



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



**mr Aleksandra Šučurović**

**KINETIKA I MEHANIZAM UKLANJANJA ODABRANIH  
METALA IZ VODE ADSORPCIJOM NA  
AMINOFUNKCIONALIZOVANOM UGLJENIČNOM  
NANOMATERIJALU**

**-doktorska disertacija-**

**Novi Sad, 2017**



*Ova doktorska disertacija rađena je u obrazovnoj Laboratoriji za zaštitu životne sredine „docent dr Milena Dalmacija“ na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju Prirodno matematičkog fakulteta u Novom Sadu.*

*Posebnu zahvalnost želim da uputim mentorki vanrednom profesoru dr Jeleni Tričković na korisnim savetima i sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Prof. dr Boži Dalmaciji želim da se zahvalim na ukazanom poverenju i prilici da budem deo istraživačkog tima u okviru kojeg su proistekli rezultati ove doktorske disertacije, kao i na odličnim uslovima za rad.*

*Veliku zahvalnost dugujem docentu dr Snežani Maletić i docentu dr Marijani Kragulj-Isakovski na pomoći oko planiranja i izvođenja eksperimenata.*

*Ogromnu zahvalnost dugujem mojoj dragoj prijateljici i kolegici docentu dr Ani Popović-Bijelić, na podršci svih ovih godina što je u mene verovala, razumela me i podržavala. Hvala svim prijateljima koji su bili uz mene.*

*I na kraju, neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porodici, a naročito Mariu, Ivi i Eleni koji su moja najveća sreća, podrška i smisao mog života.*

*Novi Sad, 2017.*

*Autor*

## *Lista skraćenica*

<b>AAS</b>	Atomski apsorpcioni spektrofotometar (eng. atomic absorption spectrophotometer)
<b>AC</b>	Aktivni ugalj (eng. activated carbon)
<b>ACF</b>	Vlakna aktivnog uglja (eng. activated carbon fibers)
<b>BET</b>	Metoda Brunauer-Emmett-Teller-a
<b>BJH</b>	Model desorpcione izoterme po Barrett-Joyner-Halend-u
<b>CCVD</b>	Katalitičko hemijska depozicija gasa (eng. catalytic chemical vapour deposition)
<b>CNM</b>	Ugljenični nanomaterijali (eng. carbon nanomaterials)
<b>CNT</b>	Ugljenične nanocevi (eng. carbon nanotubes)
<b>CVD</b>	Hemijska depozicija iz parne faze (eng. chemical vapour deposition)
$E_a$	Energija aktivacije adsorpcije
<b>US EPA</b>	Američka Agencija za zaštitu životne sredine (eng. United States Environmental Protection Agency)
<b>FTIR</b>	Infracrvena spektrofotometrija sa Fourier-ovom transformacijom (eng. Fourier transform infrared spectroscopy)
<b>GAC</b>	Granulovani aktivni ugalj (eng. granulated activated carbon)
<b>HSAB</b>	Tvrde i meke kiseline i baze (eng. hard and soft acids and bases)
<b>IR</b>	Infracrvena spektroskopija (eng. infrared spectroscopy)
<b>IUPAC</b>	Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (eng. International Union of Pure and Applied Chemistry)
<b>MDL</b>	Granica detekcije metode (eng. method detection limit)
<b>MGO-SA</b>	Magnetne čestice obložene sulfanilnom kiselinom (eng. magnetic graphene oxide-supported sulfanilic acid)
<b>MOCS</b>	Pesak obložen mangan oksidom (eng. manganese oxide coated sand)

<b>MPGI</b>	Vrsta smole (eng. magnetic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> –glycidyl methacrylate–iminodiacetic acid– styrene–divinyl benzene resin)
<b>MWCNT</b>	Višeslojne ugljenične nanocevi (eng. multiwalled carbon nanotubes)
<b>MWCNT-NH<sub>2</sub></b>	Amino funkcionalizovane višeslojne ugljenične nanocevi (eng. amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes)
<b>NMO</b>	Nanometalni oksidi (eng. nanometaloxides)
<b>OMS</b>	Oktahedralna molekulska sita (eng. octahedral molecular sieves)
<b>PAC</b>	Aktivni ugalj u prahu (eng. powdered activated carbon)
<b>pH<sub>tmn</sub></b>	Tačka nultog naelektrisanja
<b>POM</b>	Prirodne organske materije
<b>PSU</b>	Ultrafiltracija potpomognuta prisustvom polimera (eng. polymer- supported ultrafiltration)
<b>PQL</b>	Praktična granica određivanja (eng. practical quantitation limits)
<b>SDS</b>	Natrijum dodecil sulfat (eng. sodium dodecylsulfate)
<b>SP</b>	Specifična površina
<b>SWCNT</b>	Jednoslojne ugljenične nanocevi (eng. single walled carbon nanotubes)
<b>UF</b>	Ultrafiltracija
<b>WHO</b>	Svetska Zdravstvena Organizacija (eng. World Health Organization)
<b>ZP</b>	Zapremina pora

# *Sadržaj*

<b>1 UVOD</b> .....	1
<b>2 TEORIJSKI DEO</b> .....	4
2.1 HEMIJA PRIRODNIH I OTPADNIH VODA .....	4
2.2 METALI U AKVATIČNIM SISTEMIMA .....	5
2.3 OSOBINE, TOKSIČNOST, SPECIJACIJA I KONCENTRACIJE ARSENA, BAKRA, OLOVA, KADMIJUMA I HROMA U VODENOJ SREDINI .....	8
2.4 KONVENCIONALNE METODE ZA UKLANJANJE ARSENA I METALA IZ VODE.....	18
2.5 ADSORPCIJA I KARAKTERISTIKE ADSORPCIONIH PROCESA .....	24
2.5.1 Kinetika adsorpcije.....	27
2.5.2 Adsorpciona ravnoteža .....	31
2.6 ADSORPCIJA ARSENA I METALA IZ VODE .....	37
2.7 UGLJENIČNE NANOCEVI.....	42
2.8 AGREGACIONO-DISPERZIONI STATUS UGLJENIČNIH NANOCEVI.....	46
2.9 METODE DISPERZIJE UGLJENIČNIH NANOCEVI.....	48
2.9.1 Disperzija ugljeničnih nanocevi posredstvom ultrazvuka .....	49
2.9.2 Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi .....	50
2.10 ADSORPCIJA TEŠKIH METALA NA UGLJENIČNIM NANOCEVIMA .....	54
2.10.1 Adsorpcione osobine CNT .....	54
2.10.2 Mehanizam adsorpcije teških metala na CNT .....	55
2.10.3 Uticaj pH vrednosti na adsorpciju jona teških metala na CNT .....	62
2.10.4 Uticaj jonske jačine na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT .....	65
2.10.5 Uticaj temperature na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT .....	66
2.10.6 Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT .....	67
2.10.7 Uticaj količine CNT na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT.....	68
2.10.8 Termodinamički parametri .....	68
2.10.9 Regeneracija i desorpcija CNT.....	69

<b>3 EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	71
3.1 METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA.....	71
3.2 ODABIR NANOMATERIJALA, METALA I ANJONA .....	72
3.3 SINTEZA NANOMATERIJALA.....	73
3.4 KARAKTERIZACIJA NANOMATERIJALA.....	74
3.4.1 Određivanje pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{\text{tn}}$ ) .....	74
3.4.2 Određivanje specifične površine i zapremine pora MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	75
3.4.3 Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR) .....	75
3.5 KINETIKA ADSORPCIJE NA MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	75
3.6 ADSORPCIONE IZOTERME NA MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	78
3.7 ISPITIVANJE UTICAJA pH VREDNOSTI RASTVORA NA ADSORPCIJU ARSENA I ODABRANIH METALA .....	80
3.8 ISPITIVANJE UTICAJA ANJONA NA ADSORPCIJU .....	81
3.9 AAS ANALIZA UZORAKA ARSENA I ODABRANIH METALA .....	81
3.10 ANALIZA PODATAKA .....	82
<b>4 REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	83
4.1 KARAKTERIZACIJA NANOMATERIJALA.....	83
4.1.1 pH vrednost tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{\text{tn}}$ ).....	83
4.1.2 Specifična površina i zapremina pora.....	85
4.1.3 FTIR analiza .....	86
4.2 ADSORPCIONA KINETIKA .....	87
4.2.1 Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje arsena i odabranih metala .....	87
4.2.2 Modelovanje brzine sorpcije jona arsena i ispitivanih metala na MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	92
4.3 ADSORPCIJA U RAVNOTEŽNIM USLOVIMA.....	105
4.4 UTICAJ pH VREDNOSTI NA ADSORPCIJU ARSENA I ODABRANIH JONA METALA.....	114
4.4.1 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju arsena .....	115
4.4.2 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju dvovalentnih jona metala (bakra, olova i kadmijuma) .....	117

4.4.3	Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju šestovalentnog hroma .....	120
4.4.4	Poređenje efikasnosti uklanjanja arsena i metala na MWCNT-NH <sub>2</sub> sa efikasnošću drugih ispitivanih i komercijalnih adsorbenata.....	122
4.5	UTICAJ ANJONA NA ADSORPCIJU ARSENA I ODABRANIH JONA METALA .....	124
4.5.1	Uticaj anjona na adsorpciju arsena na MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	125
4.5.2	Uticaj anjona na adsorpciju bakra na MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	129
4.5.3	Uticaj anjona na adsorpciju olova na MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	134
4.5.4	Uticaj anjona na adsorpciju kadmijuma na MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	135
4.5.5	Uticaj anjona na adsorpciju hroma na MWCNT-NH <sub>2</sub> .....	138
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>148</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>153</b>
	<b>Biografija</b> .....	<b>172</b>
	<b>KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA</b> .....	<b>173</b>



# 1 UVOD

Jedan od najvećih problema u svetu, pa i kod nas jeste problem zagađenja životne sredine različitim organskim i neorganskim supstancama. Ubrzana industrijalizacija i urbanizacija, kao i nekontrolisano i neracionalno ispuštanje industrijskih efluenata u okolinu, dovelo je do zagađenja vazduha, vodenih resursa i zemljišta. Najčešće zagađujuće materije životne sredine svakako su teški metali čije poreklo u životnoj sredini može poticati od prirodnih i antropogenih izvora. Iako prirodno prisutni, kao takvi ne snose najveću odgovornost za zagađenje životne sredine, već su za to odgovorni antropogeni izvori u koje se ubrajaju metalurška industrija, proizvodnja baterija, rudarstvo, prerada nafte, proizvodnja boja, pesticida, pigmenata, itd. (*Wan Ngah and Hanafiah, 2008*). Vodeni resursi zagađeni teškim metalima predstavljaju jedan od najznačajnijih problema. Kao što je poznato, teški metali nisu podložni procesu biodegradacije za razliku od organskih polutanata i imaju snažno izraženu tendenciju ka akumulaciji u živim organizmima. U zavisnosti od vrste i koncentracije, potencijalno su toksični po ljudsko zdravlje, akvatični svet i uopšteno za celu životnu sredinu.

Postoji veliki broj različitih postupaka za tretman zagađenih voda počevši od tradicionalnih tehnika poput hemijske precipitacije, koagulacije i flotacije ili oksido-redukcije, ali i vrlo skupih postupaka kao što su jonska izmena, membranska filtracija i elektroliza. Nasuprot brojnim prednostima spomenutih metoda, javljaju se i određeni nedostaci koji se ogledaju u velikoj potrošnji energije, stvaranju sekundarnog otpada, niskoj selektivnosti, itd. (*Fu and Wang 2011; Barakat, 2011*). Savremeni tehnološki postupci u domenu separacionih tehnologija stavljaju naglasak na cenu primenjenih materijala i tehnika, a samim tim i na ekonomsku isplativost samog procesa prečišćavanja voda. Mnoge studije su pokazale da je adsorpcija jedna od najčešće korišćenih metoda za uklanjanje teških metala iz zagađenih vodenih resursa (*Vuković et al., 2011; Hu et al., 2009; Fu and Wang, 2011*). Ono što je izdvaja od ostalih i čini je

pogodnom u tretmanu voda jeste njena ekonomska prihvatljivost, tehnička jednostavnost i primenljivost u širokom opsegu pH vrednosti (Barakat, 2011; Hao et al., 2010).

U vodenim sistemima vrlo često su prisutni i neorganski elektrolitni anjoni kao što su karbonati, hloridi, sulfati, nitrati i fosfati (Tchobanoglous, 2003) koji svojim prisustvom usložnjavaju situaciju i utiču na stepen uklanjanja zagađujućih materija (Inglezakis et al., 2003; Inglezakis et al., 2005). Do danas, mnoge studije bavile su se kinetičkim istraživanjima, procenom adsorpcionog kapaciteta i uticajem pH vrednosti (Hu et al., 2009; Fu and Wang, 2011; Kosa et al., 2012, Salam et al., 2014). Međutim, uticaj različitih neorganskih elektrolitnih anjona na adsorpciju jona teških metala nije temeljno istražen (Hu et al., 2015a; Hu et al., 2015b; Jung et al., 2013).

Veliki broj istraživanja bavi se razvojem novih tehnologija utemeljenih na ekološki prihvatljivim standardima, odnosno razvoju i primeni novih materijala. Do sada su razvijeni brojni adsorbenti za uklanjanje metala na bazi magnetnih nanočestica (Ge et al., 2012), gline (Gupta and Bhattacharyya, 2012), multivalentnog gvožđa i komposta (Shi et al., 2011), različitih minerala (Gimenez et al., 2007), oksida metala (Gao et al., 2004; Cao et al. 2012; Floroiu et al., 2001), kao i biosorbenata (Gurgel et al., 2008; Karnitz et al., 2007; Wan Ngah and Hanafiah, 2008). Međutim, njihova adsorpciona efikasnost kada su u pitanju teški metali nije na zavidnom nivou, pa shodno tome javlja se potreba pronalaženja materijala boljih adsorpcionih karakteristika (Rao et al., 2007). Kao potencijalno rešenje nameću se različite vrste ugljeničnih materijala (Chang and Wu, 2013; Sitko et al., 2013; Aggarawal et al., 1999), a posebno ugljeničnih nanomaterijala (eng. carbon nanomaterials, CNM) (Rao et al., 2007).

Od pronalaska ugljeničnih nanocevi (eng. carbon nanotubes, CNT), zahvaljujući njihovim izuzetnim, lako prilagodljivim mehaničkim i hemijskim svojstvima, velikoj specifičnoj površini, poroznoj i šupljoj strukturi, počinje i njihova primena u najrazličitijim područjima nauke i tehnologije (Tasis et al., 2006; Srivastava, 2013), a jedno od područja primene jesu i tehnologije prečišćavanja voda (Savage and Diallo, 2005). Nefunkcionalizovane CNT imaju jako mali afinitet za adsorpciju metala, kao i malu disperzivnost u vodenim rastvorima, pa ih je potrebno modifikovati (Rao et al., 2007). Uvođenjem funkcionalnih grupa bogatih elektronima (-OH, -COOH, -C = O, itd.) povećava se negativno naelektrisanje na površini CNT, što s jedne strane povećava njihovu disperziju u vodi, a s druge strane povećava i njihov afinitet za adsorpciju

teških metala (*Ren et al., 2011a*), usled transfera naelektrisanja između funkcionalnih grupa i katjona metala (*Li et al., 2002*).

Fokus ove doktorske disertacije je bio izučavanje adsorpcionog ponašanja arsena i teških metala u vodenim rastvorima na funkcionalizovanim ugljeničnim nanocevima u različitim uslovima sa generalnim ciljem da se ispita mogućnost primene aminofunkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (eng. amino-functionalized multiwall carbon nanotubes, MWCNT-NH<sub>2</sub>) za uklanjanje arsena i teških metala iz vodenih rastvora u oblasti niskih koncentracija (0,01-3 mg L<sup>-1</sup>), i da se utvrdi da li MWCNT-NH<sub>2</sub> mogu konkurisati postojećim, komercijalnim i široko korišćenim adsorbentima u tretmanima voda. Da bi se ispunio cilj ove doktorske disertacije, istraživanja su bila usmerena u dva osnovna pravca:

- određivanje kapaciteta adsorpcije, pronalaženje veze između kinetičkih i adsorpcionih parametara i fizičko-hemijskih karakteristika kako As(III) i odabranih teških metala (Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI)), tako i MWCNT-NH<sub>2</sub>,
- utvrđivanje da li i na koji način pH vrednost vodene sredine i odabrani anjoni (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) utiču na adsorpciju niskih koncentracija metala (0,01-3 mg L<sup>-1</sup>) na odabranim MWCNT-NH<sub>2</sub>.

Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji takođe mogu doprineti boljem razumevanju uticaja prisustva ugljeničnih nanomaterijala u akvatičnim sistemima na ponašanje i sudbinu arsena i odabranih metala pri različitim sastavima vodenog matriksa. Uzimajući u obzir da je globalna proizvodnja ugljeničnih nanocevi procenjena na 350 tona/godišnje (*Park et al., 2016; Petosa et al., 2010*) i da nedostaje regulativa za kontrolisanje ispuštanja ovih materijala u životnu sredinu, za očekivati je da se oni nađu u akvatičnim sistemima kao posledica nenamernog ispuštanja tokom bilo koje faze njihovog životnog ciklusa. S druge strane, adsorpcija je jedan od osnovnih mehanizama koji kontroliše ponašanje i mobilnost metala u akvatičnoj sredini. Prema tome, razumevanje procesa adsorpcije metala na ugljeničnim nanomaterijalima je od velikog značaja za razumevanje ponašanja metala u akvatičnoj sredini u prisustvu ugljeničnih nanomaterijala.

## **2 TEORIJSKI DEO**

### **2.1 HEMIJA PRIRODNIH I OTPADNIH VODA**

*“Hiljade ljudi živelo je bez ljubavi, bez vode nijedan”*

*Wystan Hugh Auden*

Voda predstavlja najdragoceniju materiju neophodnu za održavanje života, ali i sredinu u kojoj se odigravaju različite hemijske i biohemijske reakcije. Neophodnost vode za održavanje života svih živih bića i razvoj industrijske proizvodnje uslovlila je potrebu da se obezbede dovoljne količine vode uz delimično zanemarivanje pitanja kvaliteta. Usled povećane industrijske i poljoprivredne aktivnosti, kao i primene velikog broja organskih i neorganskih jedinjenja koja se koriste u industrijskoj praksi, podzemne i površinske vode postaju sve više zagađene, pa je problem obezbeđivanja vode neophodnog kvaliteta sve izraženiji. Ukupna količina vode na Zemlji praktično se ne menja, ali se svake godine sve više smanjuju rezerve slatke vode jer se njen kvalitet svakodnevno intenzivno pogoršava.

Treba imati u vidu da od ukupne količine vode na Zemlji koja iznosi 26,6 triliona tona, 94,7% se nalazi u litosferi kao kristalna ili strukturna voda, a preostalih 5,3% nalazi se u hidrosferi i čini tzv. vodeni omotač. Slatku vodu neophodnu za zadovoljenje većine ljudskih potreba čini svega 2,45% od ukupne količine vode, pri čemu se najveći deo slatkih voda (oko 78%) nalazi zarobljen u ledu na severnom i južnom polu. Na podzemnu vodu otpada oko 21%, a nije beznačajano ni prisustvo slatkih voda prisutnih u atmosferi (*Dalmacija et al., 2008*).

Zahvaljujući hidrološkom ciklusu, sunčevoj energiji i sili gravitacije, vode prisutne u atmosferi, hidrosferi, kriosferi, biosferi i litosferi neprestano kruže. Tokom hidrološkog ciklusa vode dolaze u kontakt sa različitim gasovima u nižim slojevima atmosfere pri čemu reagujući sa njima menjaju svoj kvalitet. Zahvaljujući različitim oblicima padavina atmosferska voda ostvaruje kontakt sa stenama, zemljištem, kao i biljnim i životinjskim svetom prisutnim na Zemlji, pri čemu se odigravaju različite hemijske reakcije. Sve ovo utiče na kvalitet voda, ali ne i

na ukupnu količinu vode na Zemlji. Zahvaljujući hidrološkom ciklusu, atmosferske, površinske i podzemne vode nalaze se u procesu stalnog kruženja, odnosno neprestanog samoobnavljanja (Vidić, 2005; Dalmacija et al, 2008; Kukučka i Kukučka, 2013).

U prirodnim vodama često je prisustvo različitih anjona ( $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), katjona, oksianjona i drugih hemijskih oblika, uključujući i radioaktivne materije i proizvode njihovog raspada. Hemijski sastav prirodnih voda na Zemlji nije jedinstven i nastaje kao posledica interakcije vode sa mineralima, zemljištem i atmosferom, pri čemu se odigravaju različiti procesi kao što su rastvaranje, hemijske i biohemijske reakcije, kao i koloidno-hemijske interakcije. Pored prirodnih faktora, na hemijski sastav voda, sve veći uticaj ima čovek kroz različite antropogene aktivnosti od kojih su najčešće ispuštanje nedovoljno prečišćenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda u površinske vodotokove, kao i poljoprivredne aktivnost koje imaju veliki uticaj na podzemne vode. Narušavanje prirodne ravnoteže posledica je razvoja ljudske civilizacije kroz vekove, što je uslovalo veću potrošnju vode, porast stepena zagađenosti otpadnim vodama, a shodno tome i pojavu negativnih uticaja na same recipijente i sam ekosistem (Dragišić i Stevanović, 1997; Agbaba et al., 2008; Vidić, 2005).

Neophodno je sagledati uticaj svih materija koje utiču na kvalitet voda i interakcije u životnoj sredini, kako bi se razvile efikasne i ekonomične metode za uklanjanje zagađujućih materija. Razumevanje interakcija različitih prirodnih i antropogenih sastojaka voda omogućuje razvoj novih tehnologija i postupaka za prečišćavanje voda i uspostavljanje sve strožijih kriterijuma za kvalitet prečišćenih otpadnih voda.

## **2.2 METALI U AKVATIČNIM SISTEMIMA**

Metali su prirodno prisutni i rasprostranjeni u Zemljinoj kori u vidu stena, ruda i minerala, ali su svakako i elementi koji su u odnosu na njihovu zastupljenost u Zemljinoj kori u najvećoj meri već eksploatisani zbog njihove široke primene. Život na zemlji je evoluirao u njihovom prisustvu. Različite ljudske aktivnosti su dovele do promene distribucije i forme u kojoj se danas teški metali mogu naći. Mnogi teški metali su iz geohemijski stabilnih oblika, prevedeni u reaktivnije oblike i time postali dostupniji za procese bioakumulacije u biotičkim sistemima. U

poslednjih nekoliko decenija prisustvo teških metala u akvatičnim sredinama privuklo je pažnju istraživača zbog izuzetne toksičnosti teških metala, njihove rasprostranjenosti i postojanosti (Sin et al., 2001). Ispuštanje velikih količina opasnih hemikalija, posebno teških metala, netretiranih komunalnih i industrijskih otpadnih voda dovelo je do porasta koncentracije teških metala u rekama (Islam et al., 2015). Glavni izvori zagađenja vodnih resursa teškim metalima potiču od različitih antropogenih izvora kao što su rudnici, deponije, železare, galvanizaciona postrojenja, proizvodnja hemikalija, ali isto tako mogu poticati i od prirodnog rastvaranja i izluživanja zemljišta.

Ponašanje metala u prirodnim vodama zavisi od sastava sedimenta, suspendovanih čestica i hemijskog sastava vode (Mohiuddin et al., 2012). Na rastvorljivost metala u akvatičnim sistemima utiče pH vrednost, koncentracija i vrsta liganda i helatnog agensa, kao i oksido-redukcioni uslovi sredine. U aerobnim uslovima, slobodni joni metala su prisutni pri nižim pH vrednostima, dok sa porastom pH metali počinju da se talože u obliku karbonata, oksida i hidroksida. Suprotan efekat se javlja smanjenjem pH vrednosti, odnosno dolazi do rastvaranja već pomenutih oblika (karbonata, sulfida, alumosilikata i hidroksida). Takođe, oblici u kojima metali mogu postojati u nekoj sredini zavise i od oksido-redukcionih karakteristika samog metala, odnosno direktne promene oksidacionog stanja (npr.  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ ). Prisustvo  $\text{O}_2$ , oksida Fe(III), Mn(III) i Mn(IV) takođe utiče na transformaciju metala. Prilikom transporta metala specijacija metala se menja što svakako utiče na njihovo ponašanje i biodostupnost, usled različitih fizičko-hemijskih interakcija poput rastvaranja, taloženja, sorpcije i kompleksiranja.

Metali u tragovima u prirodnim vodama mogu biti u suspendovanom, koloidnom ili rastvorenem obliku. Suspendovane i koloidne čestice se sastoje od heterogene smeše metala u obliku hidroksida, oksida, silikata ili sulfida, kao i smeše različitih materija organskog i neorganskog porekla (gline, silikati, prirodne organske materije) za koje su metali vezani adsorpcijom, jonskom izmenom ili u vidu kompleksa. Takođe, mogu postojati u obliku slobodnih metalnih jona ( $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}}$ ), anjona ili u obliku organskih i neorganskih kompleksa ( $\text{CdCl}^+$ ) sa hidratiziranim metalnim jonima ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ) koji zamenjuju koordinativnu vodu. Visokonaelektrisani metalni joni, kao i dvovalentni joni metala hidrolizuju u oblasti pH vrednosti prirodnih voda, pri čemu nastaju polinuklearni kompleksi koji vremenom mogu kondenzovati u nerastvorne okside ili hidrokside. Takođe, metalni joni mogu graditi i komplekse sa neorganskim

i organskim agensima prirodnog ili antropogenog porekla. Najčešći neorganski ligandi su  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , itd., dok prirodne organske ligande čine huminske i fulvo kiseline koje sadrže veliki broj funkcionalnih grupa kao što su karboksilne, amino, tiolne i fenolne grupe. U prirodnim uslovima prisutne su stalne promene u interakcijama između različitih faza što doprinosi promeni oksidacionog stanja metala i redoks promenama u dostupnosti i kompeticiji liganada ili helata (Agbaba et al., 2008).

