jr, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics 1. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836–2848.
- [11] Bradl, H. (2005). *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*. Academic Press.
- [12] Ciesielczyk, F., Bartczak, P., Jesionowski, T. (2015). A comprehensive study of Cd(II) ions removal utilizing high-surface-area binary Mg-Si hybrid oxide adsorbent. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 3613–3626.
- [13] Ciesielczyk, F., Bartczak, P., Wieszczycka, K., Siwinska-Stefanska, K., Nowacka, M., Jesionowski, T. (2013). Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides. *Adsorption*, 19, 423–434.
- [14] Cifrulak, S. D. (1970). High pressure mid-infrared studies of calcium carbonate. *Am. Mineral.*, 55, 815–824.
- [15] Colella, C., Mumpton F. A. (Eds.), (2000). *Natural Zeolites for the Third Millennium*, De Frede-Editore, Napoli.
- [16] Domingo, J. L. (1995). Prevention by chelating agents of metal-induced developmental toxicity. *Reprod Toxicol.*, 9, 105–113.
- [17] Dreiseitl, S., Ohno-Machado, L. (2002). Logistic regression and artificial neural network classification models: a methodology review. *Journal of biomedical informatics*, 35(5), 352–359.
- [18] Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 280, 309–315.
- [19] Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156, 2–10.
- [20] Goswami, A., Raul, P. K., Purkait, M. K. (2012). Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chem. Eng. Res. Design*, 90(9), 1387–1396.
- [21] Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*, 136, 681–689.

- [22] Hong, J., Zhu, Z., Lu, H., Qiu, Y. (2014). Synthesis and arsenic adsorption performances of ferric-based layered double hydroxide with α -alanine intercalation. *Chem. Eng. J.*, 252, 267–274.
- [23] Ikoma, T., Kobayashi, H., Tanaka, J., Walsh, D., Mann, S. (2003). Physical properties of type I collagen extracted from fish scales of *Pagrus major* and *Oreochromis niloticus*. *International journal of biological macromolecules*, 32(3), 199–204.
- [24] Jafari, S. A., Cheraghi, S., Mirbakhsh, M., Mirza, R., Maryamabadi, A. (2015). Employing Response Surface Methodology for Optimization of Mercury Bioremediation by *Vibrio parahaemolyticus* PG02 in Coastal Sediments of Bushehr, Iran. *Clean Soil Air Water*, 43(1), 118–126.
- [25] Klapiszewski, Ł., Bartczak, P., Wysokowski, M., Jankowska, M., Kabat, K. (2015). Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel ‘green’ sorbent for hazardous metal ions removal. *Chem. Eng. J.*, 260, 684–693.
- [26] Kongsri, S., Janpradit, K., Buapa, K., Techawongstien, S., Chanthai, S. (2013). Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chemical engineering journal*, 215, 522–532.
- [27] Malana, M. A., Qureshi, R. B., Ashiq, M. N. (2011). Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.*, 172(2-3), 721–727.
- [28] Markovski, J. S., Djokić, V., Milosavljević, M., Mitrić, M., Perić-Grujić, A. A., Onjia, A. E., Marinković, A. D. (2014b). Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Ultrason. Sonochem.*, 21, 790–801.
- [29] Markovski, J. S., Marković, D. D., Đokić, V. R., Mitrić, M., Ristić, M. Đ., Onjia, A. E., Marinković, A. D. (2014a). Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chem. Eng. J.*, 237, 430–442.
- [30] Myers, R. H., Montgomery, C. M. (1995). *Response Surfaces Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley, New York.
- [31] Naushad, M., Khan, M. R., AL Othman, Z. A., Al Sohaimi, I., Rodriguez-Reinoso, F., Turki, T. M., Ali, R. (2015). Removal of BrO₃⁻ from drinking water samples using newly developed

- agricultural waste-based activated carbon and its determination by ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 15853–15865.
- [32] Naushad, Mu., AL Othman, Z. A., Khan, M. R., Wabaidur, S. M. (2013). Removal of Bromate from Water Using De-Acidite FF-IP Resin and Determination by Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Clean Soil Air Water*, 41, 528–533.
- [33] Pamučar, D., Vasin Lj., Lukovac L. (2014). Selection of railway level crossings for investing in security equipment using hybrid DEMATEL-MARICA model. *XVI International Scientific-expert Conference on Railway, Railcon 2014*, 89–92.
- [34] Pillewan, P., Mukherjee, S., Roychowdhury, T., Das, S., Bansiwala, A., Rayalu, S. (2011). Removal of As(III) and As(V) from water by copper oxide incorporated mesoporous alumina. *J. Hazard. Mater.*, 186(1), 367–375.
- [35] Puigdomenech, I. (2004). *Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software*. KTH Royal Institute of Technology.
- [36] Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716–724.
- [37] Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Thomas, P. (2002). Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 23(4), 1065–1072.
- [38] Reichenberg, D. (1953). Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 589–598.
- [39] Roth, T. R., Reddy, K. J. (2008). in Bundschuh J., (Ed.), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*. Taylor & Francis, London.
- [40] Sahiner, N., Demirci, S., Sahiner, M., Yilmaz, S., Al-Lohedan, H. (2015). The use of superporous p(3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride cryogels for removal of toxic arsenate anions. *J. Environ. Manage.*, 152, 66–74.
- [41] Saleh, T. A., Agrawal, S., Gupta, V. K. (2011). Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate. *Appl. Catal. B*, 106, 46–53.
- [42] Sarkar, S., Blaney, L. M., Gupta, A., Ghosh, D., SenGupta, A. K. (2007). Use of ArsenX^{np}, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent. *React. Funct. Polym.*, 67, 1599–1611.