Sediment je ekološki osetljiva komponenta akvatičnih sistema, ali predstavlja i rezervoar kontaminanta koji značajno učestvuju u održavanju trofičkog statusa bilo kog akvatičnog sistema (Singh et al., 2005). U zavisnosti od fizičko-hemijskih uslova, sedimenti mogu istovremeno imati ulogu izvora i depoa nutrijenata i teških metala. Iz tog razloga, oni se ne smatraju samo rezervoarima kontaminanata, već i potencijalnim dugotrajnim sekundarnim izvorima kontaminanata u akvatičnim sistemima (Gielar et al., 2012). Različiti sadržaji suspendovanih materija, koloidnih čestica, oksido-redukcionih uslova itd. utiču na raspodelu metala u sistemu sediment/voda. Do akumulacije metala u sedimentu dolazi usled vezivanja metala za suspendovane materije u vodenom stubu i njihovom naknadnom depozicijom. Da li će oblik migracije metala biti suspendovani, koloidni, rastvoreni jonski ili u vidu kompleksnih jedinjenja određuju fizičko-hemijski uslovi vodene mase. Budući da na formiranje specifičnosti aktivnih delova sedimenta i vodene mase u kojoj se prenose teški metali, utiču prirodni i antropogeni faktori, vodeni sistemi se odlikuju velikom raznolikošću i specifičnošću raspodele i migracije metala (Dalmacija et al., 2008).

Takođe je poznata činjenica da teški metali akumulirani u zemljištu lako mogu biti isprani i dospeti u vodotokove, podzemne vode i pijaće vode (Vidić, 2005). O koncentracijama koje se javljaju u površinskim, podzemnim vodama i pijaćoj vodi, kao i o njihovim osobinama, toksičnosti i specijaciji biće više reči u poglavlju koje sledi.

## **2.3 OSOBINE, TOKSIČNOST, SPECIJACIJA I KONCENTRACIJE ARSENA, BAKRA, OLOVA, KADMIJUMA I HROMA U VODENOJ SREDINI**

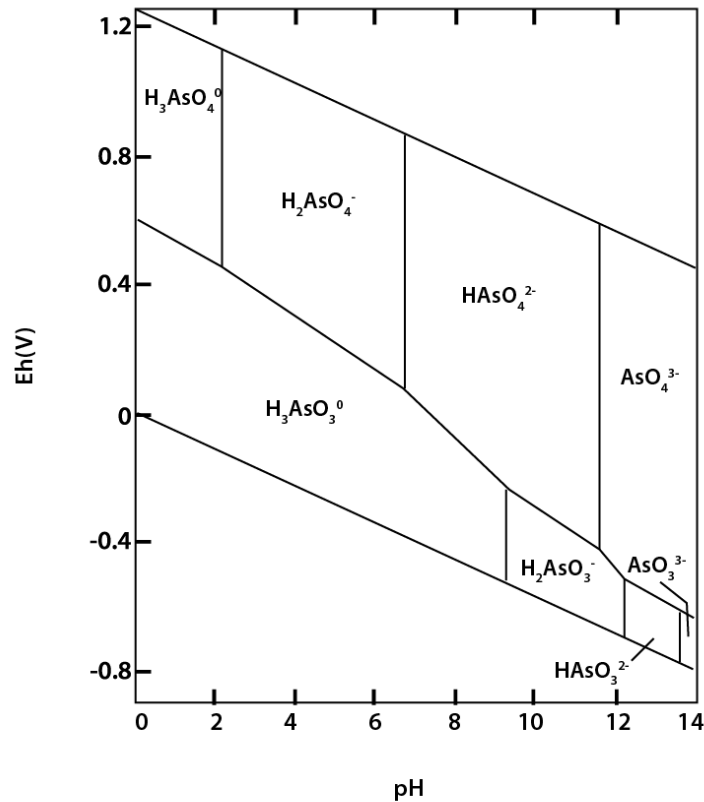
Teški metali predstavljaju veliku grupu elemenata koji ispoljavaju izuzetnu toksičnost po žive organizme, odnosno životnu sredinu. Atomske težine su im u opsegu od 63,5 do 200,6. Izraz “teški” potiče od činjenice da većina ovih elemenata ima zapreminsku masu veću od  $6 \text{ g cm}^{-3}$ . Međutim, zbog svoje toksičnosti u ovu grupu se ubrajaju i neki metali sa manjom zapreminskom masom (npr. Be), metaloidi (npr. As), pa čak i neki nemetali (npr. Se).

### **Arsen**

Arsen po svojoj rasprostranjenosti u prirodnom okruženju zauzima 20. mesto, za razliku od prisustva u morskoj vodi i ljudskom organizmu gde je na 14. odnosno 12. mestu. U Zemljinoj kori ga ima veoma malo, svega 0,00005% (*Mandal and Suzuki, 2002*).

Arsen postoji u više oksidacionih stanja u kojima može imati oksidacione brojeve -3, 0, +3 i +5. Oblici u kojima se može naći u životnoj sredini uključuju arsenitnu kiselinu ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ), arsenatnu kiselinu ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), arsenite, arsenate, arsin (*Filipović i Lipanović, 1987*), metilarsenatnu kiselinu (*Irgolic, 1988; Henry and Torpe, 1980*), itd. Arsen (III) je “tvrda” kiselina i ima sklonost ka formiranju kompleksa sa oksidima i azotom, dok se arsen (V) ponaša kao “mek” baza i formira komplekse sa sulfidima (*Bodeck et al., 1998*). Hemija arsena u prirodnim vodenim sistemima je veoma složena. Naime, na specijaciju arsena utiče redoks potencijal ( $Eh$ ) i pH vrednost sredine (slika 2.1). U površinskim vodama gde vladaju oksidacioni uslovi ( $Eh > 0$ ) zbog stalnog kontakta sa kiseonikom iz vazduha, stabilni su sledeći oblici petovalentnog arsena:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  i  $\text{AsO}_4^{3-}$ . U umereno redukcionim uslovima ( $Eh \leq 0$ ) (duboke podzemne vode i sediment) dominira trovalentni arsen u obliku:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  i  $\text{AsO}_3^{3-}$ . U neutralnim uslovima As(V) se nalazi isključivo u jonskom obliku ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), dok je As(III) u obliku molekula  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (*Wang and Mulligan, 2006*).





**Slika 2.1** Eh-pH dijagram za arsen na 25 °C i 101,325 kPa (preuzeto iz Smedley and Kinniburgh, 2002)

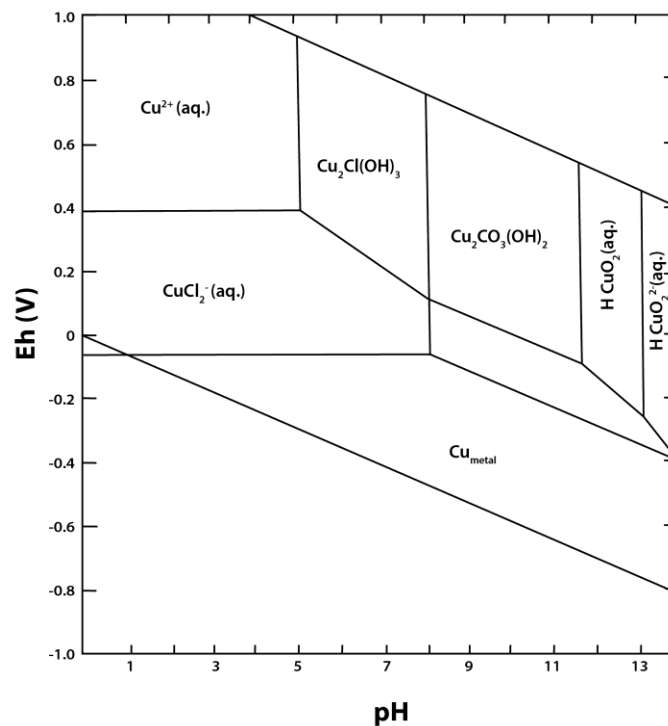
Koncentracija arsena u slatkim vodama uslovljena je njegovim poreklom i postojećim geohemijskim uslovima sredine. U normalnim, prirodnim uslovima, najviše koncentracije arsena nalaze se u podzemnim vodama, kao rezultat snažnog uticaja i interakcija između vode i stena. Arsen se brzo i lako spira iz zemljišta, vrlo lako migrira i prenosi do podzemnih voda, a zatim i do vodotokova zbog relativno visoke rastvorljivosti nekih od njegovih jedinjenja u vodi. Raspon koncentracija za različite vodene tokove je veliki i stoga je "tipične" vrednosti teško definisati (Smedley and Kinniburgh, 2002). Obično se uzima da je prosečan sadržaj arsena u rekama oko  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , u vodama jezera je oko  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , dok je u vodama mora i okeana oko  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ovako niske koncentracije arsena u vodenoj sredini su posledica relativno brzog taloženja njegovih jedinjenja u vodenim sistemima i akumulacije u sedimentima (Smedley and Kinniburgh, 2002). Međutim, postoje i područja gde su prisutne visoke koncentracije arsena u podzemnim vodama kao što su neke oblasti u Argentini, Bangladešu, Čileu, Kini, Mađarskoj, Indiji, Meksiku,

Rumuniji, Kanadi, Tajvanu, Vijetnamu i mnogim delovima SAD, gde se raspon koncentracija arsena u podzemnim vodama kreće od  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  pa čak do  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$  (Smedley and Kinniburgh, 2002; Wang and Mulligan, 2006). Najvećem riziku među 21 zemljom sa poznatim problemom kontaminacije podzemnih voda arsenom, izloženo je stanovništvo Bangladeša i Zapadnog Bengala u Indiji (Chowdhury et al., 1999, Jain and Ali, 2000, Chatterjee et al., 1995). Koncentracija arsena u rekama varira u zavisnosti od geografskog područja od  $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$  u SAD do čak  $21800 \mu\text{g L}^{-1}$  u severnom delu Čilea. Ovako visoke vrednosti uglavnom su povezane sa ispuštanjem otpadnih i komunalnih voda u prirodne vodotokove (Smedley and Kinniburgh, 2002). Otpadne vode nekih industrija sadrže manje, a neke više koncentracije arsena. Tako npr. otpadne vode industrije poluprovodnika mogu da sadrže i do  $63 \text{mg L}^{-1}$  arsena (Li et al., 2014), a otpadne vode iz rafinerija do  $0,48 \text{mg L}^{-1}$  (Stephenson and Blackburn, 1997).

Arsen u vodi za piće predstavlja veliku pretnju javnom zdravlju. U nekim delovima Kine koncentracije arsena u vodi za piće dostižu i do  $1800 \mu\text{g L}^{-1}$  (Smedley et al., 2003). Podzemne vode na teritoriji Republike Srbije u najvećem procentu predstavljaju osnovni resurs vodosnabdevanja, a na području Autonomne Pokrajine Vojvodine snabdevanje stanovnika vodom isključivo je orijentisano na podzemne vode. Veliki deo podzemnih voda AP Vojvodine sadrži izuzetno visoke koncentracije arsena koje se kreću i preko  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (Ćuk et al., 2012, Dalmacija, 2008). Svetska zdravstvena organizacija je procenila da je 130 miliona ljudi širom sveta izloženo arsenu u vodi za piće u kojoj koncentracija prelazi  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Maksimalna koncentracija arsena u vodi za piće preporučena od strane Svetske zdravstvene organizacije (eng. World Health Organisation, WHO) (2011) iznosi  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (Anon., 1999) maksimalno dozvoljena koncentracija je usaglašena sa preporukama WHO ( $0,01 \text{mg L}^{-1}$ ). Kada su u pitanju otpadne vode, prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje Republike Srbije (Anon., 2012) granična vrednost emisije za otpadne vode termoenergetskih postrojenja koja koriste ugalj kao energetske gorivo, pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama mora biti svedena na  $0,01 \text{mg L}^{-1}$  arsena. Kod otpadnih voda dobijenih iz postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu metala pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama sadržaj arsena u vodi mora biti sveden na  $0,05 \text{mg L}^{-1}$ , do  $0,1 \text{mg L}^{-1}$  kod obojenih metala, a do  $0,3 \text{mg L}^{-1}$  kada se ispuštanje vrši iz industrije za proizvodnju stakla. Za tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u javnu kanalizaciju granica je  $0,2 \text{mg L}^{-1}$ .

## Bakar

Maseni udeo bakra u zemljinoj kori iznosi svega 0,0001%. U akvatičnoj sredini može se naći u rastvornom, koloidnom i suspendovanom obliku. Rastvoreni oblik podrazumeva slobodne jone bakra kao i različite vrste kompleksa sa organskim i neorganskim ligandima. “Tvrde” baze kao što su karbonati, nitrati, sulfati, hloridi, amonijak, hidroksidi i huminske materije su supstance sa kojima bakar najčešće formira kompleksna jedinjenja. Kompleksi bakra mogu imati različite oksidacione brojeve, konkretno +1, +2 i +3, ali je oksidaciono stanje +2 najčešće. U oksidujućim uslovima, pri pH vrednostima manjim od 6,  $\text{Cu}^{2+}$  je glavna vrsta. Između pH 6 i 8,5 dominantan oblik jeste  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , dok oblik  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  dominira na pH vrednostima između 8,5 i 12. Pri pH vrednostima između 12 i 13, javlja se rastvoreni  $\text{HCuO}_2^-$ , a iznad pH 13 bakar se predominantno javlja u obliku  $\text{CuO}_2^{2-}$ . Takođe pri oksidujućim uslovima, ali pri nižim vrednostima redoks potencijala (Eh vrednostima između 0 - 0,4) i pH vrednostima nižim od 8, dominantan oblik bakra jesu rastvoreni  $\text{CuCl}_2^-$  joni. U redukujućim uslovima i na pH vrednostima iznad 8 dominira nerastvorni  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Na slici 2.2 prikazan je *Eh-pH* dijagram bakra.



**Slika 2.2** *Eh-pH* dijagram za bakar na 25°C i 101,325 kPa (slika preuzeta i prilagođena iz McNeil and Little, 1992)

Bakar se u površinskim i podzemnim vodama, morskoj vodi i vodi za piće, uglavnom nalazi u obliku Cu(II) jona koji je sklon kompleksiranju ili vezivanju za organsku materiju sedimenta i glinu (ATSDR, 2002). Adsorpcija zavisi od koncentracije huminskih materija, glinovitih čestica, pH vrednosti i prisustva različitih katjona i kompleksirajućih anjona u vodi. U prisustvu hlorida adsorpcija bakra na sedimentu je smanjena usled građenja kompleksa, što utiče na povećanje rastvorljivosti i mobilnosti bakra u akvatičnim sistemima (Agbaba et al., 2008).

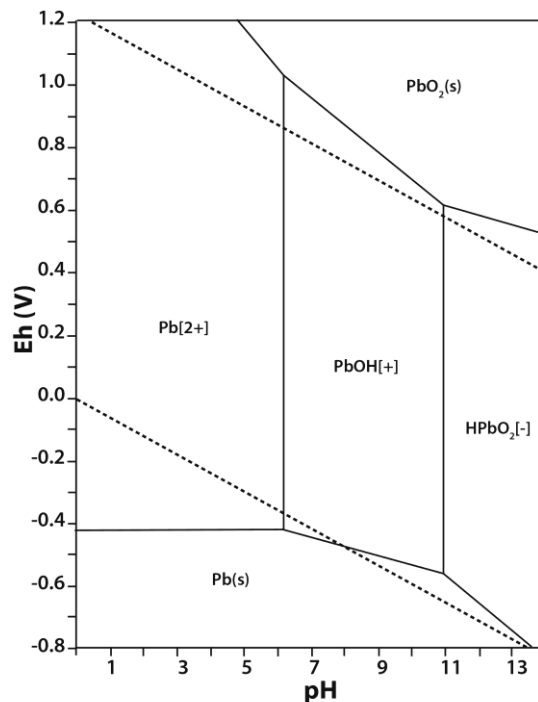
Koncentracija bakra u prirodnim vodama (reke, jezera i okeani) varira i kreće se od  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  do  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Međutim, nekoliko studija u SAD je pokazalo da se koncentracije bakra u površinskim vodama kreće u rasponu od  $0,0005 \text{ mg L}^{-1}$  do  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (ATSDR, 2002). Hemijski uslovi prirodnih voda su takvi, da čak i pri relativno visokim koncentracijama bakra, procesi kompleksiranja, adsorpcije i taloženja će kontrolisati nivo slobodnog Cu(II) (WHO, 2004). Što se tiče koncentracije bakra u otpadnim vodama, jedna opsežna studija je pokazala da se u 239 uzoraka otpadne vode u postrojenju za prečišćavanje, koncentracija bakra kretala u rasponu od  $0,0001 \text{ mg L}^{-1}$  do  $36,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pri čemu je srednja vrednost iznosila oko  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  (ATSDR, 2002).

Koncentracija bakra u vodi za piće varira kao posledica promene pH vrednosti, tvrdoće i vrste materijala korišćenog za cevi u distributivnom sistemu. Rezultati iz brojnih studija iz Evrope, Kanade i SAD pokazuju da nivo bakra u vodi za piće može da varira od  $\leq 0,005$  do  $> 30 \text{ mg L}^{-1}$ , gde se kao primarni izvor najčešće uzima korozija unutrašnjih zidova vodovodnih cevi (ATSDR, 2002). U malim količinama bakar je esencijalan za većinu organizama, ali sa porastom koncentracije može biti toksičan i za biljke i za životinje. Prekomerno unošenje bakra može dovesti do ozbiljnih toksikoloških problema (Paulino et al., 2006). Maksimalna dozvoljena koncentracija bakra u vodi za piće iznosi  $2 \text{ mg L}^{-1}$  (WHO, 2011). Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (Anon., 1999) maksimalno dozvoljena koncentracija za bakar takođe iznosi  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . U otpadnim vodama, a prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje Republike Srbije (Anon., 2012) granična vrednost emisije bakra za otpadne vode termoenergetskih postrojenja koja koriste ugalj kao energetske gorivo, pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama mora biti svedena na  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . Kod otpadnih voda dobijenih iz postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu metala pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama koncentracija mora biti svedena

na  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ , do  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  kod obojenih metala i kod otpadnih voda proisteklih iz proizvodnje stakla i sintetičkih mineralnih vlakana. Za tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u javnu kanalizaciju granica je  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .

### Olovo

Olovo se u Zemljinoj kori nalazi u koncentraciji od oko 0,0018%. Raspodela olova u prirodnim vodama uslovljena je taloženjem u zavisnosti od uslova sredine i kompleksiranjem sa organskim i neorganskim ligandima. U vodenim rastvorima, halogenidi izuzev fluorida mogu da obrazuju komplekse sa olovom tipa  $\text{PbX}^+$ ,  $\text{PbX}_3^-$ , itd. (Cotton and Wilkinson, 1979). Međutim, ukoliko sadržaj hlorida u vodi varira između  $350$  i  $56200 \text{ mg dm}^{-3}$ , kao osnovni oblik olova na pH 8,5 javlja se  $\text{Pb(OH)}^+$ . U morskoj vodi, gde se koncentracija  $\text{Cl}^-$  kreće oko  $20000 \text{ mg dm}^{-3}$ , u opsegu pH vrednosti od 8,1 do 8,2 takođe će dominirati  $\text{Pb(OH)}^+$  nad hloridnim kompleksima (Agbaba et al., 2008). Na osnovu Eh-pH dijagrama može se zaključiti da se olovo javlja u obliku  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb(OH)}^+$ ,  $\text{Pb(OH)}_2^0$ ,  $\text{Pb(OH)}_3^-$  u zavisnosti od pH uslova i vrednosti redoks potencijala (slika 2.3).



**Slika 2.3** Eh-pH dijagram za olovo na  $25^\circ\text{C}$  i  $101,325 \text{ kPa}$  (slika preuzeta iz Takeno, 2005)

Interakcija hidroksilnog jona sa metalima u prirodnim vodama, dovodi do promene u njihovoj pokretljivosti. Iako se  $Pb^{2+}$  i  $Pb(OH)^+$  pri pH 6 u vodi nalaze u jednakim koncentracijama, na pH vrednosti višoj od 7 koncentracija  $Pb^{2+}$  opada zbog karbonatnog kompleksiranja i građenja hidroksida. Pri pH vrednosti između 7 i 8 obrazuju se  $Pb(OH)^+$ , dok na pH vrednostima većim od 10 dominiraju oblici  $Pb(OH)_2^0$  i  $Pb(OH)_3^-$ , koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od  $Pb^{2+}$  (Xu et al., 2008; Agbaba et al., 2008).

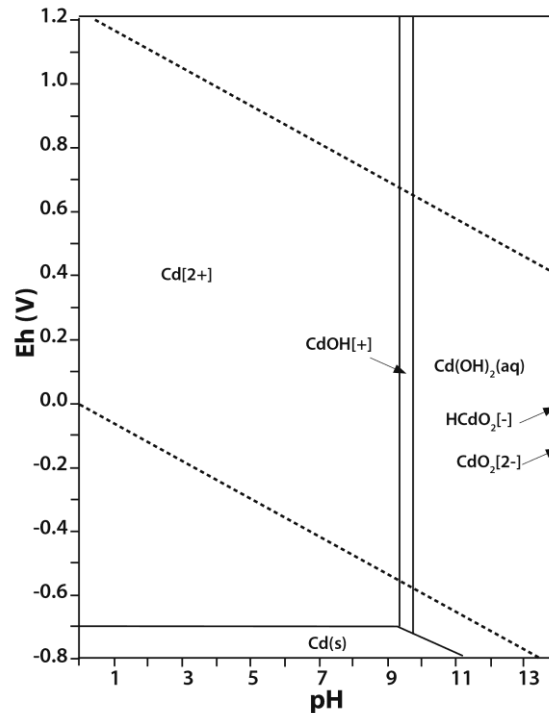
U rekama i jezerima prirodni sadržaj olova kreće se od  $1 \mu g L^{-1}$  do ispod  $1 mg L^{-1}$  (Aksentijević et al., 2013; Faust and Aly, 2013), dok su koncentracije olova u industrijskim otpadnim vodama veoma visoke i variraju od 200 do  $500 mg L^{-1}$ . Pre ispuštanja u prirodne vodotokove ili kanalizacione sisteme količina olova mora se svesti na nivo od  $0,05 mg L^{-1}$  do  $0,10 mg L^{-1}$  (Ucun et al., 2003; Özacar et al., 2008).

Olovo je izuzeno toksičan metal koji se u vitalnim organima čoveka i životinja akumulira udisanjem vazduha i unošenjem vode i hrane. Upravo zbog toga je neophodno njegov sadržaj svesti na minimum. Prema preporukama Svetske zdravstvene organizacije, maksimalna dozvoljena koncentracija u vodi za piće iznosi  $0,01 mg L^{-1}$ , a Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (Anon, 1999) je usklađen sa ovim preporukama. Kada su otpadne vode u pitanju, prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje Republike Srbije (Anon., 2012) granična vrednost emisije olova za otpadne vode termoenergetskih postrojenja koja koriste ugalj kao energetska gorivo, pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama mora biti svedena na  $0,05 mg L^{-1}$ , do  $0,5 mg L^{-1}$  kod otpadnih voda dobijenih iz postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu metala i obojenih metala, stakla i sintetičkih mineralnih vlakana, organskih hemijskih proizvoda, premaznih materijala i glazura, tekstila, poluprovodnika, postrojenja za biološki tretman otpada, itd. Jedino je kod otpadnih voda koje sadrže najmanje različitih toksičnih materija (olovo, fosfor, azot i cink), koje nastaju iz pogona postrojenja za proizvodnju kaučuka, lateksa i gume maksimalno dozvoljena koncentracija olova  $2 mg L^{-1}$ .

### ***Kadmijum***

Kadmijum se u prirodi se javlja u rudama cinka, bakra i olova. U elementarnom obliku, kadmijum nije rastvorljiv u vodi, dok su njegovi hloridi, nitrati i sulfati rastvorljivi. Na višim pH

vrednostima dolazi do njegovog taloženja, jer su mu karbonati i hidroksidi nerastvorni. Poznato je da se kadmijum može javiti u više oblika kao što su  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , itd. (Leyva-Ramos *et al.*, 1997), kao što je prikazano na slici 2.4 na kojoj je predstavljen *Eh-pH* dijagram za kadmijum.



**Slika 2.4** *Eh-pH* dijagram za kadmijum na 25°C i 101,325 kPa (slika preuzeta iz Takeno, 2005)

Na adsorpciju kadmijuma utiče pH vrednost, jonska jačina rastvora i prisustvo različitih katjona i anjona. U prisustvu hloridnog anjona ( $\text{Cl}^-$ ), formiraće se nenaelektrisani ( $\text{CdCl}_2^0$ ) i negativno naelektrisani kompleksi kadmijuma sa  $\text{Cl}^-$  ligandima ( $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , itd.) (Bradl, 2004). U prisustvu  $\text{CaCO}_3$  dolazi do veoma brze hemisorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona na  $\text{CaCO}_3$ , dok je taloženje  $\text{CdCO}_3$  pri višim koncentracijama kadmijuma veoma sporo. Kompleksno jedinjenje kadmijuma  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  najčešće se javlja na pH vrednostima manjim od 9 (Vuković *et al.*, 2010a).

Prisustvo kadmijuma u prirodnim vodama je vrlo retko (Faust and Aly, 2013). Međutim, ukoliko je i prisutan u prirodnim vodama koncentracije su obično ispod  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

(Dimkić *et al.*, 2008). Gornje granice preporučene od strane WHO (2011) i EPA (2008) (eng. Environmental Protection Agency) u vodi za piće iznose 0,003 i 0,005 mg L<sup>-1</sup>, redom. U otpadnim vodama koncentracije su značajno više i kreću se i do 1,5 mg L<sup>-1</sup> (Ambedkar and Muniyan, 2012). Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (Anon., 1999) maksimalno dozvoljena koncentracija za kadmijum je 0,003 mg L<sup>-1</sup>. Prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje Republike Srbije (Anon., 2012) granična vrednost emisije kadmijuma za otpadne vode nakon odsumporavanja mora biti svedena na 0,01 mg L<sup>-1</sup>. Iz termoenergetskih postrojenja koja koriste uglj kao energetska gorivo i kod otpadnih voda dobijenih iz postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu metala pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama granica mora biti svedena na 0,05 mg L<sup>-1</sup>, do 0,2 mg L<sup>-1</sup> kod obojenih metala, a do 0,1 mg L<sup>-1</sup> iz otpadnih voda koje proističu iz proizvodnje stakla i sintetičkih mineralnih vlakana. Za tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u javnu kanalizaciju granica je 0,1 mg L<sup>-1</sup>.

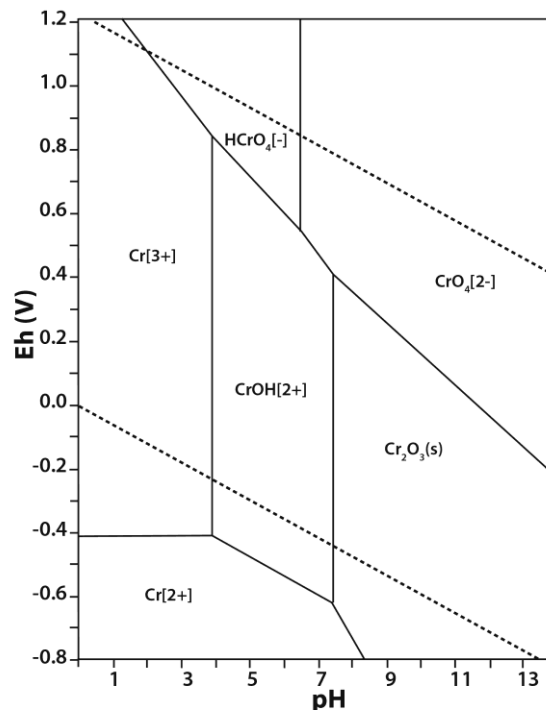
Kadmijum nema esencijalnu biološku funkciju i izuzetno je toksičan za žive organizme. Hronična izloženost dovodi do njegove akumulacije u telu, koštanom i mišićnom tkivu. Bolest degeneracije kostiju, “itai-itai” jedna je od najvećih posledica intoksikacije kadmijumom. Najveći procenat kadmijuma se u organizam unese putem udisanja, dok se manje od 10% apsorbuje putem gastrointestinalnog trakta (Aoshima, 2012).

## **Hrom**

Hrom se u Zemljinoj kori uglavnom javlja u obliku minerala hromita. U prirodnim vodama javlja se u dva oksidaciona stanja +3 i +6. Mnoga jedinjenja hroma, a posebno ona sa oksidacionim brojem +3 su nerastvorna ili slabo rastvorna u vodi sa izuzetkom hrom(III)-oksida (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i hrom(III)-hidroksida (Cr(OH)<sub>3</sub>). Jedinjenja hroma (VI) su rastvorljiva i mobilna, s tim što su ipak stabilnija pod aerobnim uslovima, tj. u vodama bogatim kiseonikom. Vrlo lako se mogu redukovati do Cr(III) reagujući sa elektron-donorima, kao što su organska jedinjenja, ili neorganska redukciona sredstva prisutna u vodi i zemljištu. Suprotan proces je takođe moguć, ali pod oksidujućim uslovima. Koji će dominantni oblik Cr(III) biti prisutan u prirodnim vodama zavisi od pH vrednosti sredine. Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> je dominantna vrsta u prirodnim i podzemnim vodama pri pH vrednostima između 6 i 8, dok se u vodenim rastvorima Cr(VI) najčešće javlja u obliku oksidaciona CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Iznad pH 7 i u razblaženim rastvorima dominantan oblik je



negativno naelektrisan  $\text{CrO}_4^{2-}$  jon, koji može da podlegne adsorpciji na pozitivno naelektrisanim površinama, kao što su oksidi ili hidroksidi gvožđa, mangana ili aluminijuma. Kako pH vrednost raste, adsorpcija Cr(VI) na ovim adsorbentima se smanjuje. Hrom (III) oblici dominiraju na pH vrednostima manjim od 3, a na pH vrednostima iznad pH 3,5 usled hidrolize Cr(III) nastaju trovalentni hrom-hidroksi oblici  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  i  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  kao što je prikazano na slici 2.5 (Rai et al., 1989; Richard and Bourg, 1991; Fu and Wang, 2011).



**Slika 2.5** Eh-pH dijagram za hrom na  $25^\circ\text{C}$  i  $101,325\text{ kPa}$  (slika preuzeta iz Takeno, 2005)

Koncentracije Cr(III) u rekama Severne Amerike variraju od  $0,7\ \mu\text{g L}^{-1}$  do  $84\ \mu\text{g L}^{-1}$  (Faust and Aly, 2013). Prisustvo hroma u prirodnim vodama je uglavnom povezano sa ispuštanjem otpadnih industrijskih voda koje vode poreklo od galvanizacionih procesa (Dimkić et al., 2008). Koncentracije Cr(VI) u otpadnim vodama različitih industrija variraju između  $0,1$  i  $200\ \text{mg L}^{-1}$  (Owlad et al., 2009).

Hrom je esencijalni, ali istovremeno i toksični mikroelement u zavisnosti od valentnog stanja u kojem se javlja. Jedinjenja Cr(III) i metalnog hroma se ne smatraju previše opasnim, čak u nekim slučajevima mogu dovesti do poboljšanja zdravstvenog stanja, metabolizma šećera i

stanja srca (Agbaba *et al.*, 2008; Crichton, 2008). Jedinjenja Cr(VI) su vrlo toksična (Stohs and Bagchi, 1995). Maksimalna dozvoljena koncentracija ukupnog hroma u vodi za piće iznosi  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 2011). Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (Anon., 1999) usklađen je sa preporukama WHO. Prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje Republike Srbije (Anon., 2012) granična vrednost emisije hroma za otpadne vode termoenergetskih postrojenja koja koriste uglj kao energetska gorivo, pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama mora biti svedena na  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  odnosno na  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  za otpadne vode nakon odsumporavanja, a pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama. Kod otpadnih voda dobijenih iz postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu metala pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama granica mora biti svedena na  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ , do  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  iz industrije obojenih metala, a do  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  iz industrije stakla i sintetičkih mineralnih vlakana. Za tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u javnu kanalizaciju granica je  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

## **2.4 KONVENCIONALNE METODE ZA UKLANJANJE ARSENA I METALA IZ VODE**

Veliki broj metoda se koristi za uklanjanje metala iz vode. Izbor tretmana uglavnom se zasniva na ekonomičnosti i zahtevima u pogledu zahtevanog kvaliteta vode, a u velikoj meri zavisi i od sastava vode koja se tretira. Konvencionalne metode koje se najčešće koriste za uklanjanje jona teških metala uključuju oksidaciju, redukciju, reversnu osmozu, elektrohemijske tretmane, koagulaciju, taloženje, membransku filtraciju, jonsku izmenu i adsorpciju (Fu and Wang, 2011; Barakat, 2011; Al-Rashdi *et al.*, 2013; Kurniawan *et al.*, 2006). Svaka od nabrojanih tehnika ima kako svojih prednosti, tako i nedostataka koji su sumirani u tabeli 2.1.

**Tabela 2.1.** Prednosti i nedostaci različitih tehnika za uklanjanje teških metala (preuzeto i prilagođeno iz *Ihsanullah et al., 2016b*)

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Adsorpcija	<ul style="list-style-type: none"> <li>– jeftina metoda</li> <li>– jednostavni uslovi rada</li> <li>– širok opseg pH vrednosti</li> <li>– visok nivo vezivanja teških metala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– mala selektivnost</li> <li>– generisanje otpada</li> </ul>
Hemijska precipitacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>– mali troškovi ulaganja</li> <li>– jednostavna za izvođenje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– neefikasna kod tretmana voda sa niskim koncentracijama metala</li> <li>– stvaranje mulja</li> <li>– dodatni troškovi za odlaganje mulja</li> </ul>
Koagulacija i flokulacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>– pored metala uklanja i mutnoću</li> <li>– nastaje mulj sa dobrim taloženjem i dobrim mogućnostima uklanjanja iz vode</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– nastaje veća zapremina mulja</li> <li>– koagulacija i flokulacija ne mogu u potpunosti da uklone teške metale iz otpadne vode i moraju biti praćene drugim tehnikama</li> </ul>
Jonska izmena	<ul style="list-style-type: none"> <li>– brza kinetika</li> <li>– velika efikasnost uklanjanja</li> <li>– visok kapacitet prerade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– visoka cena smole</li> <li>– regeneracija smole proizvodi sekundarne otpadne tokove</li> </ul>
Membranska filtracija	<ul style="list-style-type: none"> <li>– visoka selektivnost odvajanja zahteva mali prostor</li> <li>– može da se primenjuje i pri niskim pritiscima</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– visoki operativni troškovi zbog zaprljanosti membrane</li> <li>– složen process</li> <li>– zapušavanje membrane vremenom dovodi do smanjenja propusne moći</li> </ul>
Elektrodijaliza	<ul style="list-style-type: none"> <li>– visoka selektivnost odvajanja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– visoki operativni troškovi zbog velike potrošnje električne energije</li> <li>– zapušavanje membrana zbog nagomilavanja naslaga na membranama</li> </ul>
Fotokataliza	<ul style="list-style-type: none"> <li>– uklanjanje metala i organskih polutanata istovremeno</li> <li>– manje štetnih nusproizvoda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– ograničena primena</li> <li>– vremenski dugo traje</li> <li>– potrošnja električne energije</li> </ul>
Flotacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>– visoka selektivnost</li> <li>– visoka efikasnost uklanjanja</li> <li>– nizak stepen zadržavanja</li> <li>– proizvodnja više koncentrisanog mulja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– visoki početni troškovi</li> <li>– visoki troškovi rada i održavanja</li> </ul>

Jedna od najčešće korišćenih metoda za uklanjanje jona teških metala iz industrijskih otpadnih voda jeste hemijsko taloženje, koje se zasniva na prevođenju rastvorenih materija otpadnih voda sa pogodnim reagensima u nerastvorna jedinjenja, koja se potom uklanjaju taloženjem ili flotacijom (za veće koncentracije) ili filtracijom (za manje koncentracije). Postupak je pogodan za uklanjanje materijala koji se zbog svoje toksičnosti ili nerazgradivosti ne mogu ukloniti biološkim postupcima (*Ku and Jung, 2001*). Konvencionalni postupak hemijskog

taloženja generiše nerastvorne taloge teških metala u obliku hidroksida, sulfida, karbonata i fosfata, a najčešće se izvodi sa hidroksidima zbog svoje jednostavnosti i niskih operativnih troškova (*Fu and Wang, 2011*). Na sam proces utiču pH vrednost rastvora, temperatura, početna koncentracija jona, naelektrisanje itd. Najčešće korišćeni taložni agensi jesu kreč i krečnjak zbog svoje niske cene i lake dostupnosti (*Mirbagheri and Hosseini, 2005; Aziz et al., 2008*). *Aziz i sar. (2008)* su ispitivali mogućnost uklanjanja Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) i Cr(III) iz rastvora u kojima se početna koncentracija metala kretala oko  $2 \text{ mg L}^{-1}$  taloženjem krečnjakom i drugim agensima, kao i njihovim mešavinama (šljunak, usitnjena opeka, mešavina  $\text{CaCO}_3$  i šljunka, itd.). Najveći stepen uklanjanja zabeležen je pri taloženju krečnjakom (oko 90%), dok je za ostale taložne agense i njihove smeše taj stepen bio niži i kretao se od 30 do 80%. Hidrokside kalcijuma i natrijuma ( $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{NaOH}$ ) kao taložne agense koristili su *Mirbagheri i Hosseini (2005)* za uklanjanje Cu(II) i Cr(VI) iz otpadnih voda. U toku tretmana, Cr(VI) je najpre korišćenjem gvožđe sulfata redukovao do Cr(III). Bolje taloženje postignuto je sa  $\text{Ca(OH)}_2$  pri čemu se koncentracija Cr(III) smanjila sa početnih  $30 \text{ mg L}^{-1}$  na  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Maksimalno taloženje za oba taložna agensa postignuto je na pH 12, a stepen uklanjanja je bio veći od 98%. Pored prednosti, koja se ogleda u ekonomičnosti i jednostavnosti rukovanja, metodu hemijskog taloženja odlikuju i određeni nedostaci koji posebno dolaze do izražaja kada je koncentracija metala u ispitivanom rastvoru niska. Takođe, taloženje hidroksidom generiše velike količine mulja relativno niske gustine, pa se javlja problem prilikom odnošenja i skladištenja, jer je neophodno primeniti naknadne tretmane (*Wang and Chen, 2006*). Dodatno, neki metalni hidroksidi su amfoternog karaktera i u kontaktu sa ispitivanim metalima mogu dovesti do ponovne pojave jednog od ispitivanog metala u rastvoru. Naime, idealna pH vrednost taloženja jednog metala ne znači nužno i idealnu pH vrednost taloženja drugog metala. Takođe, ukoliko su u otpadnim vodama prisutna sredstva za kompleksiranje, može biti sprečeno taloženje metala kao hidroksida. Taložnje sulfidima, u kiselim uslovima, može dovesti do stvaranja toksičnog  $\text{H}_2\text{S}$  (*Fu and Wang, 2011*).

Druga, veoma korišćena metoda jeste metoda jonske izmena. Odlikuje se veoma visokom efikasnošću uklanjanja, brzom kinetikom i visokim kapacitetom uklanjanja teških metala (*Kang et al., 2008*). Smola za jonsku izmenu, bilo da je sintetičkog ili prirodnog porekla, ima sposobnost da razmenjuje katjone sa metalima u otpadnim vodama. U jonoizmenjivačkim procesima sintetičke smole su obično poželjnije jer imaju bolji učinak kod uklanjanja teških

metala iz vodenih rastvora (*Alyüz and Veli, 2009*). Najčešće se koriste jako kisele smole koje poseduju  $-\text{SO}_3\text{H}$  grupe ili slabo kisele smole sa  $-\text{COOH}$  grupama. Naime, vodonikovi joni u pomenutim grupama imaju ulogu jonoizmenjivača sa katjonima metala (*Fu and Wang, 2011*). *Chen i sar. (2007a)* su ispitivali uklanjanje Cu(II), Ni(II) i Cd(II) iz vodenih rastvora sa PGLY smolom (eng. poly glycidyl methacrylate-glycine). Ravnotežni adsorpcioni kapaciteti iznosili su  $77,5 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $62,8 \text{ mg g}^{-1}$  i  $108 \text{ mg g}^{-1}$  za Cu(II), Ni(II) i Cd(II), redom. Upotrebom MPGI smole (eng. magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -glycidyl methacrylate-iminodiacetic acid-styrene-divinyl benzene resin) postignuti su vrlo slični adsorpcioni kapaciteti, odnosno  $55,9 \text{ mg g}^{-1}$  za Cu(II),  $167,8 \text{ mg g}^{-1}$  za Pb(II) i  $84,2 \text{ mg g}^{-1}$  za Cd(II) (*Chen et al., 2006*). Izuzetno visoki kapaciteti adsorpcije, postignuti su upotrebom Lewatit makroporozne izuzetno kisele jonoizmenjivačke smole za uklanjanje Ni(II) iz vodenih rastvora. Početna koncentracija jona iznosila je  $50\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$ , a postignuti kapaciteti adsorpcije redom su iznosili  $170 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $165 \text{ mg g}^{-1}$  i  $158 \text{ mg g}^{-1}$  na 298 K, 308 K i 318 K (*Dizge et al., 2009*). Nedostaci ove metode ogledaju se u potrebi za regeneracijom jonoizmenjivačke smole hemijskim agensima pri čemu se generišu dodatna sekundarna zagađenja, odnosno koncentrisani tokovi koji sadrže metale. Sam postupak regeneracije je vrlo skup i nepraktičan za upotrebu kod otpadnih voda sa niskim koncentracijama metala (*Ihsanullah et al., 2016b*).

Membranski procesi, ultrafiltracija i reverzna osmoza, sve više se primenjuju za separaciju i frakcionisanje organskih i neorganskih supstanci iz vodenih rastvora. U zavisnosti od veličine čestica koja treba biti zadržana, mogu se primeniti različite vrste membranske filtracije kao što su ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza. Ultrafiltracija (UF) koristi membranu za odvajanje teških metala, a u zavisnosti od karakteristika membrane, UF može postići visoku efikasnost uklanjanja teških metala polazne koncentracije od  $10\text{-}112 \text{ mg L}^{-1}$  u opsegu pH vrednosti od 5-9,5 (*Gunatilake, 2015*). Ultrafiltracija potpomognuta prisustvom polimera (eng. polymer-supported ultrafiltration, PSU) omogućuje lakše vezivanje metala za ligande polimera i formiranje makromolekulskih kompleksa koji se lakše uklanjaju iz otpadne vode (*Rether and Schuster, 2003*). Što se reversne osmoze tiče, princip metode je jednostavan. Osnovna komponenta je polupropustljiva membrana kroz čiju površinu pod dejstvom pritiska prolazi proizvod, čista voda, a koncentrovani rastvor komponenata smeše ostaje. Na stepen prečišćavanja vode, kapacitet i ekonomičnost postrojenja utiče kvalitet membrane i radni pritisak postrojenja. Glavna prednost reverzno-osmotskog postrojenja nad postrojenjima sa adsorpcionim i jonoizmenjivačkim materijalima je njegoja trajnost u radu, bez regeneracije ili zamene

membrana. Međutim, za efikasan rad postrojenja potrebno je obezbediti relativno visoke radne pritiske (do 16 bara). Karakteristično je i za reverznu osmozu i za ultrafiltraciju da se voda mora prethodno izbistriti korišćenjem konvencionalnih postupaka koagulacije, taloženja i filtracije. Reverzno-osmotske membrane izrađuju se od celuloznog acetata, poliamida i drugih materijala (Fu and Wang, 2011). Efikasnost uklanjanja arsena i teških metala postupkom reverzne osmoze varira. Kod As(III) je najniži i kreće se od 20-55%, dok je kod As(V) znatno viši i kreće se od 91-99% (polazna koncentracija je bila  $< 500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Chan and Dudeney, 2008). Za dvovalentne metale Cu(II) i Ni(II) efikasnost se kreće od 70-99,5% (polazna koncentracija je bila 20-500 mg L<sup>-1</sup>) (Mohsen-Nia et al., 2007; Zhang et al., 2009). Nedostatak membranske filtracije jeste visoka cena i stvaranje dodatnog otpada koji ograničava njenu primenu. Membranske tehnologije i jonska izmena su vrlo skupe tehnologije kada se koriste za tretiranje velikih količina industrijskih efluenata i otpadnih voda koje sadrže teške metale u niskim koncentracijama, stoga se ne mogu koristiti za široku industrijsku primenu (Gautam et al., 2014).

Elektrodijaliza se zasniva na membranskoj separaciji u kojima se jonske vrste u rastvoru propuštaju kroz membranu za izmenu jona pod dejstvom električnog polja. Odlikuje je veoma velika selektivnost razdvajanja. Uređaj sadrži dve membrane, jednu anjonoizmenjivačku i drugu katjonoizmenjivačku (Chen, 2004). Tzanetakis i sar. (2003) su ispitivali efikasnost jonoizmenjivačkih membrana za elektrodijalizu jona Ni(II) i Co(II) iz sintetičkog rastvora. Dve katjonoizmenjivačke membrane, perfluorosulfonska Nafion 117 i sulfonska polivinildihloridna membrana (eng. sulfonated polyvinylidifluoride, SPVDF), upoređene su pod sličnim uslovima rada. Pomoću Nafion 117 membrane, efikasnost uklanjanja iznosila je 90% za Co(II) pri početnoj koncentraciji metala 0,84 mg L<sup>-1</sup>, odnosno 69% za Ni(II) i početnoj koncentraciji 11,72 mg L<sup>-1</sup>. Uklanjanje Cd(II) postupkom elektrodijalize iz mulja otpadne vode proučavali su Jakobsen i sar. (2004). Za potrebe eksperimenta mulj je bio suspendovan u destilovanoj vodi, limunskoj kiselini ili HNO<sub>3</sub> pri čemu je postignuta efikasnost uklanjanja iznosila 69%, 70% i 67%, redom. Osnovni nedostatak ove metode jeste koncentraciona polarizacija, koja dovodi do taloženja na površini membrane i do smanjenja efikasnosti prečišćavanja, ali u isto vreme i do visokih operativnih troškova usled visoke potrošnje električne energije.

Koagulacija i flokulacija, praćene taloženjem i filtracijom, takođe se koriste za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Koagulacija predstavlja postupak destabilizacije suspendovanih

koloidnih čestica doziranjem jednog ili više koagulanata, čime se omogućava aglomerizacija i taloženje koloidnih čestica, odnosno uklanjanje mutnoće iz vodenog rastvora koja potiče od prisutnih koloidnih čestica gline i organskih materija. Istovremeno, sa taloženjem koloidnih čestica, uklanja se deo organskog i neorganskog zagađenja iz vode. Kao koagulanti se najčešće koriste soli aluminijuma i gvožđa, kao i različiti polimeri aluminijuma. Uopšteno, koagulacija i flokulacija se mogu koristiti za tretiranje efluenta u kojima je koncentracija metalnih jona manja od  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ili veća od  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Kao i kod hemijske precipitacije, optimalna pH vrednost za efikasnu primenu kreće se od pH 11,0 do 11,5. *Li i sar. (2003c)* su ispitivali mogućnost primene koagulanata gvožđe sulfata i poliakrilamida za uklanjanja jona Cu(II) iz rastvora gde je inicijalna koncentracija Cu(II) iznosila  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH vrednost efluenta kretala između 10 i 11,5. Oba koagulanta su se pokazala kao veoma efikasna u procesu uklanjanja Cu(II) jona, s tim što je za gvožđe hlorid efikasnost bila nešto viša (99,6%) u odnosu na poliakrilamid (95%). *Charerntanyarak (1999)* je ispitivao mogućnost uklanjanja Zn(II), Cd(II) i Mn(II) procesom koagulacije iz sintetičkih otpadnih voda sa  $\text{Na}_2\text{S}$ . Kao optimalna pH vrednost pokazala se pH 11, a koncentracije Zn(II) i Mn(II) su se sa početnih  $450 \text{ mg L}^{-1}$ , odnosno  $1085 \text{ mg L}^{-1}$ , redom, smanjile na  $< 5 \text{ mg L}^{-1}$ . *Chang i Wang, (2007)* su ispitivali mogućnost uklanjanja teških metala Ni(II), Cu(II), Cr(VI) i nerastvornih supstanci (kaolin) korišćenjem koagulanta novije generacije. U tu svrhu korišćen je polietilenimin u koji su umetnute natrijum ksantogene grupe (eng. polyethyleneimine-sodium xanthogenate, PEX). Istraživanje je pokazalo da je PEX amfoteran polielektrolit sa izoelektričnom tačkom  $\text{pH}_{\text{iet}}=3$  i da kada je pH vrednosti ispitivanog uzorka vode niža od pH vrednosti izoelektrične tačke, površina PEX je pozitivno naelektrisana. U tom slučaju, koloidne čestice sa negativnim naelektrisanjem vrlo lako koagulišu, ali se katjoni metala ne mogu ukloniti. Sa porastom pH vrednosti uzorka vode, pozitivno naelektrisanje PEX se smanjuje, i dolazi do jonizacije kiselih ksantogenih grupa i stvaranja slobodnih ksantogenih radikala, pri čemu se mogućnost bistrenja smanjuje, ali se zato uklanjanje jona metala povećava. Efikasnost uklanjanja iznosila je oko 95 % za sva tri ispitivana metala. Pored svojih prednosti, koagulacija i flokulacija imaju i ograničenja koja se ogledaju u visokim operativnim troškovima usled hemijske potrošnje. Takođe, povećana količina mulja iziskuje dodatne troškove, jer se toksični mulj mora konvertovati u stabilni proizvod, kako bi se sprečilo curenje teških metala u okolinu (*Kurniawan et al., 2006*).

U nizu korišćenih tehnika, ne može se izostaviti ni flotacija. Postupak razdvajanja hidrofobne čvrste supstance od hidrofilnih vrši se prodivavanjem vazduha kroz suspenziju, u koju su dodate supstance za lakše stvaranje pene. Naime, vazduh koji se dodaje u vodu prijanja na čestice i stvara gasne tvorevine, koje imaju manju gustinu nego voda pa se podižu na površinu, odakle ih je moguće ukloniti (Lundh et al., 2000). Yuan i sar. (2008) su ispitivali potencijal flotacije za uklanjanje Cd(II), Pb(II) i Cu(II) iz razblaženih vodenih rastvora sa saponinom biljnog porekla. Efikasnost uklanjanja za Pb(II), Cu(II) i Cd(II) iznosila je 89,95%, 81,13% i 71,17%, redom. Mogućnost uklanjanja Cr(III) iz razblaženih vodenih rastvora flotacijom, pomoću SDS-a (eng. sodium dodecylsulfate) kao anjonskog kolektora i etanola kao sredstva za penušanje ispitivana je u laboratorijskim uslovima od strane Medina i sar. (2005). Rezultati su pokazali da je maksimum uklanjanja postignut pri pH 8,0 sa efikasnošću uklanjanja od 96,2%. Flotacija ima više nedostataka koji se ogledaju u velikom početnom ulaganju, visokoj ceni samog postupka i visokim troškovima održavanja.