- [43] Scherrer, P. (1918). Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 2, 98–100.
- [44] Schmid, G. (Ed.) (2006). *Nanoparticles: From Theory to Application*. Wiley.
- [45] Shahmiri, M., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Asim, N., Bakhtyar, B., Zaharim, A., Sopian, K. (2013). Effect of pH on the synthesis of CuO nanosheets by quick precipitation method, *WSEAS Trans Environ Dev*, 9(2), 137–145.
- [46] Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C. (2000). *Spectrometric identification of organic compounds*. 6th Ed. New York, John Wiley & Sons.
- [47] Tsair-Fuh, L., Jun-Kun, W. (2001). Adsorption of Arsenite and Arsenate within activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics. *Water Research*, 35(8), 2049–2057.
- [48] Veličković, Z. S., Vuković, G. D., Marinković, A. D., Moldovan, M. S., Perić-Grujić, A. A., Uskoković, P. S., Ristić, M. Đ. (2012). Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 181-182, 174–181.
- [49] Veličković, Z. S., Marinković, A. D., Bajić, Z. J., Marković, J. M., Perić-Grujić, A. A., Uskokovic, P. S., Ristic, M. D. (2013). Oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the separation of low concentration arsenate from water. *Separation Science and Technology*, 48(13), 2047–2058.
- [50] Vieira, E. F., Cestari, A. R., Carvalho, W. A., Oliveira, C. D. S., Chagas, R. A. (2012). The use of freshwater fish scale of the species *Leporinus elongatus* as adsorbent for anionic dyes. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(3), 1407–1412.
- [51] Vuković, G. D., Marinković, A. D., Čolić, M., Ristić, M. Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A. A., Uskoković, P. S. (2010). Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 238–248.
- [52] Vuković, G. D., Marinković, A. D., Skapin, S. D., Ristić, M. Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A. A., Uskoković, P. S. (2011). Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes. *Chemical engineering journal*, 173(3), 855–865.
- [53] Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J., Chen, S. (2014). Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *J. Hazard. Mater.*, 268, 124–131.

- [54] Wang, T., Yang, W., Song, T., Li, C., Zhang, L., Wang, H., Chai, L. (2015). Cu doped Fe₃O₄ magnetic adsorbent for arsenic: synthesis, property and sorption application. *RSC Advances*, 5(62), 50011-50018.
- [55] Wood, L. D. (2002). *A study on the influence of pH on the adsorption capacity of soil*. University of Missouri-Rolla.
- [56] Wysokowski, M., Klapiszewski, Ł., Moszyński, D., Bartczak, P., Szatkowski, T., Majchrzak, I., Siwińska-Stefańska, K., Bazhenov, V. V., Jesionowski, T. (2014). Modification of Chitin with Kraft Lignin and Development of New Biosorbents for Removal of Cadmium(II) and Nickel(II) Ions. *Mar. Drugs*, 12, 2245–2268.

POGLAVLJE 5

Zaključak

Cilj predložene doktorske teze je upotreba prirodnih jeftinih materijala koja bi uz modifikaciju posedovala optimalna adsorpciona i desorpciona svojstva primenljiva u realnim sistemima. Novi materijali na bazi minerala kalcita, za uklanjanje jona arsenita i arsenata, i minerala apatita za uklanjanje jona kadmijuma, olova, arsenata i arsenita se mogu uspešno koristiti jer imaju dobar afinitet prema ispitivanim jonima. Novi adsorbenti, dobijeni modifikacijom, su detaljno ispitani i okarakterisani primenom različitih instrumentalnih tehnika: SEM, TEM, XRD, FTIR, pH_{PZC} , BET itd. Pokazalo se da dodatak nanočestica bakra značajno povećava moć adsorpcije kalcita prema jonima arsena. Na primeru adsorpcije As(III) na adsorbent dobijen iz krljušti šarana pokazano je da je moguće vršiti optimizaciju procesa adsorpcije i modelovanje u neuro-fuzzy okruženju sa ciljem smanjivanja broja potrebnih eksperimenata i optimizacije procesa adsorpcije.