Na osnovu izloženog, vidi se da postoji veliki broj tehnoloških procesa koji se primenjuju kod prečišćavanja voda. Svaka od pomenutih metoda ima svojih prednosti, ali i nedostataka. Međutim, adsorpcija se pokazala kao veoma dobar izbor u odnosu na druge konvencionalne i nekonvencionalne metode. Ono što je čini posebnom jeste nedestruktivnost, praktičnost, jednostavnost u rukovanju i dizajnu i veoma visoka efikasnost. Adsorpcijom se mogu ukloniti ili minimizirati različite vrste zagađujućih materija neorganske i organske prirode, što joj upravo daje mogućnost široke primene u oblasti tretmana zagađenih voda (Crini and Badot, 2010). O adsorpciji i karakteristikama adsorpcionih procesa više će biti reči u poglavljljima koja slede.

## **2.5 ADSORPCIJA I KARAKTERISTIKE ADSORPCIONIH PROCESA**

Adsorpcija predstavlja povećanje koncentracije neke supstance na čvrstoj površini na granici sa gasnom ili tečnom fazom. Adsorbent je čvrsta supstanca koja ima sposobnost da adsorbuje na svojoj površini, a adsorbat je supstanca koja se adsorbuje. Adsorpciona moć čvrste supstance objašnjava se postojanjem nezasićenih privlačnih sila molekula, atoma ili jona na površini čvrste faze i težnjom da se zasite neuravnotežene privlačne sile vezivanjem za svoju



površinu molekula i jona iz rastvora ili gasova, ako je površina u dodiru sa gasnom fazom, kako bi se smanjila slobodna površinska energija (*Malešev, 2003*).

Treba praviti razliku između pojmova adsorpcije i apsorpcije. Kao što je već spomenuto, adsorpcija predstavlja akumulaciju na graničnoj površini između čvrste i tečne (gasovite) faze, dok apsorpcija podrazumeva ravnomernu raspodelu gasne ili tečne faze po celoj zapremini čvrstog adsorbenta. U slučajevima kada je prisutna i adsorpcija i apsorpcija ili ukoliko postoje nejasnoće po pitanju samog mehanizma interakcije ili oko vrsta uspostavljenih veza, koristi se opšti termin sorpcija (*Tričković, 2009*).

Razlikuju se dva osnovna tipa adsorpcije na čvrstim supstancama:

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

Fizička adsorpcija nastaje kao posledica delovanja slabih Van der Waals-ovih sila, najčešće disperzionih sila, zasnovanih na privlačenju trenutno indukovanih dipola. Energija koja se oslobodi pri fizisorpciji je veoma mala i zahvaljujući toj energiji, adsorbovani molekul nije vezan za određeno mesto na površini adsorbenta, nego može translatorno da se kreće po njoj postepeno gubeći energiju (*Tričković, 2009*). Kod fizisorpcije čestice su prisutne u više adsorpcionih slojeva usled postojanja slabih međumolekulskih privlačnih sila koje ne dovode do promene u elektronskoj konfiguraciji interagujućih vrsta. Fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, odnosno, početnu hemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru (reverzibilan proces). Proces fizisorpcije nije specifičan, jer se npr.  $N_2$  može fizički adsorbovati na bilo kom adsorbentu ako je temperatura odgovarajuća, odnosno dovoljno niska. Energije fizisorpcije se kreću od 1 do  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  (*Frey and Khan, 2015*).

Hemijska adsorpcija se zasniva na interakcijama elektronskih oblaka uz preraspodelu naelektrisanja i uspostavljanju hemijske veze (jonske, kovalentne, koordinativno kovalentne ili vodonične veze) koje su znatno slabije od veza uspostavljenih u hemijskoj reakciji. Kod hemisorpcije čestice su vezane za reaktivna mesta na površini adsorbenta pretežno u monosloju, a sam proces je završen kada se površina adsorbenta u potpunosti prekrije adsorbovanim česticama.

Hemisorpciju odlikuje velika energija adsorpcije (istog je reda veličine kao i prosečna hemijska reakcija i kreće se u rasponu od 40 do 400 kJ mol<sup>-1</sup>), jer adsorbat obrazuje jake lokalne veze sa aktivnim centrima na adsorbentu, tako da se vezani molekuli adsorbata ne mogu kretati po površini adsorbenta (Tričković, 2009; Frey and Khan, 2015). Pri niskim temperaturama hemisorpcija obično nije reverzibilan proces, jer hemisorbovane čestice trpe hemijske promene (hemijska reakcija ili disocijacija) čime se narušava hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom, pa se moraju primeniti visoke temperature i veoma niski pritisci da bi se hemisorbovani gas desorbovao.

Najčešće je proces adsorpcije mešovite prirode, a koji tip će preovladati, da li fizička ili hemijska adsorpcija, zavisi od fizičko-hemijskih uslova sredine, kao i od vrste sistema adsorbent/adsorbat. Postoje konvencionalni kriterijumi pomoću kojih razlikujemo fizičku od hemijske adsorpcije i oni su prikazani u tabeli 2.2 (Tričković, 2009).

**Tabela 2.2** Konvencionalni kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske adsorpcije (Tričković, 2009)

Parametar	Hemisorpcija	Fizisorpcija
Toplota sorpcije	Veća; približna toploti reakcije	Manja
Energija aktivacije	Potrebna, zavisno od pokrivenosti površine i jačine adsorpcije	Nije potrebna
Temperatura	Znatno viša od temperature ključanja adsorbata	Niža od temperature ključanja adsorbata
Brzina uspostavljanja ravnoteže	Aktivirana – brza Neaktivirana – spora	Vrlo brza
Hemijska srodnost	Neophodna	Nije potrebna
Reverzibilnost	Često reverzibilna, ali obično potrebne više temperature	Jako reverzibilna

Efikasnost procesa adsorpcije za određenu kombinaciju adsorbent-adsorbat zavisi od sledećih faktora:

- porekla i prirode adsorbenta, uključujući fizičku strukturu (veličina čestica, oblik, poroznost, specifična površina), hemijsku prirodu (energetski potencijal) i prisustvo funkcionalnih grupa,

- uslova aktiviranja čvrste supstance (fizički tretmani ili hemijska modifikacija),
- uticaj različitih operativnih faktora (vreme kontakta, početna koncentracija zagađujuće supstance, količina adsorbenta i brzina mešanja),
- strukture i osobina zagađujuće supstance, i
- fizičko-hemijskih osobina rastvora (pH, jonska jačina, temperatura i sastav rastvora).

Generalno, afinitet adsorbenta prema adsorbatu je glavna pokretačka sila procesa adsorpcije. Međutim, kada se adsorpcija na čvrstoj površini dešava iz rastvora, a ne iz gasne faze, prisustvo rastvarača takođe može dati svoj doprinos procesu adsorpcije, jer s jedne strane rastvarač može interagovati sa površinom adsorbenta, a s druge strane postoji interakcija između rastvarača i rastvorene supstance, odnosno adsorbata. Stoga, realno je očekivati da proces adsorpcije zavisi od međusobne interakcije između ove tri komponente u sistemu.

U ovom radu fokus je bio na interakcijama između MWCNT-NH<sub>2</sub> i katjona metala i arsena, pa se stoga u daljem tekstu pojam adsorpcije odnosi isključivo na adsorpciju arsena i metala iz rastvora na čvrstom adsorbentu.

### 2.5.1 Kinetika adsorpcije

Poznavanje kinetike adsorpcije neophodno je za optimizaciju jednog adsorpcionog procesa, a može pružiti i bolji uvid u mehanizam adsorpcije. Proces adsorpcije na površini čvrste materije uključuje sledeće korake:

1. Prenos adsorbata iz tečne faze na granični sloj oko čestice adsorbata,
2. Transport adsorbata kroz granični sloj na spoljašnju površinu adsorbenta, koji se naziva difuzija kroz film ili spoljašnja difuzija,
3. Transport u unutrašnjost čestice adsorbenta (unutarčestična difuzija ili unutrašnja difuzija) difuzijom u pore tečnosti (porna difuzija) i/ili difuzijom u adsorbovanom stanju duž unutrašnje površine (površinska difuzija), i
4. Uspostavljanje interakcija između adsorbata i adsorbenta.

Generalno, pretpostavlja se da se prvi i četvrti korak odvijaju veoma brzo i da ukupna brzina adsorpcionog procesa zavisi od difuzije kroz film i/ili unutarčestične difuzije. Pošto se ova dva procesa odvijaju istovremeno, sporiji proces određuje ukupnu brzinu adsorpcije. Koji će od ova dva procesa biti sporiji zavisi od hidrodinamičkih uslova, kao i veličine čestica adsorbenta. Povećanjem brzine mešanja u šaržnim eksperimentima ili protoka u adsorberima povećava se brzina spoljašnje difuzije jer se smanjuje debljina graničnoj sloja, pri čemu će brzina unutarčestične difuzije ostati nepromenjena, odnosno nezavisna od hidrodinamičkih parametara. Veličina čestica adsorbenta, s druge strane, utiče i na spoljašnju i na unutarčestičnu difuziju.

Prenos mase unutar čestica adsorbenta obično se odvija paralelno difuzijom kroz pore i površinskom difuzijom, ali je njihove pojedinačne doprinose teško odrediti. Zbog toga se dominantnim smatra samo jedan unutarčestični difuzioni mehanizam. U većini adsorpcionih procesa iz vodenih rastvora na porozne adsorbente, unutarčestična difuzija se može opisati površinskom difuzijom (*Worch, 2012*).

Kinetičke studije sprovode se u cilju boljeg razumevanja faktora koji utiču na brzinu odigravanja procesa adsorpcije. Na osnovu sprovedenih studija kinetike adsorpcionih procesa razvijaju se matematički modeli koji imaju široku upotrebu kod opisivanja različitih adsorpcionih mehanizama i predviđanja ponašanja adsorpcionog procesa. Zahvaljući matematičkim modelima moguće je razviti adsorbente željenih osobina koje ih čine pogodnim za primenu u različitim oblastima industrije, između ostalog i za tretmane voda i otpadnih voda.

Za opisivanje kinetike procesa adsorpcije postoji veliki broj modela, a u nastavku će biti opisani najčešće korišćeni modeli: tri reakciona kinetička modela (model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, Elovich-ev model) i difuzioni model koji opisuje unutarčestičnu difuziju.

### ***2.5.1.1 Model pseudo-prvog reda***

Najpoznatiji i najstariji model koji opisuje brzinu adsorpcije u tečno-faznim sistemima na osnovu kapaciteta adsorpcije jeste Lagergren-ov model pseudo-prvog reda. On se izražava sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_i}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

gde je  $k_1$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) kapacitet adsorpcije u ravnoteži,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) kapacitet adsorpcije u trenutku  $t$ ,  $t$  (min) vreme kontakta rastvora i adsorbenta. Nakon integraljenja za granične uslove od  $t=0$  do  $t=t$  i  $q_t=0$  do  $q_t=q_t$  jednačina (2.1) dobija oblik:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

Linearni oblik jednačine, koji je pogodniji za praktičnu upotrebu pri analizi kinetičkih parametara, ima oblik:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.3)$$

Konstanta  $k_1$  i vrednost  $q_e$  se dobijaju iz nagiba i odsečka funkcije zavisnosti  $\ln(q_e - q_t)$  od  $t$ . Ukoliko zavisnost daje pravu liniju, iz nagiba i odsečka je moguće odrediti  $k_1$  i  $q_e$ , redom. Da bi se eksperimentalno dobijeni podaci mogli uvrstiti u jednačinu (2.3) kapacitet adsorpcije u ravnoteži  $q_e$  mora biti poznat. U mnogim slučajevima njegovo određivanje je vrlo složeno, s obzirom da uspostavljanje ravnoteže procesa adsorpcije može biti veoma sporo, pa time količina adsorbata koja se adsorbovala u eksperimentu može da se razlikuje od stvarno ravnotežne za date uslove. Ukoliko postoji neslaganje između eksperimentalno i teorijski dobijenih vrednosti  $q_e$ , primenjeni model pseudo-prvog reda nije validan što nam govori da se adsorpcioni proces odigrava po mnogo složenijem mehanizmu (*Salam et al., 2014*).

Istraživanja su pokazala da model pseudo-prvog reda uglavnom najbolje opisuje početne faze sorpcionih procesa (*McKey et al., 1999*). Najčešće je to stepen sorpcije do 30% početne koncentracije adsorbenta, dok se u slučaju većih opterećenja površine adsorbenta ovaj model ne može uspešno primeniti.

### 2.5.1.2 Model pseudo-drugog reda

Model pseudo drugog reda se izražava sledećom jednačinom (Ho, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

gde je  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min) konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda. Integraljenjem u granicama od  $t=0$  do  $t=t$  i  $q_i=0$  do  $q_i=q_t$  jednačina (2.4) dobija linearni oblik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.5)$$

Na osnovu linearne zavisnosti grafika  $t/q_t$  u funkciji od  $t$ , moguće je odrediti vrednosti  $q_e$  i  $k_2$  kao nagib i odsečak, redom. Pokazao se kao izuzetno dobar model za opisivanje adsorpcije jona teških metala na modifikovanim MWCNT (Salam et al., 2014). Za razliku od modela pseudo-prvog reda, ovaj model uglavnom daje dobro slaganje u celom opsegu koncentracija. Vrednost konstante  $k_2$  zavisi od početne koncentracije adsorbata u posmatranom sistemu. Naime, sa povećanjem početne koncentracije adsorbata vrednost  $k_2$  opada, jer je potrebno duže vreme da se postigne stanje ravnoteže, i obrnuto (Febrianto et al., 2009).

Početna brzina adsorpcije može se izračunati korišćenjem jednačine:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.6)$$

### 2.5.1.3 Elovich-ev model

Elovich-ev kinetički model se primarno koristio za izračunavanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbentima, a kasnije je uspešno primenjen i na adsorpciju iz rastvora na čvrstom adsorbentu (Augustine et al., 2007). Ovaj model pretpostavlja da se površine čvrstih adsorbata odlikuju energetski heterogenom prirodom, kao i da kada je zastupljenost adsorbata na površini adsorbenta mala, proces desorpcije ili interakcije između adsorbovanih vrsta ne mogu značajno da utiču na kinetiku adsorpcionog procesa (Salam et al., 2014). Elovich-ev model se izražava preko sledeće jednačine:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.7)$$

gde je  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) početna brzina adsorpcije,  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) je konstanta desorpcije, koja zavisi od stepena pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom i aktivacione energije hemisorpcije (Wu *et al.*, 2009).

Integraljenjem prethodne jednačine u granicama  $q_t=0$ , u trenutku  $t=0$ , i  $q_t=q_t$  u trenutku  $t=t$  dobija se linearni oblik:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (2.8)$$

Grafički prikaz zavisnosti funkcije  $q_t$  od  $\ln t$  se koristi za određivanje konstanti  $\alpha$  i  $\beta$  iz odsečka i nagiba dobijene linearne zavisnosti.

#### 2.5.1.4 Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije

Modelovanje kinetike adsorpcionih procesa u kojima učestvuju adsorbenti porozne strukture zahteva, pored svega do sada navedenog, i razmatranje unutarčestične difuzije adsorbata. Jednostavan model za određivanje konstante brzine unutarčestične difuzije dali su Weber i Morris, i on glasi:

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (2.9)$$

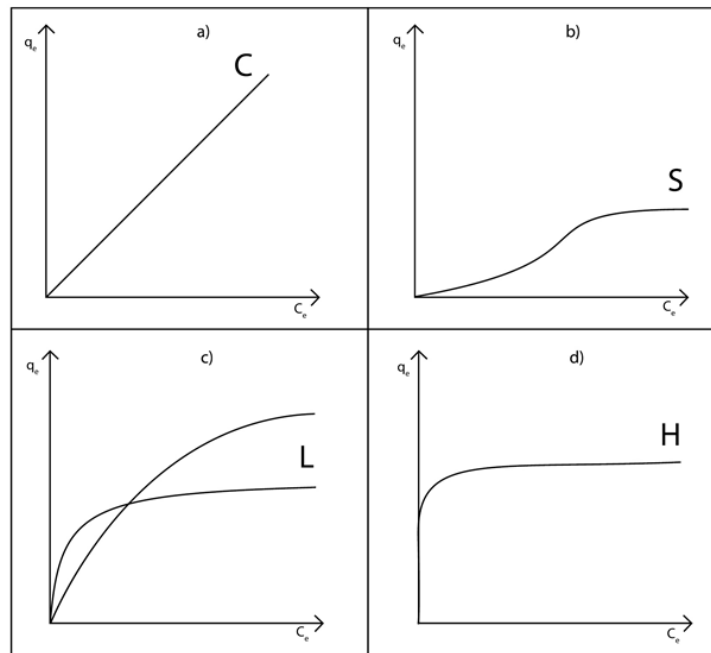
gde je  $k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) konstanta brzine unutarčestične difuzije koja se dobija iz nagiba funkcije  $q_t = f(t^{0,5})$ , a  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) odsečak koji može ukazati na debljinu graničnog sloja. Što je veća vrednost odsečka to je veći efekat graničnog sloja. Ukoliko prava koja se dobija crtanjem grafika linearne zavisnosti  $q_t$  u funkciji od  $t^{0,5}$  prolazi kroz koordinatni početak, onda je unutarčestična difuzija ograničavajući korak u procesu adsorpcije. Ukoliko prava ne prolazi kroz koordinatni početak, to ukazuje da unutarčestična difuzija nije jedini ograničavajući stupanj u mehanizmu adsorpcije, već da je kinetika adsorpcije određena brzinom odigravanja neke druge pojave ili simultano uslovljena brzinama odigravanja više različitih pojava (Salam *et al.*, 2014).

#### 2.5.2 Adsorpciona ravnoteža

Izučavanje adsorpcione ravnoteže i matematičkih modela koji se koriste za njeno opisivanje (adsorpcionih izoterma) je od velikog praktičnog značaja za ocenu efikasnosti adsorpcionog procesa i dizajn adsorbenta. Adsorpciona izoterma predstavlja matematički model koji opisuje zavisnost između količine vezanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta u stanju

ravnoteže ( $q_e$ ) i njegove ravnotežne koncentracije u rastvoru ( $C_e$ ) pri konstantnoj temperaturi. Ova zavisnost se može primeniti samo ukoliko u heterogenom sistemu čvrsto-tečno postoji adsorpciona ravnoteža između adsorbenta i adsorbata i ukoliko su i ostali fizičko-hemijski parametri konstantni. Na granici čvrste faze i rastvora dolazi do transfera adsorbata do površine adsorbenta pri čemu će se neki od njih adsorbovati, a deo će nakon kontakta sa površinom difundovati nazad u tečnu fazu, odnosno desorbovati se. Brzina adsorpcije tokom vremena opada, a brzina desorpcije raste sa porastom prekrivenosti površine adsorbenta adsorbatom. U momentu kada se brzine adsorpcije i desorpcije izjednače postiže se termodinamička ravnoteža koja je dinamičkog karaktera i u kojoj je broj molekula koji se adsorbuje jednak broju molekula koji se desorbuje, a na makroskopskom nivou, od momenta uspostavljanja ravnoteže pa nadalje, ne uočava se promena koncentracije adsorbata, odnosno postiže se ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru.

Kao što se može videti na slici 2.6, postoje četiri osnovna tipa adsorpcionih izoterma: C (konstantna raspodela), S (s oblik), L (Langmirova) i H (visok afinitet) (Giles *et al.*, 1974; Limousin *et al.*, 2007).



Slika 2.6 Modeli adsorpcionih izoterma



Najjednostavniji tip adsorpcione izoterme jeste tip “C” gde postoji pravolinijska zavisnost  $q_e$  u funkciji od  $C_e$ . To znači da je odnos između količine vezanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta ( $q_e$ ) i njegove ravnotežne koncentracije u rastvoru ( $C_e$ ) isti u celom opsegu koncentracija. Ovaj odnos se obično zove “koeficijent distribucije” ili “koeficijent raspodele”, a označava se simbolom  $K_d$  ili  $K_p$  ( $L\ kg^{-1}$ ). Ovaj oblik izoterme je često prisutan kada se ispitivanje adsorpcione ravnoteže izvodi u uskom opsegu koncentracija adsorbata ili pri veoma niskim koncentracijama adsorbata (*Limousin et al., 2007; Giles et al., 1974*).

Kod izoterme “L” tipa odnos koncentracija adsorbata adsorbovanog na čvrstoj površini i zaostalog u rastvoru se smanjuje kako se koncentracija adsorbata u rastvoru povećava. Stoga, izoterma ima konkavan izgled usled saturacije površine adsorbenta sa porastom koncentracije adsorbata u rastvoru. Postoje dva podtipa “L” izotermi, prvi sa jasno izraženim platoom (površina ima ograničen adsorpcioni kapacitet) i drugi bez jasno izraženog platoa (površina nema ograničeni kapacitet ili je ispitivanje urađeno u oblasti u kojoj se ne uočava zasićenje površine adsorbenta). U praksi je ponekad vrlo teško odrediti kojem podtipu izoterma pripada (*Limousin et al., 2007*).

“H” izoterma predstavlja poseban slučaj “L” izoterme gde postoji veoma veliki početni nagib, a nakon toga veoma naglo dostizanje platoa. Ovo se objašnjava pretpostavkom da neka jedinjenja pokazuju izuzetno visok afinitet ka određenim čvrstim površinama (*Limousin et al., 2007*).

Kriva “S” tipa ima sigmoidalni oblik i poseduje prevojnu tačku kao posledica delovanja najmanje dva suprotna mehanizma. Na primer, nepolarna organska jedinjenja imaju mali afinitet ka površini gline, ali nakon prekrivanja površine gline pomenutim organskim jedinjenjima ostali organski molekuli se mnogo lakše adsorbuju što se naziva “kooperativnom adsorpcijom”. Prisustvo rastvorljivih liganada prilikom adsorpcije jona metala takođe daje sigmoidalni oblik izoterme. Pri niskim koncentracijama metala, adsorpcija je ograničena usled prisustva liganada. Nakon što se ligandi zasite, adsorpcija metala na adsorbentu raste. Prevojna tačka predstavlja koncentraciju na kojoj proces adsorpcije prevladava reakcije kompleksiranja (*Limousin et al., 2007*).

Postoji više modela adsorpcionih izoterma kao što su Langmuir-ova, Freundlich-ova, Brunauer–Emmett–Teller-ova, Redlich–Peterson-ova, Dubinin–Radushkevich-ijeva, Temkin-ova, Toth-ova, Koble–Corrigan-ova, Sips-ova, Khan-ova, Hill-ova, Flory–Huggins-ova i Radke–Prausnitz-ova izoterma (*Foo and Hameed, 2010*). Langmuir-ov i Freundlich-ov dvoparametarski model se najčešće koriste za modelovanje procesa iz tečne faze, dok se BET-ov i Dubinin–Radushkevich-ev model koriste za opisivanje adsorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima. Za modelovanje adsorpcije teških metala na CNT u vodenim medijumima najčešće se koriste Langmuir-ov i Freundlich-ov model (*Ihsanullah et al., 2016b*) pa će oni u nastavku biti detaljnije opisani.

### 2.5.2.1 Langmuir-ova izoterma

Na osnovu teorijskih razmatranja Langmuir je izveo jednačinu za opisivanje adsorpcije molekula gasa na energetski uniformnoj površini čvrstog adsorbenta, ali je ona kasnije našla primenu i za opisivanje adsorpcije iz vodenih rastvora ukoliko se proces odigrava pod sledećim uslovima:

- površina adsorbenta je uniformna sa određenim brojem aktivnih mesta koja su energetski ista bez obzira na stepen prekrivenosti površine adsorbenta adsorbatom,
- maksimalna količina adsorbata vezana na adsorbentu je ona koja je potrebna za formiranje monomolekulskog sloja,
- između adsorbovanih vrsta nema međusobne interakcije, nema mogućnosti kretanja i menjanja mesta adsorbata na površini,
- adsorpcija je povratan proces.

Na osnovu ovih pretpostavki Langmuir je izveo sledeću jednačinu:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.10)$$

gde su:  $q_e$  - masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta pri ravnotežnim uslovima ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_m$  - maksimalni kapacitet adsorpcije, koji odgovara potpunoj popunjenosti monosloja datog adsorbenta adsorbatom ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  - Langmuir-ova konstanta, koja je povezana sa energijom

adsorpcionog procesa i opisuje afinitet između adsorbenta i adsorbata;  $C_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbata u vodenom rastvoru ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Linearizacijom jednačine (2.10) dobija se sledeći oblik:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2.11)$$

Predstavljanjem grafika zavisnosti  $C_e/q_e$  od  $C_e$  mogu se odrediti maksimalni adsorpcioni kapacitet  $q_m$  i ravnotežna konstanta  $K_L$  iz nagiba i odsečka na ordinati, redom.

Jedna od najznačajnijih karakteristika Langmuir-ove izoterme jeste bezdimenziona konstanta zvana separacioni faktor  $R_L$ , koji se može izračunati iz jednačine:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.12)$$

gde je  $C_0$  – početna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Vrednost konstante  $R_L$  ukazuje na prirodu adsorpcionog procesa koja može biti nefavorizovana ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ) (Webber and Chakkravorti, 1974).