Dobijeni su sledeći opšti zaključci za adsorbent T-Cu (mineral kalcit):

- Poboľšane teksturne osobine T-Cu(A) u odnosu na bigar (specifična površina i poroznost) ukazuju na veću dostupnost površinski aktivnih mesta što može uticati na povećanje sposobnosti adsorbenta za uklanjanje kontaminanata.
- Sadržaj drugih jona u vodi čak i pri visokim koncentracijama uzrokuje neznatno smanjenje efikasnosti uklanjanja arsena na T-Cu(A).
- Utvrđeno je da su najbolji modeli adsorpcionih izoterma za adsorpciju As(III) na T-Cu(A) Jovanović-Freundlich, na T-Cu(B) Sips i na T-Cu(C) Jovanović, dok je za adsorpciju As(V) na T-Cu(A) Jovanović-Freundlich, na T-Cu(B) Sips i na T-Cu(C) Sips. Rezultati modelovanja parametara adsorpcije upotrebom Langmuir modela pokazuju visok izračunat kapacitet adsorpcije na T-Cu(A): $67,83 \text{ mg g}^{-1}$ za As(III) i $104,62 \text{ mg g}^{-1}$ za As(V), i opadajući trend kapaciteta adsorpcije sa povećanjem granulacije adsorbenta. Dobar adsorpcioni kapacitet T-Cu u odnosu na čist bigar ($4,65 \text{ mg g}^{-1}$ za As(III) i $6,84 \text{ mg g}^{-1}$ za As(V)) se može objasniti i pozitivnim zeta potencijalom nanočestica CuO od 31 mV na pH 7 i T-Cu od $16,5 \pm 0,6 \text{ mV}$ na pH 6.

- Adsorpcija arsena na T-Cu(A) u zavisnosti od vremena je pokazala brzu adsorpciju: 94% od ravnotežnog kapaciteta adsorpcije je uklonjeno As(III) i 96% As(V) u vremenu od 30 minuta. Kinetički parametri su određeni na osnovu nelinearne metode najmanjih kvadrata i utvrđeno je da je najbolji model pseudo-drugog reda.
- Izračunate vrednosti energije aktivacije ukazuju da je intrapartikularna difuzija korak koji određuje brzinu adsorpcije jer se njene vrednosti nalaze između 8 i 22 kJ mol⁻¹, što je tipično za procese kontrolisane difuzijom.
- Pokazano je da je zavisnost procesa adsorpcije od vremena na T-Cu česticama višestruke prirode jer na nju utiču u prvom delu difuzija preko graničnog sloja, a u drugom delu intrapartikularna difuzija koja odgovara prenosu mase u mezo i makroporama.
- Negativne vrednosti promene standardne slobodne energije ukazuju na veću izvodljivost adsorpcije na višim temperaturama, dok pozitivne promene standardne entropije na svim temperaturama ukazuju na veći nered sistema u trenutku ravnoteže, da je proces adsorpcije spontan i da je proces na čije odvijanje utiče entropija. Termodinamički parametri slabo zavisi od granulacije adsorbenta.
- Korišćenjem T-Cu(C) kao najprihvatljivijeg adsorbenta za praktičnu aplikaciju, sa kolonom dimenzija 0,8 × 22 cm, protoka od 0,75 cm³ min (*EBCT* ≈ 13 min) dobija se adsorpcioni kapacitet od 39,26 mg g⁻¹ za As(III) i 69,98 mg g⁻¹ za As(V), prema Yoon-Nelson modelu. Rezultati iz ove studije pokazuju da kraće *EBCT* vreme pogoduje smanjenju kapitalnih troškova, ali i povećanju frekvencije regeneracije adsorbenta.
- Kao najefikasniji desorpcioni sistem za T-Cu(A-C) se pokazala smeša NaOH/NaCl (0,5/0,5).

Dobijeni su sledeći opšti zaključci za adsorbent CSHAp (mineral apatit):

- CSHAp poseduje znatno manju specifičnu površinu od T-Cu, ali mnogo veću zapreminu pora i mnogo manji srednji prečnik pora.
- Prisustvo drugih jona malo utiče na adsorpciju jona kadmijuma i olova, ali prilično utiče na adsorpciju arsenata. Prilikom uklanjanja jona kadmijuma i olova zapaža se mala promena u koncentraciji silikata i fosfata, ali značajno smanjenje koncentracija bakra i cinka. Ovo ukazuje na veliki potencijal adsorbenta CSHAp za uklanjanje divalentnih katjona i njihovih smeša u vodi. Ostali joni značajno utiču na smanjenje kapaciteta

adsorpcije arsenata iz realnih uzoraka vode, naročito hrom, mangan i cink jer se njihovim vezivanjem na aktivna mesta adsorbenta isti zasićuje i onemogućava se bolja adsorpcija arsenata.

- Utvrđeno je da je najbolji model adsorpcione izoterme za adsorpciju jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp Langmuir izoterma. Rezultati modelovanja parametara adsorpcije upotrebom Langmuir modela pokazuju visok izračunat kapacitet adsorpcije na CSHAp za temperaturu 20°C: 64,4 mg g⁻¹ za Cd(II), 55,4 mg g⁻¹ za Pb(II) i 28,8 mg g⁻¹ za As(V), i rastući trend kapaciteta adsorpcije sa povećanjem temperature.
- Adsorpcija jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp je pokazala da je najbolji model pseudo-drugog reda.
- Na osnovu izračunatih termodinamičkih parametara se mogu dobiti neke informacije koje se tiču mehanizma procesa adsorpcije jona Cd(II), Pb(II) i As(V) na CSHAp. Negativne vrednosti promene standardne slobodne energije i pozitivne promene standardne entropije na svim temperaturama ukazuju da je proces adsorpcije spontan. Proces adsorpcije je endoterman za sve adsorbate, što se vidi iz pozitivnih vrednosti promene entropije. Smanjenje promene slobodne Gibsove energije sa porastom temperature ukazuje na porast spontanosti adsorpcije.
- Optimizacija vrednosti nezavisnih promenljivih sa ciljem postizanja optimalnih vrednosti kapaciteta adsorpcije i procenta uklanjanja jona As(III) na CSHAp je izvršena pomoću višestruke odzivne metode poželjnosti. Kriterijumi za ulazne parametre su postavljeni na sledeći način: početna koncentracija, pH vrednost, temperatura i vreme trebaju biti u datom intervalu eksperimentalnih istraživanja. Na ovaj način su dobijene vrednosti kapaciteta adsorpcije od 24,5 mg g⁻¹ i procenta uklanjanja od 73,9% sa maksimalnom vrednošću poželjnosti od 0,879. Optimalne vrednosti izlaznih promenljivih su dobijene za sledeće ulazne vrednosti: $C_0 = 3,9 \text{ mg g}^{-1}$, $\text{pH} = 4,2$, $T = 40^\circ\text{C}$ i $t = 120 \text{ min}$. Na osnovu dijagrama perturbacije se može zaključiti da su odzivi osetljivi na sve faktore.
- Analiziranjem greški iz četiri obuke za izračunate izlazne promenljive q i R može se zaključiti da je nakon četvrte obuke postignuto značajno smanjenje greški, što je naročito izraženo za parametar q . ANFIS metoda se stoga može primeniti za predikciju ovih, ali i drugih izlaznih parametara procesa adsorpcije, što doprinosi do smanjivanja broja eksperimenata potrebnih za istraživanje procesa adsorpcije.

Osnovne hipoteze iz ove disertacije su potvrđene.

1. Prirodni materijali na bazi kalcita i apatita se mogu efikasno koristiti za uklanjanje teških metala olova, kadmijuma i arsena iz vode.
2. Modifikacijom adsorbenata nanočesticama bakra se poboljšava njegov afinitet prema teškim metalima, odnosno postiže se bolji procenat uklanjanja jona kontaminanata iz vode.
3. Moguće je izvršiti modelovanje sistema adsorpcije tako da se za ispitivanje procesa koristi manji broj eksperimenata.
4. Sistem adsorpcije se može optimizovati upotrebom softverskog alata.
5. Moguće je razviti efikasan kontinualni (protočni sistem) adsorpcije teških metala.
6. Adsorbenti se mogu koristiti ponovo nakon procesa desorpcije.

Pravci daljeg istraživanja

Ekperimentalni i računski rad u okviru ove disertacije su ukazali na nove pravce istraživanja na koje bi trebalo potražiti odgovore u budućem radu:

- Mogućnost adsorpcije teških metala iz zemljišta na lokacijama gde se vrši aktiviranje UbS;
- Adsorpcija drugih jona koji se javljaju na mestima gde se vrši aktiviranje UbS na istim ili drugim adsorbentima, npr. žive, nikla, hroma, mangana, molibdena, antimona;
- Adsorpcija organskih zagađujućih supstanci iz vode, prvenstveno eksplozivnih materija i produkata njihovog razlaganja i degradacije;
- Upotreba drugih nanočestica za modifikaciju adsorbenta;
- Modifikacija adsorbenta CSHAp sa nanočesticama i ispitivanje adsorpcije u protočnom sistemu za ovaj adsorbent;
- Primena ovih adsorbenata za adsorpciju teških metala iz smeše različitih jona;