### 2.5.2.2 Freundlich-ova izoterma

Freundlich-ov model je jedan od najčešće korišćenih modela za opisivanje adsorpcije na heterogenim površinama, zbog čega je na neki način postao standardni model za opisivanje adsorpcionog procesa u tretmanima voda (Worch, 2012). Zasniva se na postojanju energetski heterogenih centara na površini čvrstog adsorbenta i njihovom različitom afinitetu ka vezivanju posmatranog adsorbata. Ovaj model pretpostavlja da se najpre “popunjavaju” energetski “najbogatija” mesta koja imaju najveći afinitet ka vezivanju adsorbata najjačim vezama uz oslobađanje najveće količine energije. Nakon toga postepeno se “popunjavaju” i druga adsorpciona mesta pri čemu se energija adsorpcije smanjuje. Freundlich-ova adsorpciona izoterma se može prikazati sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2.13)$$

gde su  $K_F$  – adsorpcioni koeficijent ili afinitet za adsorpciju koji je proporcionalan jačini adsorpcije, a  $n$  – Freundlich-ov eksponent koji predstavlja meru energetske neuniformnosti adsorpcionih mesta. Jedinice za  $K_F$  ( $= q_e/C_e^n$ ) zavise od jedinica korišćenih za  $q_e$  i  $C_e$ , kao i od vrednosti eksponenta  $n$ .

Linearni oblik ove jednačine dat je u obliku:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (2.14)$$

U pogledu linearnosti, razlikuju se sledeći slučajevi:

- kada je  $n = 1$ , izoterma je linearna i tada je slobodna energija adsorpcije ista pri svim koncentracijama adsorbata,
- kada je  $n < 1$ , izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije adsorbata opada slobodna energija adsorpcije,
- kada je  $n > 1$ , izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije adsorbata raste i slobodna energija za dalju adsorpciju.

Grafički prikaz  $\log q_e$  prema  $\log C_e$  daje vrednosti konstante  $K_F$  i eksponenta  $n$ , iz odsečka i nagiba dobijene linearne zavisnosti.

U slučaju kada je izoterma nelinearna, direktno poređenje  $K_F$  vrednosti za različite sisteme je otežano zbog činjenice da jedinice za ovu konstantu zavise od jedinica koje su korišćene za  $q_e$  i  $C_e$ , ali i od vrednosti eksponenta  $n$ . Zbog toga se često izračunava vrednost koeficijenta raspodele,  $K_d$ , za određenu ravnotežnu koncentraciju adsorbata. Vrednost  $K_d$  predstavlja odnos koncentracije jedinjenja vezanog za adsorbent i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže i izražava se sledećom jednačinom:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.15)$$

Ako se nelinearna izoterma može opisati Freundlich-ovim modelom, uvrštavanjem izraza (2.13) u jednačinu (2.15), dobija se izraz iz koga se može izračunati  $K_d$  za datu ravnotežnu koncentraciju adsorbata,  $C_e$ :

$$K_d = K_F \cdot C_e^{(n-1)} \quad (2.16)$$

U praksi se obično pretpostavlja da  $K_d$  ima konstantnu vrednost u određenom uskom opsegu koncentracija adsorbata.

## 2.6 ADSORPCIJA ARSENA I METALA IZ VODE

Poslednjih decenija intenzivirana je potraga za novim adsorbentima koji bi se mogli koristiti u tretmanu zagađenih voda, a posebno onih koji bi se mogli primeniti za uklanjanje teških metala. Kao predmet ispitivanja, najčešće se pominju aktivni ugalj, biosorbenti, “low-cost” adsorbenti, nanometalni oksidi i mnogi drugi. Iako su brojne studije prezentovale veliki broj pogodnih materijala, još uvek ima dovoljno prostora za dalja istraživanja. U pasusima koji slede, dat je literaturni pregled najčešće korišćenih adsorbenata za uklanjanje teških metala iz vode, kao i pregled njihovih adsorpcionih kapaciteta.

Najčešće korišćeni komercijalni adsorbent je aktivni ugalj (eng. activated carbon, AC). Odlikuje se prisustvom velikog broja mikropora, mezopora, kao i velikom specifičnom površinom. Veliki broj istraživača proučavao je upotrebu AC za uklanjanje teških metala (*Mohan and Pittman, 2006, Kang et al., 2008; Goyal et al., 2001*). *Hu i sar. (2003)* su ispitivali mogućnost primene više vrsta komercijalnog aktivnog uglja (FS-100, GA-3 i SHT) i laboratorijski sintetisanog aktivnog uglja (CZ-105, CZ-130, CK-22 i CK-26) za uklanjanje Cr(III) i Cr(VI) iz otpadne vode. Rezultati su pokazali da svi komercijalni AC imaju niže kapacitete uklanjanja pomenutih jona metala iz otpadnih voda u odnosu AC sintetisane u laboratorijskim uslovima. Efikasnost komercijalnih AC je bila između 63,1-74,7 %, dok su se za laboratorijski sintetisane AC te vrednosti kretale 88,5-95,7%. Takođe su izučavani kompoziti AC sa drugim materijalima. Primese alginata (*Park et al., 2007*) i površinski aktivnih supstanci (*Ahn et al., 2009*) su se pokazale kao dobre opcije za obogaćivanje AC kao adsorbenta za uklanjanje teških metala. *Kongsuwan i sar. (2009)* su istraživali korišćenje AC dobijenog od kore eukaliptusa za adsorpciju Cu(II) i Pb(II). Maksimalno postignuti kapaciteti adsorpcije za Cu(II) i Pb(II) iznosili su 28,59, odnosno 109,8 mg g<sup>-1</sup>. *Aggarwal i sar. (1999)* su ispitivali mogućnost primene dve vrste granulisanog aktivnog uglja GAC-E i GAC-S (eng. granulated activated

carbon, GAC), kao i dve vrste vlakana aktivnog uglja ACF-307 i ACF-310 (eng. activated carbon fibers, ACF) za uklanjanje Cr(III) iz vodenih rastvora. Maksimalna adsorpcija je postignuta za GAC-S ( $13,31 \text{ mg g}^{-1}$ ), a minimalna za ACF-310 ( $3,52 \text{ mg g}^{-1}$ ). Ovako niske vrednosti dobijene za ACF-310 mogu imati veze sa visoko mikroporoznom prirodom vlakana aktivnog uglja. Naime, vlakna aktivnog uglja veoma su bogata izuzetno malim mikroporama koje mogu biti nedostupne za adsorpciju Cr(III).

Literaturni podaci ukazuju da se za uklanjanje teških metala vrlo često koriste nanometalni oksidi (eng. nanometaloxides, NMO) gvožđa, mangana, aluminijuma, titana, magnezijuma i cerijuma, i da im se kapaciteti adsorpcije međusobno razlikuju u zavisnosti od vrste ispitivanog metala. Tako npr. kapacitet adsorpcije nano-hematita, čija specifična površina iznosi  $24,82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , za jone Cu(II) iznosi  $84,46 \text{ mg g}^{-1}$ , dok kapacitet nano-getita sa specifičnom površinom od  $71,49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , iznosi  $149,25 \text{ mg g}^{-1}$  (Chen and Li, 2010). Istraživanje Wang i sar. (2010) je pokazalo da ZnO poseduje izuzetno visok kapacitet uklanjanja jona Cu(II) od preko  $1600 \text{ mg g}^{-1}$ . Kapaciteti uklanjanja za Cr(VI) kreću se u opsegu od  $17 \text{ mg g}^{-1}$  (Hu et al., 2006) do  $19,2 \text{ mg g}^{-1}$  (Su et al., 2010) za  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i od  $15,4 \text{ mg g}^{-1}$  (Cao et al., 2010) do  $121,95 \text{ mg g}^{-1}$  (Recillas et al., 2010) za  $\text{CeO}_2$ . Za jone Pb(II) najbolje uklanjanje postignuto je uz korišćenje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $100 \text{ mg g}^{-1}$ ) (Afkhami et al., 2010) dok je  $\text{TiO}_2$  imao nešto niži kapacitet ( $83,12 \text{ mg g}^{-1}$ ) (Engates and Shipley, 2011). Iako je upotreba NMO za uklanjanje teških metala dosta proučavana zbog prednosti koje NMO poseduju (brza kinetika, relativno veliki kapacitet i afinitet prema jonima teških metala) još uvek neki nedostaci nisu otklonjeni. Naime, zahvaljujući izuzetno visokim vrednostima odnosa površine prema zapremini NMO se odlikuju velikom površinskom energijom, koja neminovno dovodi do loše stabilnosti ovih čestica, odnosno sklonosti ka aglomeraciji. Dodatno, nanometalni oksidi gvožđa poseduju veliku hemijsku aktivnost i lako se oksiduju na vazduhu (posebno magnetit), što rezultira gubitkom magnetizma i rastvorljivosti (Hua et al., 2012; Wu et al., 2008).

Sledeća velika grupa adsorbenata, koja privlači pažnju istraživača zadnjih petnaestak godina jesu ekonomski pristupačni, odnosno jeftini adsorbenti (eng. "low-cost") koji se najčešće dobijaju modifikacijom prirodnih ili otpadnih materijala. Do danas je objavljen veliki broj preglednih radova koji govore o mogućnostima upotrebe najrazličitijih materijala iz ove grupe za uklanjanje teških metala. Naučne studije obuhvatale su ispitivanje prirodnih i modifikovanih

kaolinita i montmorilonita (*Bhattacharyya and Gupte, 2008*), poljoprivrednog otpadnog materijala (*Sud et al., 2008*), kao i hemijski modifikovanih biljnih vrsta (*Wan Ngah and Hanafiah, 2008*). Istraživači su ispitivali i mogućnosti korišćenja industrijskih nusproizvoda poput lignina (*Betancur et al., 2009*) i lignita (*Mohan and Chander, 2006*). Ispitivani materijali su pokazali vrlo širok opseg adsorpcionih kapaciteta. U preglednom radu *Bailey i sar. (1999)* prikazani su različiti adsorbenti koji imaju sposobnost uklanjanja teških metala, kao i njihovi adsorpcioni kapaciteti. Tako npr. za adsorbent bogat taninom adsorpcioni kapacitet se kretao od  $1,3 \text{ mg g}^{-1}$  do  $32 \text{ mg g}^{-1}$  za jone Cd(II), od  $1,33 \text{ mg g}^{-1}$  do  $16,05 \text{ mg g}^{-1}$  za jone Cr(VI) i od  $1,59 \text{ mg g}^{-1}$  do  $205 \text{ mg g}^{-1}$  za jone Pb(II). Kapacitet adsorpcije citosana za Cd(II) je varirao od  $6,4 \text{ mg g}^{-1}$  do  $518 \text{ mg g}^{-1}$ , za jone Cr(VI) je iznosio  $27,3 \text{ mg g}^{-1}$ , a za jone Pb(II)  $796 \text{ mg g}^{-1}$ . Izuzetno niske vrednosti kapaciteta adsorpcije ( $0,42\text{-}0,65 \text{ mg g}^{-1}$ ) pokazao je zeolit za jone Cr(VI), dok su se adsorpcioni kapaciteti gline kretali od  $4,11\text{-}16,50 \text{ mg g}^{-1}$  za Cd(II), od  $0,271\text{-}57 \text{ mg g}^{-1}$  za Cr(VI) i od  $0,217\text{-}58 \text{ mg g}^{-1}$  za Pb(II). *Jiang i sar. (2010)* su ispitivali mogućnost uklanjanja jona Pb(II), Cu(II), Ni(II) i Cd(II) iz otpadne vode kaolinitom. Izuzetna efikasnost postignuta je kod Pb(II), gde se koncentracija jona značajno smanjila sa početnih  $160,00 \text{ mg L}^{-1}$  na  $8,00 \text{ mg L}^{-1}$ . *Agoubordea i Navia (2009)* su ispitivali mogućnost uklanjanja Zn(II) i Cu(II) iz vodenih rastvora pomoću morskih naslaga i piljevine, kao i smeše oba pomenuta materijala. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti su redom iznosili  $4,85 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $2,58 \text{ mg g}^{-1}$  i  $5,59 \text{ mg g}^{-1}$  za jone Zn(II) i  $4,69 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $2,31 \text{ mg g}^{-1}$  i  $4,33 \text{ mg g}^{-1}$  za jone Cu(II). Kapaciteti adsorpcije “low-cost” adsorbenata za As(III) bili su izuzetno niski i kretali su se u opsegu od  $0,047 \text{ mg g}^{-1}$  za biomasu (*Pokhrel and Viraraghavan, 2008*) do  $0,2307 \text{ mg g}^{-1}$  za muskovit (*Chakraborty et al., 2007*), a u slučaju As(V) vrednosti su varirale od  $0,026 \text{ mg g}^{-1}$  za kosti ribe (*Rahaman et al., 2008*),  $0,52 \text{ mg g}^{-1}$  za crveni mulj (*Altundogan et al., 2002*),  $1,34 \text{ mg g}^{-1}$  za modifikovane zeolite (*Yusof and Malek, 2009*) i  $6,75 \text{ mg g}^{-1}$  za kalcijum alginat (*Lim and Chen, 2007*). Jedino viša vrednost kapaciteta adsorpcije postignuta je sa ostacima narandže koja se koristila kao adsorbent za uklanjanje As(V) ( $132 \text{ mg g}^{-1}$ ) (*Ghimire et al., 2002*).

Radi lakšeg poređenja eksperimentalno dobijenih rezultata ove studije, u tabeli 2.3 dat je pregled karakteristika i radnih uslova različitih adsorbenata koji se koriste za uklanjanje teških metala.

**Tabela 2.3** Adsorbenti koji se koriste za uklanjanje teških metala, njihove karakteristike i radni uslovi

Adsorbent	Secifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Metal	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Kapacitet adsorpcije (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>d</sub> (mL g <sup>-1</sup> )	Referenca
AC iz kore eukaliptusa	1239,38	Cu(II) Pb(II)	40-2000		28,59 109,8		<i>Kongsuwan et al., 2009</i>
AC FS-100	937	Cr(VI) i Cr(III)	0,2 i 2,0	4,26	50,3		<i>Hu et al., 2003</i>
AC GA-3	-	Cr(VI) i Cr(III)	1,7 i 2,8	4,59	57,7		
AC SHT	-	Cr(VI) i Cr(III)	0,2 i 2,0	4,36	48,7		
AC CZ 130	2522	Cr(VI) i Cr(III)	0,1 i 1,6	4,97	72,9		
AC CZ 105	1874	Cr(VI) i Cr(III)	11,0 i 2,5	4,88	68,3		
AC CK 26	2424	Cr(VI) i Cr(III)	2,2 i 7,6	4,98	72,8		
AC CK 22	2450	Cr(VI) i Cr(III)	5,8 i 4,6	5,04	73,9		
GAC-S	1260	Cr(III)	20-1000	7,2-10	13,31		<i>Aggarwal et al., 1999</i>
ACF-310	1180	Cr(III)		3,52			
CKW	1255	Cr(VI)	5-200	6	95,1		<i>Khezami and Capart, 2005</i>
AC	1210	Cr(VI)		3	186,1		
hematit (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	24,82	Cu(II)	0,5-50	5,2	84,46		<i>Chen and Li, 2010</i>
getit (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	71,49	Cu(II)		5,2	149,25		
α MnO <sub>2</sub> (OMS 1)	-	Cu(II)	-	-	62,9	3·10 <sup>4</sup>	<i>Pakarinen et al., 2010</i>
α MnO <sub>2</sub> (OMS 2)	-	Cu(II)	-	-	82,61	10 <sup>4</sup>	<i>Koivula et al., 2009</i>
TiO <sub>2</sub>	208	Zn(II) Cd(II)	-	-	15,3 7,9		<i>Liang et al., 2004</i>
komercijalni TiO <sub>2</sub>	185,5	Pb(II) Cd(II) Ni(II)	-	8	83,12 15,19 6,74	107-109 105-109 104-105	<i>Engates and Shipley, 2011</i>
ZnO	147	Cu(II)	-	-	> 1600	-	<i>Wang et al., 2010</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	198	Cr(VI) Cu(II)	5-200	2,5 6,5	17,43 27,70	-	<i>Hu et al., 2006</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178	Cr(VI)	5-200	2-3	19,2	-	<i>Hu et al., 2005</i>

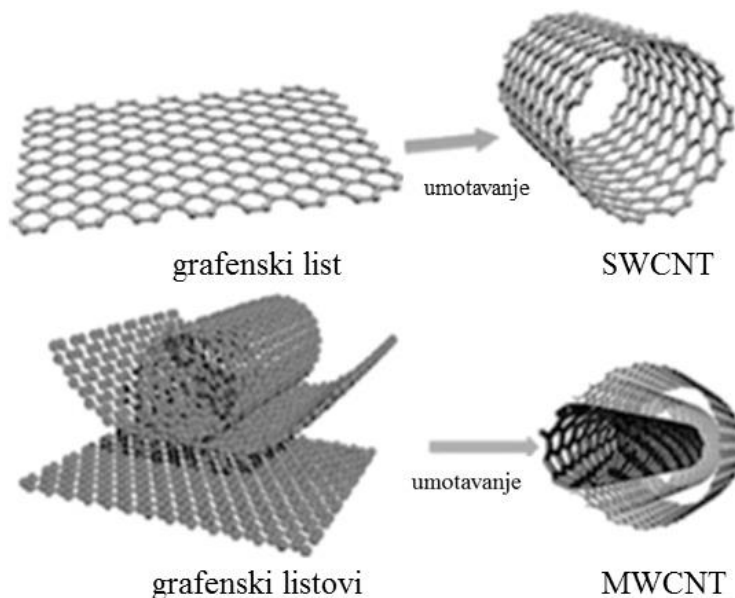


CeO <sub>2</sub>	72	Cr(VI) As(V)	-	3	15,4 22,4	-	<i>Cao et al., 2010</i>
CeO <sub>2</sub>	65	Cr(VI)	0,6-80	7	121,95	-	<i>Recillas et al., 2010</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,62	Pb(II)	1-150	5	100	-	<i>Afkhami et al., 2010</i>
Morske alge piljevina	-	Zn(II)	75	7	4,85 2,58		
smeša morske alge i piljevina					5,59		<i>Agoubordea and Navia, 2009</i>
Morske alge piljevina	-	Cu(II)	75	6	4,69 2,31		
smeša morske alge i piljevina					4,33		
muskovit	14,28	As(III) As(V)	0,1	4,2-5,5	0,2307 0,2345		<i>Chakraborty et al., 2007</i>
biomasa	2	As(III)	0,1	6	0,047		<i>Pokhrel and Viraraghavan, 2008</i>
kosti ribe	-	As(V) As(III)	0,208-0,515	6,8	0,026 0,025		<i>Rahaman et al., 2008</i>

Iako je prikazan veliki broj materijala koji se mogu koristiti za uklanjanje arsena i teških metala iz vode, pronalaženje novih adsorbenata predstavlja naučni i stručni izazov u aktuelnim istraživanjima adsorpcije arsena i teških metala. Sve veću pažnju naučnika u poslednje dve decenije zavređuju CNT, koje su postale široko proučavane zbog svojih izvanrednih osobina. U poslednjih nekoliko godina CNT se intenzivno koriste kao adsorbenti za uklanjanje velikog broja teških metala iz vode: olova (*Xu et al., 2008; Stafiej and Pyrzynska, 2007*), bakra (*Stafiej and Pyrzynska, 2007; Rao et al., 2007; Li et al., 2003a; Li et al., 2003b*), kadmijuma (*Li et al., 2003a*), cinka (*Kosa et al., 2012*), arsena (*Ntim and Mitra, 2011; Veličković et al., 2012*), hroma (*Pillay et al., 2009; Jung et al., 2013*), itd. U preglednom radu *Ihsanullah i sar. (2016b)* prikazan je veliki broj različitih vrsta CNM koji se mogu koristiti za uklanjanje teških metala, kao i njihovi adsorpcioni kapaciteti, a u tabeli 4.6 (poglavlje 4.3) prikazan je i deo tih rezultata. Ono što ih čini pogodnim jeste njihova velika specifična površina, porozna i šuplja struktura i dobre adsorpcione osobine, o čemu će više reći biti u poglavlju koje sledi.

## 2.7 UGLJENIČNE NANOCEVI

CNT se prvi put pominju davne 1952. godine od strane Radushkevich-a i Lukyanovich-a (*Sattler, 2010*), ali se u novije vreme njihovo otkriće pripisuje japanskom naučniku Iijima-i (*Iijima, 1991*). Otkrivene su sasvim slučajno 1991. godine kao nusproizvod sintetisanja ugljeničnih vlakana pomoću nove metode isparavanja ugljenika C<sub>60</sub> pomoću električnog luka (*Iijima, 1991*). Ugljenične nanocevi predstavljaju alotropsku modifikaciju ugljenika i po svojoj strukturi su između fullerena i grafita (*Tanaka et al., 1999*). Sastoje se od grafenskih ravni umotanih u cilindričnu strukturu (slika 2.7). Unutar grafenskih ravni atomi ugljenika su povezani kovalentnim vezama u heksagone i imaju sp<sup>2</sup> hibridizaciju, baš kao što je slučaj i kod grafita.

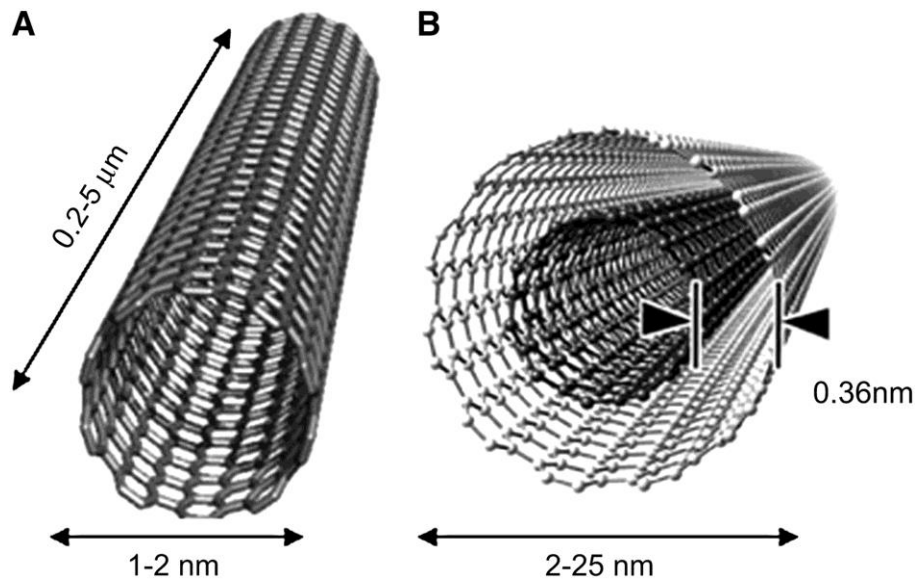


**Slika 2.7** Umotavanje grafenske ravni prilikom obrazovanja ugljenične nanocevi (slika preuzeta i prilagođena iz Aqel, 2012)

CNT mogu postojati u dva osnovna oblika, kao jednoslojne ugljenične nanocevi (eng. Single-walled carbon nanotubes, SWCNT) i kao višeslojne ugljenične nanocevi (eng. Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT). SWCNT se sastoje samo od jedne grafenske ravni (slika 2.8a), dok se MWCNT dobijaju slaganjem nekoliko cilindričnih ravni grafena jedna unutar druge, kao što je prikazano na slici 2.8b. CNT mogu biti otvorene ili zatvorene na krajevima sa fullerenskim kapicama, od kojih svaka, strukturno posmatrano, predstavlja polovinu fulerena odgovarajućeg prečnika (Aqel *et al.*, 2012).

Određeni broj ugljenikovih atoma povezan je u obliku pentagonalnih prstenova, koji čine sastavni deo građe polu-fulerenskih kapica. Svaka kapica, pored heksagonalnih, sadrži i šest pentagonalnih prstenova, koji se vrlo retko mogu naći u susednim pozicijama. Upravo su ovi pentagonalni ugljenični prstenovi odgovorni za veliku hemijsku reaktivnost koja se javlja na vrhovima cevi, tačnije na pozicijama koje zauzimaju. Iako se ugljenikovi atomi nalaze vezani u obliku aromatičnih prstenova, uglovi veza između njih (C=C) ne odgovaraju planarnoj geometriji, odnosno ne nalaze se u istoj ravni. Sve ovo ide u prilog tome da se C atomi ne odlikuju čistom  $sp^2$  hibridizacijom, već se u određenoj meri karakterišu i  $sp^3$  hibridizacijom. Smatra se da ovaj efekat čini površinu SWCNT reaktivnijom u odnosu na planarni grafen, bez

obzira na činjenicu što je ona i dalje izgrađena od ugljenikovitih aromatičnih prstenova (Haddon, 1993).

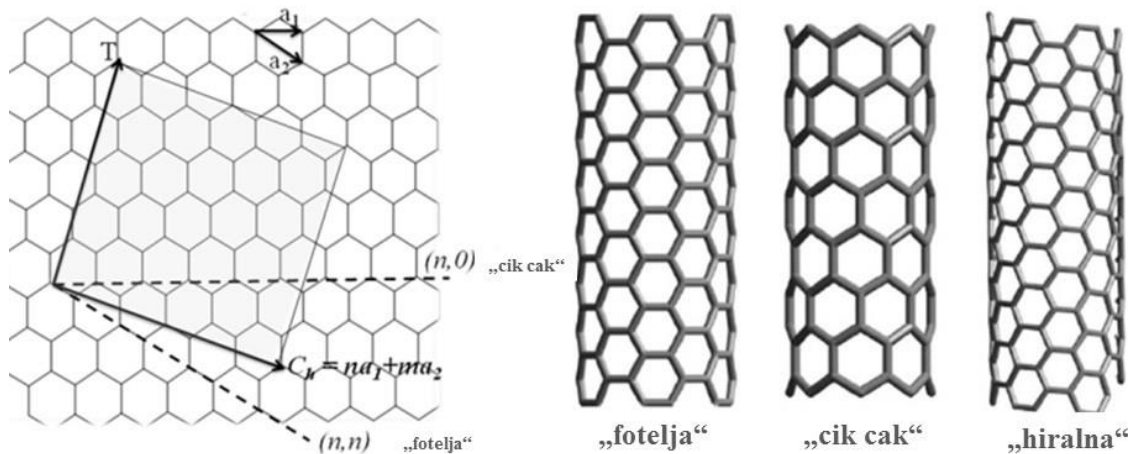


**Slika 2.8** *Moguće strukture CNT; a) SWCNT i b) MWCNT (slika preuzeta iz Reilly, 2007)*

Sa geometrijskog stanovišta, ograničenja u pogledu veličine prečnika SWCNT praktično ne postoje. Međutim, neka teorijska izračunavanja su pokazala da kada prečnik premaši vrednost od 2,5 nm konverzija SWCNT u pljosnate dvoslojne trake više je energetski favorizovana u odnosu na zadržavanje tubularne morfologije. Prečnik čak može biti i manji od 0,4 nm, mada su takve SWCNT vrlo slabo zastupljene zbog visokih energetskih zahteva koji prate njihovu sintezu. Prečnik SWCNT je obično između 0,7 i 2 nm, dok je dužina nanocevi isključivo uslovljena ograničenjima metode sinteze. Odnos dužina/prečnik može imati vrednosti veće od 1000, što ih upravo i svrstava u jednodimenzione strukture (Dresselhaus *et al.*, 2004; Aquel *et al.*, 2012; Tersoff and Ruoff, 1994). Odnos dužine i prečnika MWCNT daleko je manji u poređenju sa SWCNT, i obično iznosi oko 100:1.

U zavisnosti od načina uvijanja grafenske ravni u cilindar, mogu se formirati različite tubularne konfiguracije SWCNT i definisati matematički veličinama kao što su hiralni vektor ( $C_h$ ) i hiralni ugao ( $\theta$ ).

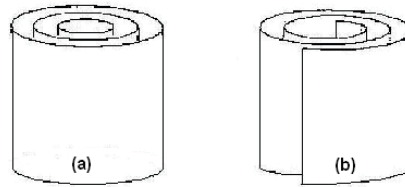
Na slici 2.9, vidi se da postoje tri moguće konformacije SWCNT, dve standardne i jedna nestandardna u skladu sa celobrojnim vrednostima jediničnih vektora duž dva pravca u ravni grafena ( $n, m$ ). Ukoliko je  $m=0$ , odnosno  $(n, 0)$ , hiralni ugao  $\theta=0^\circ$ , struktura se naziva “cik-cak” (eng. zig-zag). Druga standardna struktura naziva se “fotelja” (eng. armchair) i javlja se u slučaju kada je  $m=n$  tj. kada vektori imaju iste vrednosti  $(n, n)$ , a hiralni ugao iznosi  $\theta=30^\circ$ . Cik-cak i stoličaste nanocevi su *ahiralne* (predmet i lik u ogledalu se mogu preklopiti). Kod nestandardnog tipa, odnosno treće strukture  $m$  ima vrednosti manje od  $n$ , a veće od 0, tj. vrednosti koje ne odgovaraju dvema prethodno pomenutim konformacijama. Takva struktura jednostavno se naziva “hiralna” i upravo ona utiče na optičke, mehaničke i električne osobine CNM (Hamada et al., 1992).



**Slika 2.9** Formiranje različitih struktura SWCNT od lista grafena u odnosu na hiralni vektor (slika preuzeta i prilagođena iz Choudhary and Gupta, 2011)

Slaganjem SWCNT jedna u drugu dobija se cilindrična struktura sastavljena od više slojeva grafita obmotanih oko svoje ose, odnosno MWCNT. Struktura MWCNT se može objasniti pomoću različitih modela.

Najjednostavnije MWCNT su koncentričnog tipa (c-MWCNT). Kod modela “Ruske lutke” (eng. “Russian doll”) grafenski listovi su poređani u koncentrične cilindre i izgledaju kao da se SWCNT sa manjim prečnikom nalazi unutar SWCNT sa većim prečnikom (slika 2.10a). Kod modela “Švajcarske rolnice”, (eng. “Swiss roll”) jedan grafenski list je umotan oko svoje ose i tako savijen podseća na pergament ili uvijene novine (slika 2.10b) (Vuković, 2010b).



**Slika 2.10** Prikaz modela MWCNT (a) “Russian doll”, (b) “Swiss roll”(slika preuzeta iz Vuković, 2010b)

MWCNT mogu da imaju neograničen broj zidova koji može da varira od 2 pa naviše. Rastojanje između zidova kod MWCNT od 0,34 nm je skoro jednako rastojanju između grafenskih slojeva u grafitu (gde ono iznosi 0,335 nm) (Iijima, 1991). Neznatno odstupanje od podudarnosti javlja se usled porasta poluprečnika zakrivljenja koncentričnih listova grafena, koji onemogućavaju formiranje identičnog rasporeda ugljenikovih atoma onome u grafitu gde su C atomi jednog lista grafena usmereni prema C atomima smeštenim u njima paralelnom listu grafena. Međutim, MWCNT mogu postići u potpunosti ili bar delimično, trodimenzionalnu periodičnost grafita na dva načina, bilo sintezom MWCNT od velikog broja koncentričnih listova grafena sa velikim poluprečnikom zakrivljenja ili sintezom na način koji omogućuje listovima grafena da zadrže ravan raspored ugljenikovih atoma, koji dalje vodi ka formiranju pojedinih sekvenci grafitne strukture (Allouche and Monthieux, 2005).

Na osnovu svega izloženog, može se zaključiti da stepen uređenosti listova grafena koji sačinjavaju MWCNT, kao i sama orijentacija u velikoj meri određuju ponašanje i osobine svih MWCNT.

## **2.8 AGREGACIONO-DISPERZIONI STATUS UGLJENIČNIH NANOCEVI**

CNT zahvaljujući svojim izuzetnim, lako prilagodljivim mehaničkim i hemijskim svojstvima mogu biti iskorišćene za primenu u najrazličitijim oblastima nauke i tehnologije, a jedna od oblasti je i primena CNT u tehnologiji prečišćavanja voda (Savage and Diallo, 2005). Međutim, pogodna i efikasna primena, ograničena je prirodom njihove strukture i interakcijama u koje stupaju, bilo da su u pitanju interakcije sa sastojcima medijuma u kome se nalaze, bilo da su u pitanju međusobne interakcije.

Mala disperzivnost i teška manipulacija u vodenim rastvorima znatno ograničava njihovu upotrebu kao adsorbenta u prečišćavanju voda. Disperzija CNT je vrlo otežana u polarnim rastvaračima, kakva je i između ostalog i voda. Izrazito hidrofobna priroda ugljeničnih nanocevi, koja uslovljava njihovu odbojnost prema molekulima vode, dovodi do sušenja i istiskivanja intersticijalne vode iz pojedinih delova strukture CNT (Wang *et al.*, 2008). Kao posledica ovoga, CNT teže agregaciji usled dejstva privlačnih međumolekulskih sila, pretežno Londonovih disperzionih sila, između čestica što dovodi do njihovog taloženja.

Stabilnost CNT, i suprotno njihova težnja ka formiranju aglomerata, uslovljeni su postojanjem i prirodom površinskog naelektrisanja posmatranih nanostrukture, kao i određenim fizičko-hemijskim parametrima sredine u kojoj su dispergovani, prvenstveno pH vrednošću, jonskom jačinom i prisustvom određenih specifičnih vrsta (npr. prirodne organske materije, POM) koje mogu stupiti u interakcije sa nanostrukturama. Jonska jačina i pH kontrolišu naelektrisanje površine nanočestica. Stabilnost CNT u funkciji pH vrednosti i površinskog naelektrisanja, izražava se preko vrednosti tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{\text{tn}}$ ) jedne od najvažnijih osobina materijala, tj. pH vrednosti na kojoj CNT ne poseduju površinsko naelektrisanje. Kada uslovi u posmatranoj sredini odgovaraju pomenutoj pH vrednosti, CNT pokazuju minimalnu stabilnost ili maksimalnu koagulaciju/agregaciju (Sing *et al.*, 1985). Istraživanja su pokazala da se disperzija nanomaterijala smanjuje sa povećanjem jonske jačine, odnosno smanjenje jonske jačine rastvora dovodi do bolje disperzije CNM (Saleh *et al.*, 2008). Uticaj katjona, uključujući  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  na agregaciju i taloženje CNM široko je proučavan (Saleh *et al.*, 2008; Lin *et al.*, 2010; Bouchard *et al.*, 2012). Istraživanje Bouchard *et al.* (2012) pokazalo je da je stabilnost suspenzije SWCNT u direktnoj vezi sa prekrivenošću površine SWCNT sa SDS-om (eng. sodium dodecylsulfate), pri čemu istovremeno dolazi do povećanja elektrosternog odbijanja i smanjenja površinske (hemijske) heterogenosti. Takođe, katjoni  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  mogu delovati kao vezujući agensi CNT, POM i POM-prekrivenih CNT, što vodi ka aglomeraciji nabrojanih struktura (Chen and Elimelech, 2007). Prisustvo POM-a u realnim vodenim sistemima povećava koloidnu stabilnost CNT i čini ih manje osetljivim prema promenama pH vrednosti (Zhang *et al.*, 2011). Izloženost sunčevim zracima takođe utiče na poboljšanje disperzije CNM (Li *et al.*, 2009).

Dodatno, uslovi sinteze CNT i postsintetski tretmani utiču na aglomeraciju CNT. Poznato je da CNT sintetisane različitim metodama imaju različite prečnike i raspodele dužina, kao i da različite tehnike ne dovode do pravilnog rasta CNT i nastanka zahtevane idealne cilindrične strukture. Dešava se da novonastali proizvodi imaju uvijenu ili upletenu cilindričnu morfologiju pri čemu se formiraju primarni aglomerati.

U cilju poboljšanja disperzivnog statusa CNM u polarnim rastvaračima, odnosno smanjenja tendencije ka aglomeraciji primenjuju se brojne disperzione tehnike (*Hilding et al., 2003*). Neke od njih će biti opisane u poglavlju koje sledi.

## **2.9 METODE DISPERZIJE UGLJENIČNIH NANOCEVI**

Postoje dve različite grupe metoda za disperziju nanocevi:

- mehaničke (ili fizičke)
- hemijske.

Mehaničke disperzione metode u koje spadaju drobljenje, mlevenje i primena ultrazvuka, dovode do razdvajanja međusobno povezanih nanocevi, ali mogu da dovedu i do fragmentacije-cepanja nanocevi i da im na taj način smanje odnos dužine i prečnika za vreme tretmana.

Hemijske disperzione metode dovode do promene površinske energije CNT. Primenom surfaktanata ili procesa funkcionalizacije poboljšavaju se kvašljivost i adhezionna svojstva nanocevi i smanjuje tendencija ka stvaranju aglomerata u rastvaračima. Međutim, funkcionalizacija posredstvom koncentrovanih kiselina na visokim temperaturama dovodi do oštećenja nanocevi.

Naime, i jedna i druga metoda dovode do promene odnosa dužine i prečnika nanocevi, što uslovljava i promenu njihovih disperzivnih svojstava.



### 2.9.1 Disperzija ugljeničnih nanocevi posredstvom ultrazvuka

Jedan od najčešće korišćenih načina za poboljšanje disperzije CNT jeste primena ultrazvučnih talasa koja dovodi do skraćivanja nanocevi, čime se smanjuje mogućnost formiranja aglomerata zbog smanjivanja mogućnosti njihovog međusobnog preplitanja. Skraćivanje CNT praćeno je i nekim nedostacima koji se ogledaju u oštećenju zidova opisivanih nanostrukture (*Koshio et al., 2001; Lu et al., 1996*).

Ultrasonikacija je efikasna metoda za razdvajanje snopova CNT u tečnostima koje imaju malu viskoznost, kao što su voda, aceton i etanol. Standardni laboratorijski ultrasonikatori su vodena kupatila ili ultrazvučne sonde, kojima se postiže dopremanje ultrazvučne energije koje se razlikuju u pogledu frekvencije i iznose 25 kHz kada su u pitanju ultrazvučne sonde i 40-50 kHz kada su u pitanju vodena kupatila. Sam proces obuhvata kavitaciju fluida, lokalizovano zagrevanje i formiranje slobodnih radikala. Za dispergovanje i frakcionisanje čvrstih materija u sistemu tečno/čvrsto odgovoran je proces kavitacije, koji podrazumeva formiranje i imploziju mehurića tečnosti. Primenom ultrazvučnih talasa niske frekvencije od oko 20 kHz, formiraju se veliki mehurići. Kako frekvencija raste, tako se smanjuje veličina i nukleacija mehurića, a samim tim se i usporava i slabi proces kavitacije. Čak u nekim slučajevima kada je frekvencija veća od 2,5 MHz proces kavitacije može biti u potpunosti blokiran. Za razliku od ultrazvučnih sondi, zona kavitacije kod ultrazvučnih kupatila nije jasno definisana, već postoji ravnomerna raspodela energije u tečnoj fazi. Da bi čestice čvrste faze trajno ostale razdvojene, moraju biti nakvašene tečnom fazom, a zapreminski udeo čestica čvrste faze u tečnoj mora biti dovoljno mali, tako da se mogu slobodno kretati kroz tečnu fazu. Da bi uopšte došlo do modifikacije čestica čvrste faze suspendovanih u posmatranoj tečnosti, moraju se primeniti ultrazvučni talasi frekvencija opsega od 20-100 kHz i snage od 100-5000 W (*Povey and Mason, 1998*).

Metoda disperzije posredstvom ultrazvuka pokazala je da njenom primenom dolazi do oštećenja CNT. Ukoliko je tretman izlaganja ultrazvučnim talasima previše agresivan i/ili traje duži vremenski period, vrlo lako može doći do ozbiljnih oštećenja CNT. Oštećena su utoliko veća ukoliko se sonikacija radi sa ultrazvučnim sondama. Naime, Ramanska spektroskopija je potvrdila da dužim izlaganjem ultrazvučnim talasima dolazi do poremećaja i prisustva  $sp^3$  hibridizacije kod CNT, sugerišući na taj način pojavu defekata na površini CNT (*Lu et al., 1996*).

U ekstremnim slučajevima, grafenski slojevi CNT mogu biti u potpunosti razoreni i praktično od nancevi nastaju amorfnu karbonska nanovlakna (*Mukhopadhyay et al., 2002*).

Neke studije su se bavile ispitivanjem uticaja vremena sonikacije na disperziju i skraćenje dužine CNT. Pokazalo se da što je primenjeno vreme sonikacije duže, postiže se bolja suspenzija i manja veličina čestica CNT. Stoga je predloženo da utrošeno vreme sonikacije bude parametar za identifikovanje stepena disperzije CNT (*Mattaredona et al., 2003; Yu et al., 2007*). Međutim, druga grupa naučnika je došla do saznanja da je stepen disperzije posmatranih CNT pre svega zavistan od primenjene energije sonikacije, a ne od utrošenog vremena (*Yu et al., 2007; Hilding et al., 2003*). Istraživanja su pokazala da se izlaganjem ultrazvučnim talasima male energije postiže nedovoljna disperzija CNT i nedovoljno smanjenje veličine čestica, dok se izlaganje ultrazvučnim talasima izuzetno visoke energije pokazalo kao neekonomično (*Garg et al., 2009; Yang et al., 2006*). Takođe je utvrđeno da što je vreme izlaganja ultrazvučnim talasima duže, evidentno je smanjenje ne samo dužine već i prečnika MWCNT (*Lu et al., 1996*). Intenzitet smanjenja dužine MWCNT najveći je tokom prvih 5 minuta od početka izlaganja energiji talasa (67%), dok je nakon 20 minuta intenzitet skraćanja značajno smanjen (*Hilding et al., 2003*).

Sprovode se brojna istraživanja kako bi se pronašla tehnika koja će u potpunosti eliminisati mogućnost oštećenja nanostrukture ili ih bar značajno umanjiti. Jedna od metoda jeste tehnika ultrazvučne disperzije SWCNT sa kristalima dijamanta, pri čemu ne dolazi do narušavanja i oštećenja cevi, ali svakako dolazi do razaranja snopova SWCNT (*Haluska et al., 2001*).

### **2.9.2 Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi**

Funkcionalizacija CNT intenzivno je proučavana u poslednjih nekoliko godina, s obzirom da su ugljenični nanomaterijali relativno hemijski inertni usled slabe zakrivljenosti površine, sklonosti ka aglomeraciji i slabe disperzivnosti (*Zhao et al., 2013; Kim et al., 2012; Dang et al., 2006; Nakayama-Ratchford et al., 2007; Hilding et al., 2003*). Funkcionalizacijom se postiže bolji kapacitet adsorpcije i veća selektivnost CNT prema teškim metalima. Međutim, funkcionalizacijom površine CNT menjaju se svojstva CNT kao što su specifična površina, površinsko naelektrisanje, hidrofobnost/hidrofilnost i disperzivnost.

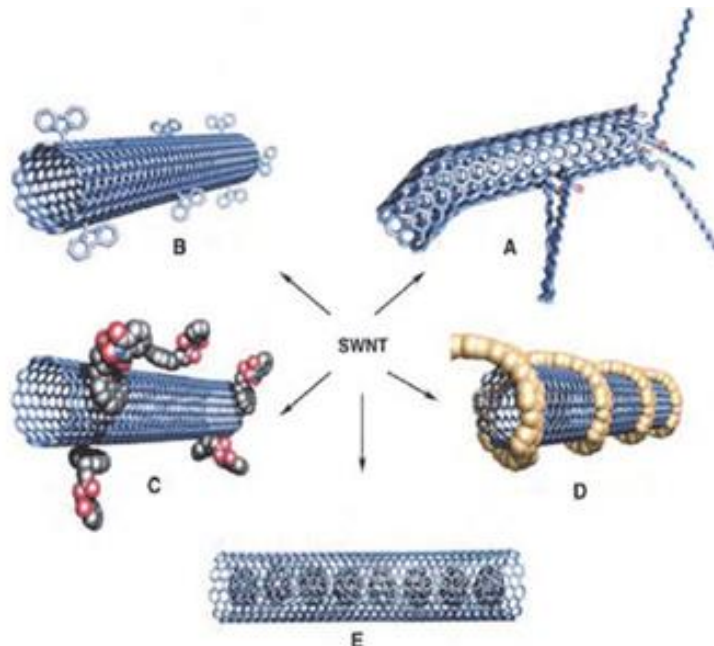
Poslednjih godina, izdvojilo se nekoliko pristupa funkcionalizacije CNT (slika 2.11) koji mogu biti sažeti u dve veće kategorije:

1) *Metode egzohedralne funkcionalizacije* ili hemijske funkcionalizacije spoljašnje površine nanocevi (slika 2.11a-d) koja uključuje:

- funkcionalizaciju formiranjem defektnih mesta,
- kovalentnu funkcionalizaciju bočne strane,
- nekovalentnu funkcionalizaciju surfaktantima,
- nekovalentnu egzohedralnu funkcionalizaciju sa polimerima,

2) *Metode endohedralne funkcionalizacije* ili funkcionalizacije unutrašnje površine nanocevi (slika 2.11e) koja se može postići na dva načina:

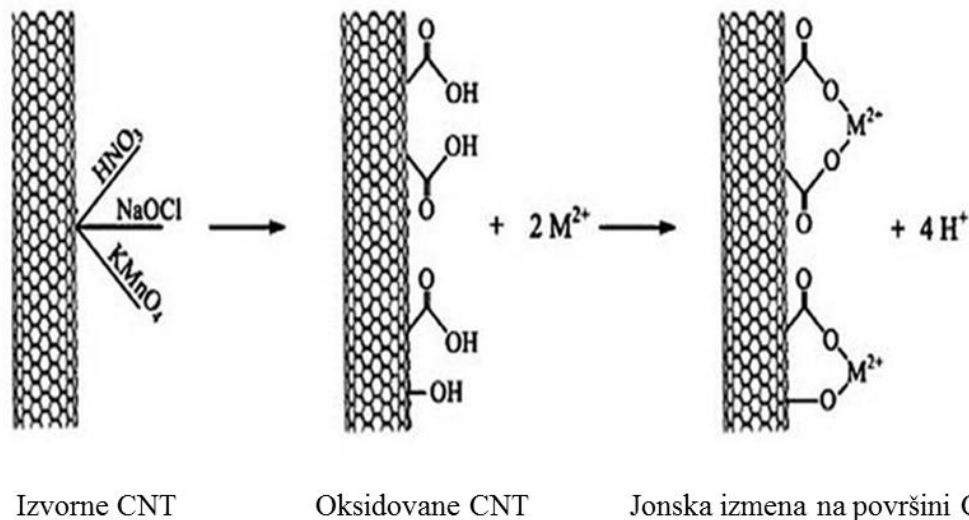
- tako što se nanocevi pune koloidnim suspenzijama, a nakon toga se vrši isparavanje upotrebljenog rastvarača ili
- tako što se nanocevi pune jedinjenjima koja reaguju pod određenim termičkim i hemijskim uslovima i stvaraju se nanočestice, koje na taj način ostaju zarobljene unutar nanocevi (Vuković, 2010b).



**Slika 2.11** *Mogućnosti funkcionalizacije CNT: A) funkcionalizacija formiranjem defektnih mesta, B) kovalentna funkcionalizacija bočne strane, C) nekovalentna funkcionalizacija surfaktantima, D) nekovalentna egzohedralna funkcionalizacija sa polimerima, i E) endohedralna funkcionalizacija (slika preuzeta iz Hirsh, 2002)*

Kovalentna funkcionalizacija se zasniva na građenju jake kovalentne veze između funkcionalnih grupa i ugljenikovih atoma sadržanih u grafenskom sloju nanocevi. Postoje dve vrste kovalentne funkcionalizacije: *direktna kovalentna funkcionalizacija bočnih zidova* i *indirektna kovalentna funkcionalizacija defektnih mesta*. Direktna kovalentna funkcionalizacija bočnih zidova povezuje se sa promenom hibridizacije C atoma iz  $sp^2$  u  $sp^3$  oblik, što ometa kretanje  $\pi$  elektrona, što kao posledicu ima gubitak konjugacije. Indirektna kovalentna funkcionalizacija defektnih mesta izvodi se preko već postojećih hemijskih promena na mestima defekata. Ulogu defektnih mesta imaju otvoreni krajevi nanocevi, petougaoone i sedmougaoone nepravilnosti tzv. Stone-Wales-ovi defekti (7-5-5-7), kao i polu-fulerenske hemisfere koje ih čine vrlo reaktivnim u poređenju sa bočnim zidovima (Hirsch, 2002; Sinnott, 2002).

Usled primene jakih kiselina nastaju rupe u strukturi CNT kao pogodna mesta za dalju funkcionalizaciju kiseoničnim grupama (Chen et al., 1998). Naročito, tretman jakim kiselinama kao što su  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  ili njihova smeša, mogu dovesti do otvaranja cevi CNT, kao i do naknadnog generisanja kiseoničnih funkcionalnih grupa kao što su karboksilne, keto, alkoholne i estarske grupe, koje se posredstvom daljih hemijskih reakcija mogu vezati za krajeve cevi ili za defektna mesta (Esumi et al., 1996). Na slici 2.12. dat je šematski prikaz modifikacije CNT kiselinama praćene adsorpcijom dvovalentnih metalnih jona.



**Slika 2.12** Modifikacija CNT kiselinom praćena adsorpcijom dvovalentnih metalnih jona (slika preuzeta i prilagođena iz Rao et al., 2007)

Generalno “izvorne” CNT imaju veoma mali kapacitet adsorpcije za većinu jona teških metala. Razna istraživanja su pokazala da CNT podvrgnute tretmanu kiselinama imaju veću efikasnost uklanjanja jona teških metala u odnosu na “izvorne” CNT (*Fu and Wang, 2011; Gupta et al., 2016; Ren et al., 2011b*). Pored karboksilne grupe, kao veoma interesantna se pokazala i amino grupa (-NH<sub>2</sub>). Njihovim uvođenjem ne samo da se postiže bolja disperzivnost CNT u polarnim rastvaračima, već se stiče i mogućnost građenja kompleksnih struktura u kombinaciji sa drugim funkcionalnim grupama i drugim jedinjenjima kao što su na primer biomolekuli (*Banerjee et al., 2005*), polimeri (*Byrne et al., 2010*) i neorganska jedinjenja (*Tasis et al, 2006*).

U literaturi je dosta izučavana i modifikacija CNT sa metalnim oksidima pri čemu se takođe postiže poboljšanje osobina CNT za uklanjanje arsena, žive i olova iz vodenih rastvora (*Ntim and Mitra, 2011; Wang et al., 2012; Moghaddam et al., 2015*).

Nedostatak funkcionalizacije se ogleda u tome što se tokom procesa funkcionalizacije stvara veliki broj defekata na bočnim zidovima, a u nekim ekstremnim slučajevima dolazi do fragmentacije CNT na manje delove. Takođe dolazi do promene tipa hibridizacije iz sp<sup>2</sup> u sp<sup>3</sup>. Ova oštećenja dovode do ozbiljnih degradacija mehaničkih svojstava, kao i do poremećaja  $\pi$  elektronskog sistema u nanocevima. Dodatno, nedostatak je i to što su koncentrovane kiseline ili jaka oksidaciona sredstva koja se najčešće koriste za funkcionalizaciju CNT vrlo štetni za životnu sredinu. Zbog toga se ulažu veliki napor u razvoj metoda koje su ekološki prihvatljivije, imaju nižu cenu i manje oštećuju strukturu CNT (*Sinnott, 2002*).

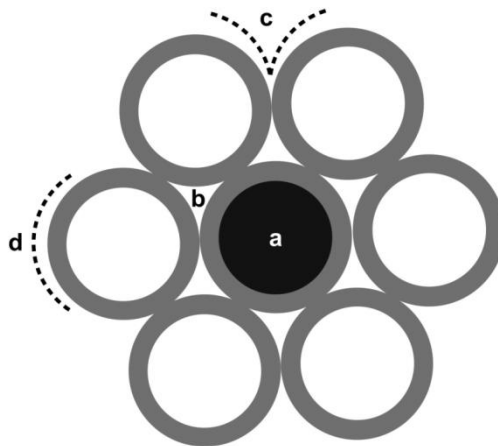
Nekovalentna funkcionalizacija je vrsta funkcionalizacije kod koje se površina nanomaterijala može modifikovati vezivanjem molekula putem Van der Waals-ovih sila i  $\pi$ - $\pi$  interakcija (*Nakayama-Ratchford et al., 2007*). Prednost nekovalentne funkcionalizacije leži u tome što nema narušavanja konjugovanog sistema, odnosno sp<sup>2</sup> hibridizovane strukture bočnih zidova nanocevi, a samim tim i ne utiče na elektronsku strukturu nanocevi. Nekovalentnu funkcionalizaciju CNT moguće je izvršiti aromatičnim jedinjenjima, surfaktantima i polimerima preko  $\pi$ - $\pi$  interakcija i hidrofobnim interakcijama između hidrofobnog dela molekula modifikatora i površine CNT (*Chen et al., 2001*). Na ovaj način funkcionalizovane CNT zadržavaju željene osobine, ali poboljšanje njihove rastvorljivosti u rastvaračima na ovaj način nije izvesno.

Evidentno je da kovalentna i nekovalentna funkcionalizacija imaju svojih prednosti i nedostataka, pa u skladu s tim sama metoda funkcionalizacije mora biti pažljivo odabrana u zavisnosti od konačne primene funkcionalizovanog materijala. Osim toga, mogućnost primene CNT bilo funkcionalizovanih ili ne, zahteva i poznavanje različitih uticaja kao što su pH vrednost, temperatura i jonska jačina, na uklanjanje metala iz vodenih rastvora, kao i poznavanje samog mehanizma adsorpcije kako bi se što bolje iskoristile adsorpcione osobine ugljeničnih nanocevi.

## 2.10 ADSORPCIJA TEŠKIH METALA NA UGLJENIČNIM NANOCEVIMA

### 2.10.1 Adsorpcione osobine CNT

Određen broj studija sproveden je s ciljem da se utvrdi na kojim mestima najčešće dolazi do adsorpcije metala na CNT (Muris et al., 2011; Byl et al., 2003; Fujiwara et al., 2011). Mesta dostupna za adsorpciju različitih vrsta kontaminanata na CNT prikazana su na slici 2.13.



**Slika 2.13** Mesta dostupna za adsorpciju različitih vrsta kontaminanata; a) unutrašnji kanali, b) intersticijalni kanali, c) spoljašnji žljebovi i d) zakrivljena spoljašnja površina (slika preuzeta i prilagođena iz Yang and Xing, 2007)

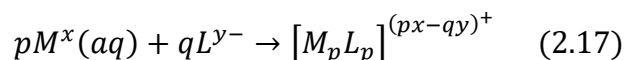
Studije su pokazale da se adsorpcija najčešće odigrava u intersticijalnim kanalima, na spoljašnjoj zakrivljenoj površini i na žljebovima, a ređe u unutrašnjim kanalima. S obzirom na to da su oba kraja CNT najčešće inicijalno zatvorena, adsorpcija u unutrašnjim šupljinama moguća

je jedino nakon uklanjanja polu-fulerenskih kapica i deblokiranja krajeva CNT. Inicijalna adsorpcija prvenstveno se odigrava u intersticijalnim kanalima i na žljebovima, a adsorpcija na spoljašnjim zidovima praćena akumuliranjem molekula u aksijalnim položajima unutar nanocevi, moguća je tek u drugoj fazi (*Burde and Calbi, 2007*). Vreme potrebno za dostizanje adsorpcijske ravnoteže je mnogo kraće za spoljašnju površinu i žljebove, nego za unutrašnje i intersticijalne kanale, s obzirom na veću dostupnost i izloženost spoljašnje strane adsorbenta, kao i postojanje otpora difuziji adsorbenta ka unutrašnjim mestima (*Rawat et al., 2007*). Proces adsorpcije takođe zavisi i od broja otvorenih krajeva nanocevi. Što je više otvorenih krajeva, raste i broj adsorpcionih mesta, čime se povećava kapacitet adsorbenta i brzina kinetike (*Ulbricht et al., 2002*).

### 2.10.2 Mehanizam adsorpcije teških metala na CNT

Mehanizam adsorpcije jona teških metala na CNT je vrlo kompleksan i između ostalog zavisi od osobina površine materijala i vrste funkcionalnih grupa prisutnih na površini adsorbenta, koncentracije i oblika u kojem je metal prisutan u rastvoru, kao i od fizičko-hemijskih osobina rastvora. U literaturi se kao najčešći mehanizmi pominju fizička adsorpcija, elektrostatičko privlačenje, adsorpciona precipitacija i hemijske interakcije (*Ren et al., 2011a*). Kod fizičke adsorpcije prisutne su slabe Van der Waals-ove veze, kao i nastajanje elektrostatičkih spoljašnje sfernih kompleksa (tj. dolazi do jonske izmene), dok hemijske interakcije uključuju nastajanje unutrašnje sfernih kompleksa mehanizmom izmene liganada, i uspostavljanja kovalentne i vodonične veze. Mehanizmi adsorpcije metala ponekad se dele u dve velike grupe: mehanizme specifične adsorpcije, koja uključuje više selektivne i manje povratne adsorpcijske reakcije i nastajanje hemisorbovanih unutrašnje-sfernih kompleksa, i mehanizme jonske izmene koji uključuju formiranje slabih i manje selektivnih spoljašnje-sfernih kompleksa (*Hubbard, 2010*).

Reakcija građenja kompleksa može biti prikazana na sledeći način:



Gornja reakcija predstavlja proces supstitucije u kojoj se jedan molekul vode iz prve hidratacione ljuske jona metala zamenjuje ligandom,  $L$ . Nastali kompleks se opisuje kao

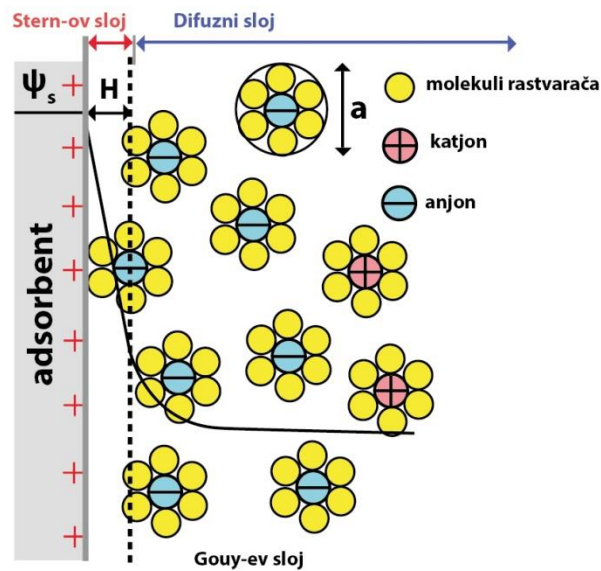
unutrašnje-sferni kompleks, dok se kompleksi tipa  $[ML]^{(p-q)+}$  mogu opisati kao kontaktni jonski par. Kada se molekul(i) vode iz druge hidratacione ljuske zamene ligandom  $L$ , može se reći da nastaju spoljašnje-sferni kompleksi ili rastvaračem-podeljeni jonski par.

Na samom početku adsorpcionog procesa, dolazi do nespecifične adsorpcije i građenja kompleksa koji se formiraju na spoljašnjim aktivnim centrima pri čemu se adsorpcija ostvaruje indirektnim vezivanjem adsorbata preko jednog ili više molekula vode za površinu čvrste supstance. Naime, u vodenom rastvoru joni podležu procesu hidratacije, odnosno okružuju se molekulima vode pri čemu dolazi do formiranja jon-dipol veze. Joni su na površini adsorbenta zadržani zahvaljujući elektrostatičkim silama bez nastanka direktne veze između jona i same površine adsorbenta. Pritom, joni zadržavaju hidratacionu sferu, što znači da se između jona i površine adsorbenta nalazi jedan ili više molekula vode. Ovakav vid adsorpcije poznat je kao fisorpcija. Porastom koncentracije adsorbovanih jona metala, adsorpcija se odigrava i na unutrašnjim aktivnim mestima, gradeći na taj način unutrašnje sferne komplekse gde se adsorpcija hemijskih vrsta vrši njihovim direktnim vezivanjem za površinu čvrste supstance zahvaljujući građenju koordinativno kovalentnih ili jonskih veza. Uspostavljenje veza uslovljeno je elektronskom konfiguracijom kako površinskih grupa, tako i elektronskom konfiguracijom samog metala (*Sposito, 1989*).

Usled adsorpcije jona na površini adsorbenta dolazi do stvaranja viška površinskog naelektrisanja u oblasti površinskog sloja koje nosi naelektrisanje primarno adsorbovanih jona. Nastalo površinsko naelektrisanje privući će elektrostatičkim silama jone suprotnog znaka iz rastvora, koji se fizički adsorbuju preko već primarno adsorbovanih jona i delimično su, ili potpuno, solvatisani. Primarno adsorbovani joni i deo fizički adsorbovanih jona suprotnog naelektrisanja čine adsorpcioni deo dvojnog sloja (Stern-ov sloj). Stern-ov sloj je kompaktni sloj jona vezanih za površinu dovoljno čvrsto da sile vezivanja prevladavaju nad silama termičkog kretanja. Pad potencijala u kompaktnom delu dvojnog sloja je linearan. Kako suprotno naelektrisanje joni u Stern-ovom sloju ne kompenzuju u potpunosti naelektrisanje koje potiče od primarno adsorbovanih jona, izvesna količina suprotno naelektrisanih jona biva privučena u vidu jonske atmosfere koja difuzno okružuje površinu. Ovaj novonastali sloj jona čini difuzni sloj (Gouy-ev sloj). Potencijal u difuzionom sloju eksponencijalno opada sa rastojanjem od površine čestice sve dok ne postigne vrednost potencijala koja odgovara unutrašnjosti rastvora.



Adsorpcioni i difuzni sloj zajedno čine dvostruki električni sloj. Unutar difuznog sloja mogu da zalaze i joni koji nose istoimeno naelektrisanje kao i primarno adsorbovani joni. Struktura dvostrukog električnog sloja prikazana je na slici 2.14. Na sastav i veličinu oba sloja utiču pH vrednost rastvora, kao i sastav i površina adsorbenta. Dodatno, na veličinu Gouy-evog sloja utiče i koncentracija elektrolita. Naime, što je rastvor koncentrovaniji i Gouy-ev sloj je deblji (*Brown et al., 2016; Lazarević, 2012*).



**Slika 2.14** Stern-ov i Gouy-ov sloj površine adsorbenta u vodenom rastvoru (slika preuzeta i prilagođena iz Pilon et al., 2015)

Debljina dvostrukog električnog sloja “izvornih” CNT je izuzetno mala (moglo bi se reći skoro da i ne postoji) kao posledica (ne)postojanja površinskog naelektrisanja. Međutim, sorpcija jona teških metala na CNT može biti ostvarena zahvaljujući  $\pi$ -elektronima iz grafenskog sloja (*Radovic et al., 2001; Lin et al., 2012*). Naime, istraživanja su pokazala da ugljenikovi atomi grafenskog sloja poseduje bazni karakter, a kao posledica toga moguća je sorpcija hidratiranih katjona metala u vodenim rastvorima na CNT (*Sayed and Suresh, 2012; Machida et al., 2006*). S druge strane, delokalizovani  $\pi$ -elektronski sistem na površini CNT ponaša se kao Lewis-ova baza u vodenim rastvorima i može da gradi elektron donor-akceptor komplekse sa jonima teških metala koji se ponašaju kao Lewis-ove kiseline. Tako npr. nakon adsorpcijom Pb(II) na grafen-

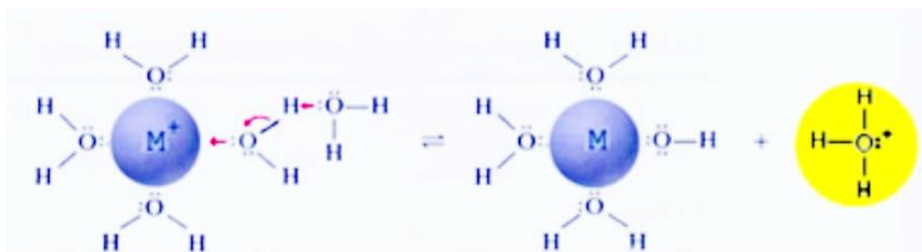
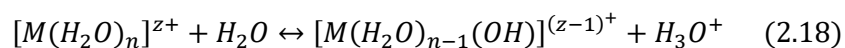
nanocevima pH vrednost rastvora se povećava. Porast pH vrednosti se javlja kao posledica toga što se delokalizovani  $\pi$ - elektronski sistem grafenskog sloja ponaša kao donor elektronskog para, a Pb(II) i  $H^+$  kao akceptori elektronskog para. Kao posledica svega, Pb(II) i  $H^+$  će se simultano adsorbovati na grafenu što rezultira porastom pH vrednosti rastvora (Huang *et al.*, 2011).

Brzina i reverzibilnost procesa adsorpcije zavise od tipa stvorenih kompleksa. Nastajanje spoljašnje sfernih kompleksa je najčešće stehiometrijski, brz i reverzibilan proces, kontrolisan difuzijom, a naelektrisanje i radijus katjona određuju selektivnost procesa. Takođe, na proces adsorpcije utiče i količina negativnog naelektrisanja, ali ne i neto površinsko naelektrisanje adsorbenta. Naime, pri pH vrednostima nižim od  $pH_{\text{ttn}}$  površina adsorbenta je pozitivno naelektrisana, ali to je ne sprečava da i dalje nespecifično vezuje katjone. Proces nastajanja unutrašnje sfernih kompleksa je sporiji i može biti ireverzibilan. Kao produkt reakcije kompleksiranja nastaju  $H^+$  joni koji se oslobađaju u rastvor, što za posledicu ima smanjenje pH vrednosti posmatranog rastvora (Šljivić-Ivanović, 2012). Konkretno, protoni karboksilnih i fenolnih grupa prisutnih na površini CNT izmenjuju se sa metalnim jonima prisutnim u rastvoru. Ovaj proces je uslovljen početnom koncentracijom jona metala. Naime, sa porastom početne koncentracije adsorbovaće se veći broj jona na površini CNT, a veći pad pH vrednosti rastvora je posledica oslobađanja većeg broja  $H^+$  jona sa površine CNT u ispitivani rastvor. Ukoliko je pH vrednost veća od  $pH_{\text{ttn}}$ , površina CNT je negativno naelektrisana, a elektrostatičke interakcije biće odgovorne za favorizovanu adsorpciju katjona (Ren *et al.*, 2011a).

Najčešći oblik adsorpcije jona jeste hemisorpcija, koja spada u selektivan proces, što znači da se uvek izdvaja jedan jon iz rastvora koji se bolje adsorbuje od ostalih. Svojstva čvrste faze, kao i odnos  $Z/r$  za jon (odnos naelektrisanje/radijus) uslovljavaju prethodno pomenutu pojavu. Generalno, veći potencijal jonizacije metalnog jona povećava njegovu težnju za privlačenjem slobodnih elektrona i građenjem stabilnih jedinjenja (kompleksa). Tako npr. kompleksi  $Fe^{3+}$  (imaju viši potencijal jonizacije) su mnogo stabilniji (konstanta stabilnosti iznosi  $10^{31}$ ) od onih koje gradi  $Fe^{2+}$  (konstanta stabilnosti iznosi  $10^6$ ). Takođe, joni istog naelektrisanja usled različitog jonskog radijusa se adsorbuju različito, a njihove konstante stabilnosti kompleksa se smanjuju sa porastom jonskog radijusa (Raj, 2012).

Bolje će se adsorbovati joni koji imaju suprotno naelektrisanje u odnosu na površinu adsorbenta i ukoliko se pri tome stvara teško rastvorno jedinjenje, odnosno ukoliko je adsorpcija praćena precipitacijom. Dodatno, monovalentni joni se slabije adsorbuju u odnosu na polivalentne jone bez obzira na osobine čvrste faze (*McBride, 1994*).

Treba imati u vidu da hidratacija jona utiče na adsorpciju. Metalni joni u vodenim rastvorima podležu hidrataciji odnosno formiranju kompleksa sa molekulima vode, koji potom mogu podleći hidrolizi. Reakcija hidrolize hidratiranih kompleksa metala prikazana je jednačinom 2.18 i na slici 2.15.



**Slika 2.15** Hidroliza jona metala (slika preuzeta sa <https://www.wou.edu/las/physci/ch412/hydrolysis.htm>)

Prikazane reakcije hidratacije i hidrolize odigravaju se u vodenim rastvorima, ali istovremeno su praćene i reakcijama adsorpcije metalnih jona na adsorbentu. Hidratacija i hidroliza generalno smanjuju kapacitet za adsorpciju, odnosno jonsku izmenu, jer se lakše adsorbuju manji slobodni metalni joni od voluminoznih hidratiranih kompleksa (*Igwe and Abia, 2007*). Sa porastom jonskog radijusa hidratiranog metalnog jona, kapacitet za jonsku izmenu opada (*Qureshi and Varshney, 1991*). Jačina veze između metalnog jona i molekula vode u primarnoj hidratacionoj ljusci raste sa naelektrisanjem jona metala, a opada sa porastom radijusa metalnog jona. Procesi hidratacije i hidrolize se moraju uzeti u obzir prilikom razmatranja adsorpcije metalnih jona iz vodenih rastvora jer utiču na koncentraciju slobodnih metalnih jona, i na pojavni oblik metalnih jona u vodenom rastvoru.

U tabeli 2.4 prikazane su vrednosti jonskih radijusa metalnih jona i njihovih hidratiranih kompleksa, energija hidratacije, atomskih zapremina i solvatacionih brojeva za ispitivane metale.

**Tabela 2.4** Vrednosti jonskih radijusa, jonskih radijusa hidratisanog metalnog jona, energija hidratacije, atomskih i molekulskih zapremina i solvatacionih brojeva (*Strawn et al., 2015; Sen Gupta, 2007; Smith, 1977; Gržetić, 1996; Waddington, 1959; Wallace et al., 2003; Robinson, 2008; Persson, 2010; Manku, 1980*)

Jon	Jonski radijus (Å)	Jonski radijus hidratisanog metalnog jona (Å)	Energija hidratacije (kJ mol <sup>-1</sup> )	Atomska/Molekulska zapremina (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Solvatacioni broj
Ca(II)	1,20	2,45	-1579		8
K(II)	1,59	2,84	-320		8
Mg(II)	0,80	2,10	-1926		6
Na(II)	1,24	2,43	-406		8
As(III)	0,58	*	*	13,1	
As(V)	0,68	*	*	*	
Cu(II)	0,81	4,19	-2100	7,1	6
Pb(II)	1,37	4,01	-1481	18,7	8
Cd(II)	1,03	4,26	-1807	13,1	6
Cr(III)	0,70	*	-4563	7,23	
HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,40	*			
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,40	*	*	*	oksi-anjon
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	*	*	*	*	
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,10	*	*	*	
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,48	*	*	*	oksi-anjon
Cl <sup>-</sup>	1,72-1,81	3,32	-378	22,5	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,79-1,89	1,10	-314	34,5	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,30-2,58	*	-1035	23,3	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,00	*	-522	*	
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,00	*	*	*	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,38	*	-2879	*	

\*podaci nisu dostupni

Takođe, adsorpcija teških metala u prisustvu anjona, kao i eventualno građenje metalnih kompleksa, moglo bi se tumačiti i pomoću Pearson-ove teorije jakih i slabih kiselina i baza, koja objašnjava sposobnost jona da interaguju, kao i da se koordinatno vezuju sa drugim jonima ili ligandima. Naime, prema HSAB teoriji (tabela 2.5) tvrde (jake) Lewis-ove kiseline se odlikuju malim jonskim radijusom, velikim pozitivnim naelektrisanjem, jakom solvatisanošću i praznim orbitalama valentnih ljuski. Za meke (slabe) Lewis-ove kiseline je karakteristično da imaju veliki

jonski radijus, malo pozitivno naelektrisanje i u potpunosti ispunjene orbitale. Tvrde Lewis-ove baze imaju mali jonski radijus, veliku rastvorljivost, veliku elektronegativnost i slabu polarizabilnost, dok se meke Lewis-ove baze odlikuju velikim jonskim radijusom, srednjom elektronegativnošću i visokim stepenom polarizacije. Lewis-ove kiseline i baze na granici imaju osobine negde između gore pomenutih vrsta. Prema HSAB konceptu, tvrde kiseline preferiraju vezivanje s tvrdim bazama i u osnovi grade jonske komplekse, dok se meke kiseline vezuju sa mekim bazama pri čemu nastaju kovalentni kompleksi. Velika razlika u elektronegativnosti između tvrdih kiselina i tvrdih baza dovodi do jake jonske interakcije. Elektronegativnosti mekih kiselina i mekih baza su gotovo iste, pa shodno tome javljaju se i slabije jonske interakcije. tj interakcije između njih su više kovalentne prirode. Ova teorija daje mogućnost predviđanja koje funkcionalne grupe će efikasnije vezivati jone metala. U tabeli 2.5 dat je prikaz jakih i slabih kiselina i baza po Pearson-u (Ritter, 2003; Sen Gupta, 2007).

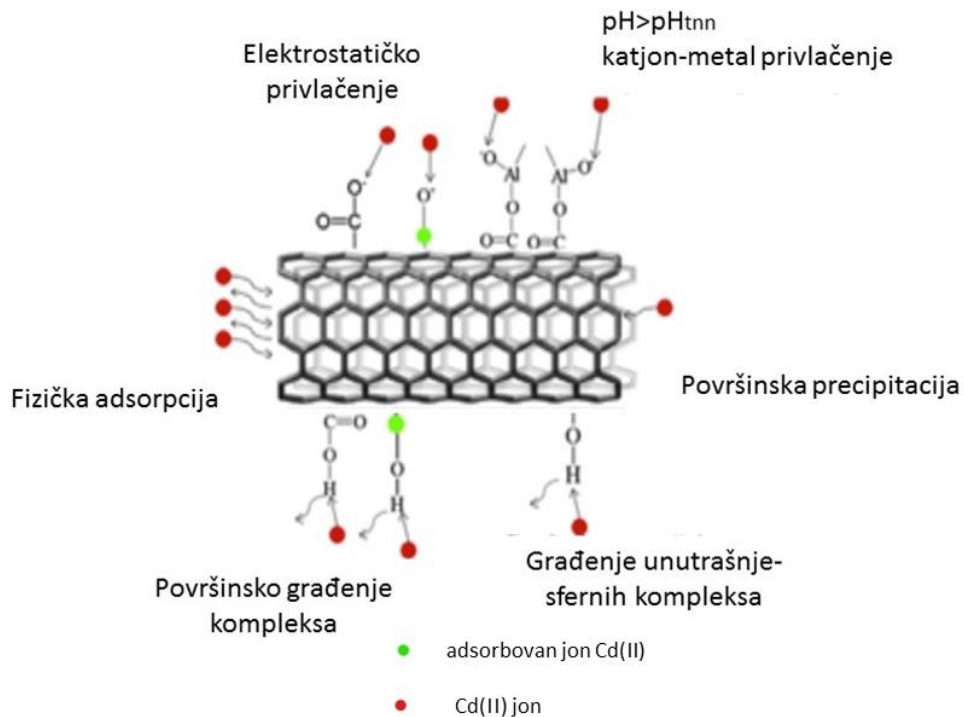
**Tabela 2.5** Jake i slabe kiseline i baze po Pearson-u (Ritter, 2003; Sen Gupta, 2007)

Kiseline			Baze		
Tvrde	Na granici	Meke	Tvrde	Na granici	Meke
H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> ,	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ,	M <sup>0</sup> (atomi	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> ,	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N,	R <sub>2</sub> S, RSH,
Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ,	Ru <sup>2+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , SO <sub>2</sub> ,	metala),	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,	N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,	I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> ,
Al <sup>3+</sup> , N <sup>3+</sup> ,	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> ,	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> ,	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ,	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ,
Cl <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> ,	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> ,	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ,		R <sub>3</sub> P,
Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup>		Pt <sup>2+</sup> ,	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> ,		(RO) <sub>3</sub> P,
Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ,		Co(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup> ,	RNH <sub>2</sub> , ROH,		CN <sup>-</sup> ,
BF <sub>3</sub> ,		InCl <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> ,	R <sub>2</sub> O, RO <sup>-</sup>		RNC, CO,
B(OR) <sub>3</sub> ,		RS <sup>+</sup> , Br <sub>2</sub> ,			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ,
AlCl <sub>3</sub> ,		RO, RO <sub>2</sub> ,			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sup>-</sup> ,
SO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> ,		karbeni			R <sup>-</sup>
RCO <sup>+</sup> ,					
RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NC <sup>+</sup>					

Prilikom adsorpcije jona metala moguće je i zadržavanje jona u difuznom sloju dvostrukog električnog sloja. Ovo takođe predstavlja još jedan vid elektrostatičkih interakcija između hidratisanih jona i površine adsorbenta, ali bez uspostavljanja veze. Joni zadržani na ovaj

način su pokretljiviji u odnosu na jone koji formiraju spoljašnje sferne komplekse, odnosno oni mogu da difunduju na i sa površine bez vezivanja, što nije slučaj prilikom građenja kompleksa.

Neka istraživanja su pokazala da je za uklanjanje jona teških metala iz rastvora nekada odgovorno više mehanizma kao što su npr. fizička interakcija, elektrostatičko privlačenje i Van der Waals-ove privlačne sile, koji se odigravaju simultano. Na slici 2.16 prikazani su mogući mehanizmi adsorpcije jona kadmijuma na modifikovanim CNT (*Liang et al., 2015*).



**Slika 2.16** *Mogući mehanizmi adsorpcije jona Cd na CNT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (slika preuzeta i prilagođena iz Liang et al., 2015)*

### 2.10.3 Uticaj pH vrednosti na adsorpciju jona teških metala na CNT

Stepen jonizacije i oblik u kojem se posmatrani adsorbat pojavljuje, kao i karakter površinskog naelektrisanja adsorbenta, određeni su pH vrednošću vodenog rastvora u kome se nalaze, a od njihovog međusobnog odnosa zavisi mogućnost uspostavljanja interakcija i stepen adsorpcije. Kao što je već spomenuto u prethodnom poglavlju, ukoliko je  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tnn}}$ , usled elektrostatičkog privlačenja katjona i negativno naelektrisane površine adsorbenta, biće favorizovana adsorpcija katjona, dok opadanjem pH vrednosti, intenzitet privlačenja pomenutih

vrsta se smanjuje usled neutralizacije površinskog naelektrisanja. Takođe, promena pH vrednosti utiče na reakcije kompleksiranja i specijaciju metalnih jona. Iz svega navedenog proizilazi zaključak da promena pH vrednosti rastvora veoma utiče na kapacitet CNT za adsorpciju metalnih jona (*Ren et al., 2011a; Chen and Wang; 2006; Marques et al., 2000*). U tabeli 2.6 date su pH vrednosti na kojima su postignuti maksimalni kapaciteti uklanjanja za različite vrste metala na CNT prema podacima iz literature.

**Tabela 2.6** pH vrednosti na kojima su postignuti maksimalni kapaciteti uklanjanja na CNT za različite metale

Metalni jon	Nanomaterijal	pH	Referenca
Pb(II)	CNT	5	<i>Kabbashi et al., 2009</i>
Cu(II)	sulfonovane MWCNT	6	<i>Ge et al., 2014</i>
Cr(III)	oksidovane MWCNT	2	<i>Hu et al., 2009</i>
Cd(II)	izvorne CNT	7	<i>Khaldi et al., 2015</i>
Ni(II)	MWCNT	6	<i>Kandah and Meunier, 2007</i>
As(III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MWCNT	4	<i>Ntim and Mitra, 2011</i>

U literaturi se obično mogu naći podaci da se  $pH_{\text{tinn}}$  “izvornih” CNT obično kreću u opsegu pH vrednosti od 4-7. Uvođenjem kiselih funkcionalnih grupa,  $pH_{\text{tinn}}$  CNT se smanjuje u odnosu na  $pH_{\text{tinn}}$  netretiranih (*Atieh et al., 2010; Stafiej and Pyrzyńska, 2007; Perez-Aguilaret al., 2010; Lu and Liu, 2006; Vuković et al., 2011*). Tako npr. funkcionalizacija “izvornih” MWCNT, uvođenjem kiseoničnih funkcionalnih grupa tretmanom sa cc. HNO<sub>3</sub> tokom 3 h i 6 h, dala je dva materijala sa znatno nižom  $pH_{\text{tinn}}$  koje su iznosile 2,9, odnosno 2,2, redom, u odnosu na “izvorne” MWCNT kod kojih je  $pH_{\text{tinn}}$  bila 6,9 (*Kragulj et al., 2015; Kragulj, 2013*). Takođe, u studiji *Lu i Liu-a (2006)* izvorne SWCNT i MWCNT imale su višu vrednost  $pH_{\text{tinn}}$  pre podvrgavanja procesu oksidacije. Konkretno za SWCNT vrednost je iznosila 4,7, odnosno 4,8 za MWCNT. Nakon oksidacije,  $pH_{\text{tinn}}$  je bila duplo niža i iznosila je 2,4. Suprotno, uvođenjem amino grupa na površinu MWCNT, očekuje se da dođe do povećanja  $pH_{\text{tinn}}$  u odnosu na “izvorne” MWCNT. *Vuković i sar. (2011)* su odredili  $pH_{\text{tinn}}$  za e-MWCNT (eng. ethylenediamine MWCNT), d-MWCNT (eng. diethylenetriamine MWCNT) i t-MWCNT (eng. triethylenetetramine

MWCNT) koje su redom iznosile 5,91, 5,64 i 5,52, dok je vrednost “izvornih” MWCNT iznosila 4,98.

Uticao pH vrednosti na kapacitet adsorpcije CNT može se objasniti na primeru interakcija koje se ostvaruju između ovih nanomaterijala i dvovalentnih katjona metala ( $M^{2+}$ ). Specijacija arsena i ispitivanih metala u zavisnosti od pH vrednosti rastvora detaljnije je obrađena u poglavlju 2.3. Poznato je da se pri pH vrednostima nižim od 8 dvovalentni joni metala javljaju u obliku  $M^{2+}$ . Podaci iz literature pokazuju da efikasnost uklanjanja  $M^{2+}$  iz vodenih rastvora uglavnom raste u intervalu pH od 1 do 8, dostižući svoj maksimum pri pH od 8 do 11, a sa daljim porastom pH dolazi do značajnijeg smanjenja efikasnosti uklanjanja i/ili uticaja drugih mehanizama koji rezultuju uklanjanjem metala iz vode, kao što je precipitacija (Lu and Liu, 2006; Chen and Wang, 2006; Yu et al., 2014). Povećanje adsorpcije  $M^{2+}$  sa porastom pH vrednosti, objašnjava se smanjenjem kompeticije katjona metala sa  $H^+$  jonima za ista adsorpciona mesta na CNT. Takođe, sa porastom pH vrednosti površina CNT postaje negativnija, što dovodi do formiranja jakih privlačnih elektrostatičkih interakcija CNT sa katjonima metala. Na pH vrednostima većim od pH 11  $M^{2+}$  se konvertuje u oblike koji se karakterišu najmanjim stepenom uklanjanja (Lu and Liu, 2006; Chen and Wang, 2006) ili dolazi do pojave precipitacije. Adsorpcijom metalnih jona na površinu adsorbenta dolazi do oslobađanja  $H^+$  jona u rastvor, što može uticati na smanjenje pH vrednosti posmatranog sistema. Kosa i sar. (2012) su ispitivali uticaj pH vrednosti na adsorpciju Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Zn(II) iz vodenih rastvora sa “izvornim” MWCNT (10-20) i sa 8-hidroksiholinom modifikovanim MWCNT (8-HK-MWCNTs (10-20)) prosečnog dijametra između 10 i 20 nm. Efekat pH proučavan je u opsegu pH vrednosti od 3 – 9. Studija je pokazala da je uklanjanje jona metala bilo veoma pH zavisno. Za sve metale, % adsorpcije se postepeno povećavao sa porastom pH vrednosti rastvora. Tako npr. uklanjanje Cu(II) sa MWCNTs (10-20) povećalo se sa 64,9% na 99,7%, od 0,0% do 80,5% za Pb(II), sa 1,2% na 14,3% za Cd (II), i od 19,13% do 83,40% za Zn(II) sa porastom pH vrednosti od 2 na 6. Korišćenjem 8-HK-MWCNT (10-20), efikasnost uklanjanja za isti opseg pH vrednosti, beležila je sledeći trend: povećanje sa 0,26% na 93,65% za Pb(II), sa 1,2% do 40,67% za Cd(II) i od 62,83% do 96,98% za Zn(II). Međutim, promena pH vrednosti nije značajnije uticala na uklanjanje Cu(II) sa 8-HK-MWCNT (10-20), jer je % adsorpcije Cu(II) već bio vrlo visok i na pH=3 ( $\approx 100\%$ ). Porast pH vrednosti od 6 do 9 jedino je imalo pozitivan uticaj kod uklanjanja Cd(II). Adsorpcija je povećana sa 14,3% na 61,7% korišćenjem MWCNTs (10-20) i sa 40,67% na



100% korišćenjem 8-HK-MWCNTs. Kod Pb(II) porast pH vrednosti rastvora od 6 do 9 uslovio je pad adsorpcije sa 80,45% na 30,32% korišćenjem MWCNT (10-20) i smanjenje sa 93,65% na 68,6% korišćenjem 8-HK MWCNT. Za jone cinka, % adsorpcije smanjen je sa 83,4% na pH 6,0 na 62,6% na pH 9 sa MWCNTs (10-20), a korišćenjem 8-HK-MVWCNT povećao se sa 96,98% na pH 6 do 100% na pH 9, što može imati veze sa pojavom precipitacije  $Zn(OH)_2$ . Minimalna adsorpcija svih metala na pH=3 tumačena je višim koncentracijama i većom mobilnošću  $H^+$  jona na datoj pH vrednosti rastvora, kao i favorizovanom adsorpcijom  $H^+$  jona u odnosu na jone metala. Studija *Kandah i Meunier-a, (2007)* pokazala da se pri uklanjanju jona Ni(II) maksimalni učinak postiže na pH 6, dok se pri nižim pH vrednostima, konkretno na  $pH < 3$ , postiže veoma slabo adsorpciono uklanjanje usled kompeticije jona Ni(II) i  $H^+$  jona za slobodna vezivna mesta na površini adsorbenta.

#### 2.10.4 Uticaj jonske jačine na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT

U najvećem broju istraživanja pokazalo se da se sa povećanjem jonske jačine adsorpcija metalnih jona smanjuje (*Li et al., 2003a; Lu et al., 2009; Kosa et al., 2012; Ge et al., 2014*), dok su istraživanja u kojima je uočen suprotni efekat dosta retka (*Xu et al., 2008*). *Kosa i sar. (2012)* su ispitivali uticaj jonske jačine na adsorpciju Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na "izvornim" i modifikovanim CNT. Istraživanje je pokazalo da porast jonske jačine rastvora (koncentracija  $KNO_3$  se kretala od 0,1 M do 1 M) dovodi do pojave odbojnih elektrostatičkih interakcija, što za posledicu ima smanjenje adsorpcije. Naime, višak  $K^+$  jona prisutnih u rastvoru, čijim se akumuliranjem u blizini površine MWCNT stvara lokalizovani potencijal, dodatno odbija druge katjone i smanjuje adsorpciju dvovalentnih metalnih jona. *Lu i Liu (2006)* su uočili sličan efekat jonske jačine na adsorpciju jona Ni(II), što su objasnili na dva načina. Prvo, porast jonske jačine prouzrokuje povećanje aktivnosti metalnih katjona, što ograničava transfer jona ka površini CNT. Druga važna činjenica jeste da se formiranjem dvoslojnih električnih kompleksa ograničava adsorpcija pri visokim koncentracijama jona. Naime, katjoni teških metala formiraju dvoslojne električne komplekse sa CNT, čija je adsorpcija favorizovana kada je koncentracija soli u datom rastvoru niska. Vezivanjem katjona soli za aktivna adsorpciona mesta menja se priroda površinskog naelektrisanja CNT, što za posledicu ima odbijanje ostalih pozitivno naelektrisanih vrsta. Takođe, dolazi do kompeticije između katjona soli i teških metala, što dodatno smanjuje ukupan stepen adsorpcije posmatranih polutanata (*Reddad et al., 2002*). *Li i sar. (2003a)* su u

svojim istraživanjima pokazali da se pri visokim koncentracijama jona efikasnost uklanjanja Cd(II), Pb(II) i Cu(II) na CNT smanjuje. Još jedna studija se bavila ispitivanjem uticaja jonske jačine rastvora na adsorpciju jona Cu(II) na sulfonovanim MWCNT (eng. sulfonated multi-walled carbon nanotubes, s-MWCNT) (Ge et al., 2014). Rezultati su pokazali da je uticaj promene jonske jačine od 0,001 M do 0,1 M bio prilično zanemarljiv što su objasnili građenjem unutrašnje-sfernih kompleksa. Naime, prisustvo elektrolita utiče na debljinu i potencijal granične površine dvostrukog sloja. Spoljašnje-sferni kompleksi su osetljiviji na promenu jonske jačine u odnosu na unutrašnje-sferne komplekse, jer se joni iz pozadinskog elektrolita nalaze u istoj ravni kao i spoljašnje-sferni kompleksi. Stoga su prepostavili da je adsorpcija Cu(II) povezana sa građenjem unutrašnje-sfernih kompleksa tokom samog procesa adsorpcije.

Dodatno, na adsorpciju jona teških metala utiče i kompeticija različitih jona prisutnih u rastvoru za ograničen broj adsorpcionih mesta na površini adsorbenta. Yang i sar. (2009) su ispitivali uticaj pozadinskih elektrolitnih jona (0,01 M NaClO<sub>4</sub>, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> i LiNO<sub>3</sub>) na adsorpciju Ni(II) na oksidovanim MWCNT. Rezultati su pokazali da se najveća adsorpcija postiže iz rastvora KNO<sub>3</sub> jonske jačine 0,01 M, a najmanja iz 0,01 M rastvora LiNO<sub>3</sub>. Ovo se objašnjava kompeticijom Ni(II) sa jonima Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> za slobodna adsorpciona mesta na površini oksidovanih MWCNT. Joni Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> imaju veći jonski radijus u odnosu na Li<sup>+</sup>, a samim tim i manji afinitet ka površini adsorbenta u odnosu na jone Li<sup>+</sup> i manju težnju ka jonskoj izmeni. Joni Li<sup>+</sup> se lakše izmenjuju sa površinskim grupama prisutnim na oksidovanim MWCNT, čime se istovremeno smanjuje broj dostupnih mesta za adsorpciju Ni(II) na površini.

U prirodnim vodama i u industrijskim efluentima najčešće prisutni neorganski elektrolitni anjoni su hloridi, nitrati, sulfati i fosfati (Tchobanoglous, 2003; Zhu et al., 2007) i oni mogu direktno ili indirektno uticati na adsorpciju jona teških metala (Inglezakis et al., 2003; Inglezakis et al., 2005). Ispitivanje uticaja neorganskih elektrolitnih anjona na adsorpciju jona teških metala je od suštinskog značaja za procenu efikasnosti adsorbenta i njegovu kasniju praktičnu primenu.

### **2.10.5 Uticaj temperature na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT**

Neka istraživanja koja su se bavila uticajem temperature na adsorpciju jona teških metala pokazala su da sa porastom temperature raste i adsorpcioni kapacitet (Li et al., 2005, Lu et al., 2006), dok postoje i studije koje su došle do drugačijih saznanja (Ntim and Mitra, 2011). Ntim i

*Mitra* su ispitivali uklanjanje As(III) i As(V) u temperaturskom intervalu od 28°C do 40°C adsorpcijom na Fe-MWCNT pri pH 4 i nisu uočili značajniji uticaj temperature na efikasnost uklanjanja arsena. Nasuprot tome, *Li i sar. (2005)*, koji su ispitivali adsorpciju jona Pb(II) na CNT, utvrdili su da sa porastom temperature raste i adsorpcija pomenutog jona. Dodatno, pokazalo se da ukoliko se reakcija odigrava na višim temperaturama, biće potrebno znatno kraće vreme kako bi se postiglo 50% maksimalnog kapaciteta adsorpcije Zn(II) ( $t_{50}$ ). Ova pojava se objašnjava bržom difuzijom metalnih jona kroz rastvor, odnosno kroz spoljašnji granični sloj (CNT/tečna faza) usled smanjenja viskoznosti rastvora kao posledica porasta temperature. Da bi se kvantitativno mogao iskazati stepen adsorpcije i difuzije metalnih katjona unutar pora CNT, *Lu i sar. (2006)* uvode parametar pod nazivom energija aktivacije sorpcije ( $E_a$ ). To je minimalna energija koja je potrebna da bi došlo do adsorpcije posmatranog metalnog jona na CNT. Pa tako, što je  $E_a$  veća, adsorpcioni proces je sporiji. Vrednost  $E_a$  zavisi od vrste CNT, kao i od vrste i koncentracije metalnih jona. Na primer, vrednost  $E_a$  za adsorpciju Zn(II) na MWCNT je veća u odnosu na onu koja prati adsorpciju na SWCNT, što se objašnjava time da je potrebna veća energija za difuziju Zn(II) jona kroz više grafenskih slojeva MWCNT. Ukoliko su u rastvoru prisutne više koncentracije metalnih jona, manja  $E_a$  se objašnjava povećanim koncentracionim gradijentom i većom pokretačkom silom za difuziju katjona u unutrašnjost CNT (*Lu et al., 2006; Li et al., 2005*).

### 2.10.6 Uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT

Da bi se postigao efikasan i ekonomičan tehnološki tretman voda, važno je odrediti vreme neophodno za postizanje ravnoteže u toku adsorpcije jona teških metala. Uopšteno govoreći, sa povećanjem vremena kontakta, procenat uklanjanja teških metala se povećava do momenta uspostavljanja ravnoteže. Međutim, na uspostavljanje ravnoteže utiče i početna koncentracija jona metala, pa tako npr. pri početnoj koncentraciji od 60 mg L<sup>-1</sup> jona Ni(II) vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže iznosi 2 h, dok se smanjenjem početne koncentracije na 10 mg L<sup>-1</sup>, ravnoteža uspostavlja duplo brže (*Lu et al., 2006*). *Jung i sar. (2013)*, su ispitivali uticaj vremena kontakta na adsorpcioni kapacitet aktivnog uglja u prahu (eng. activated carbon powder, PAC), citosana, SWCNT i MWCNT pri inicijalnoj koncentraciji Cr(VI) od 500 µg L<sup>-1</sup>. Uočen je porast uklanjanja Cr(VI) sa povećanjem vremena kontakta, ali se stepen adsorpcije razlikuje od adsorbenta do adsorbenta i prati sledeći trend PAC > citosan > SWCNT > MWCNT. Ovo se

objašnjava time da PAC ima dodatna adsorpciona mesta na površini, kao i veću specifičnu površinu u odnosu na ostale ispitivane adsorbente.

### 2.10.7 Uticaj količine CNT na adsorpciju jona teških metala iz rastvora na CNT

Količina adsorbenta u rastvoru je vrlo važan parametar optimizacije procesa uklanjanja jona metala. Odrediti optimalnu količinu je vrlo važno kako bi se postigle maksimalne interakcije između jona metala i adsorpcionih mesta na površini adsorbenta u rastvoru na ekonomski prihvatljiv način. Većina studija pokazuje da se adsorpcija povećava sa povećanjem doze adsorbenta. Tako na primer, adsorpcija Ni(II), Cd(II), Cu(II) i Pb(II) se povećava sa povećanjem doze CNT (*Li et al., 2003a; Rao et al., 2007; Jung et al., 2013; Hu et al., 2009*). Ovo se objašnjava time da porastom doze CNT ujedno raste i broj dostupnih mesta za adsorpciju (*Rao et al., 2007; Jung et al., 2013*).

### 2.10.8 Termodinamički parametri

Termodinamički parametri pružaju važne informacije o adsorpciji jona teških metala na površini CNT. Zahvaljujući termodinamičkim funkcijama kao što su promena entalpije ( $\Delta H^\circ$ ), entropije ( $\Delta S^\circ$ ) i Gibsove slobodne energije ( $\Delta G^\circ$ ) može se predvideti priroda adsorpcionog procesa. Vrednosti termodinamičkih funkcija za različite CNM date su u tabeli 2.7. Pozitivne vrednosti  $\Delta H^\circ$  i negativne vrednosti  $\Delta G^\circ$  koje prate adsorpciju Zn(II), Pb(II) i Ni(II) na različitim vrstama CNM, ukazuju na endotermnu i spontanu prirodu posmatranog procesa, kao i na visok afinitet navedenih jona prema odabranim CNM. Pozitivne vrednosti  $\Delta S^\circ$  takođe ukazuju na visok afinitet CNT prema katjonima pomenutih metala, a objašnjenje se može tražiti u uklanjanju molekula vode sa površine CNM, kao posledica postojanja jonoizmenjivačkih reakcija između katjona metala i funkcionalnih grupa prisutnih na površini CNM (*Lu et al., 2006; Li et al., 2005; Chen and Wang, 2006*). Takođe, na osnovu dobijenih vrednosti entalpija moguće je dobiti informaciju da li je u pitanju fizički ili hemijski proces. Uklanjanje jona Cd(II), Cu(II) i Pb(II) na SWCNT, odnosno Zn(II), Pb(II) i Ni(II) na SWCNT, MWCNT, CNT i oksidovanim MWCNT, odigrava se zahvaljujući procesu fizisorpcije jer su vrednosti  $\Delta H^\circ < 9,560 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), dok je kod SWCNT-COOH do uklanjanja pomenutih jona teških metala došlo zahvaljujući procesu hemisorpcije ( $9,560 \text{ kcal mol}^{-1} < \Delta H^\circ < 191,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , odnosno  $40 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta H^\circ < 800 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (*Moradi, 2011*).

**Tabela 2.7** Vrednosti termodinamičkih funkcija

adsorbent	metal	temp. opseg (°C)	$-\Delta G^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	referenca
SWCNT	Zn(II)	5-45	5,006 -5,916	1,134	22,086-22,170	<i>Lu and Liu, 2006</i>
MWCNT	Zn(II)	5-45	4,858 -5,803	1,381	22,440-22,591	<i>Lu and Liu, 2006</i>
CNT	Pb(II)	7-48	1,329 -1,588	0,441	6,321-6,356	<i>Li et al., 2005</i>
oksidovane MWCNT	Ni(II)	19-60	4,665 -9,606	3,568-0,973	28,681-16,035	<i>Chen and Wang, 2006</i>
SWCNT-COOH	Pb(II)	10-40	6,692-9,321	16,42	82,253	
SWCNT-COOH	Cu(II)	10-40	6,369-8,516	13,88	71,548	<i>Moradi,</i>
SWCNT-COOH	Cd(II)	10-40	3,089-4,574	10,91	49,486	<i>2011</i>
SWCNT	Pb(II)	10-40	2,509-3,526	7,447	35,057	
SWCNT	Cu(II)	10-40	2,012-2,674	4,474	22,858	
SWCNT	Cd(II)	10-40	1,997-2,552	3,315	18,750	

### 2.10.9 Regeneracija i desorpcija CNT

Regeneracija adsorbenta je vrlo važna zbog ekonomskih razloga. Uobičajene procedure regeneracije CNT obuhvataju termičku obradu, hemijsku ekstrakciju, bio-regeneraciju, superkritičnu regeneraciju, ultrazvučnu regeneraciju, Fenton i elektro-Fenton regeneraciju. Svaka tehnika pored svojih prednosti, ima i određenih nedostataka. Iako se termalne tehnike regeneracije intenzivno koriste, gubici ugljenika od 5-10% usled oksidacije i trenja, kao i velika potrošnja energije kako bi se postigle visoke temperature, ograničavaju njenu primenu. Kada se govori o bio-regeneraciji, ono što je čini nepodesnom jeste dug vremenski period potreban za proces, kao i upotreba velikih reaktora. Dodatno, akumuliranje biološkog mulja u porama CNT dovodi do blokiranja površine adsorbenta i smanjenja kapaciteta adsorpcije pri ponovnoj upotrebi. Superkritična regeneracija CNT upotrebom superkritičnog fluida (npr. ugljen dioksida) se pokazala kao izuzetno skupa, dok su se Fenton i elektro-Fenton procesi pokazali kao veoma efikasni, ali samo kod uklanjanja organskih materija (*Gupta et al., 2016*).

Desorpcija jona metala sa površine CNT zavisi od pH vrednosti primenjenog rastvora za regeneraciju. Istraživanja *Li i sar. (2005)* su pokazala da je procenat desorpcije SWCNT i

MWCNT za jone Zn(II) iznosio 91,1% i 90,7%, redom, na pH 1. Na pH 5 mogućnost regenerisanja bila je smanjenja i iznosila je 62,3% kada su u pitanju SWCNT, dok je u slučaju MWCNT procenat desorpcije bio duplo manji i iznosio je 43,3%. Početni kapacitet adsorbenta je zadržan i nakon 10 ciklusa adsorpciono/desorpcionog procesa. Takođe je utvrđeno da Cd(II), Mn(II) i Ni(II) joni mogu biti efikasno desorbovani sa MWCNT primenom 1M HNO<sub>3</sub>, a da se pri tome ne naruše osobine adsorbenta primenom i do 50 ciklusa regeneracije pri uklanjanju jona teških metala (*Li, 2002; Lu and Liu, 2006; Li et al, 2006*). Desorpcija Pb(II) jona raste sa smanjenjem pH vrednosti rastvora za regeneraciju i pri pH 2 može dostići veoma visok procenat uklanjanja (čak i do 100%) korišćenjem HCl ili HNO<sub>3</sub>, dok je u slučaju Zn(II) procenat desorpcije iznosio oko 90% na pH 1 (*Ren et al., 2011a; Wang et al., 2007c; Lu et al., 2006*). Slično, za jone Ni(II) procenat desorpcije je bio svega 9% na pH > 5,5, a sa smanjenjem pH vrednosti rastvora za regeneraciju (pH < 2) naglo se povećao na 93% (*Chen and Wang, 2006*). *Lu i sar. (2008)* navode da su SWCNT i MWCNT efikasni adsorbenti za uklanjanje Ni(II), kao i da se mogu koristiti veći broj puta kroz više ciklusa regeneracije. Ono što utiče na Ni(II) desorpciju jesu jačina upotrebljenog rastvora za desorpciju (0,1 M HNO<sub>3</sub>) i vreme neophodno za regeneraciju (5 h). Sve ovo ukazuje da se višestruko regenerisane CNT mogu koristiti za uklanjanje jona teških metala, a da pri tome ne dolazi do narušavanja njihove adsorpcione efikasnosti.

## ***3 EKSPERIMENTALNI DEO***

### ***3.1 METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA***

Sve veći nesklad između industrijskog razvoja i odgovarajućih mera zaštite životne sredine rezultirao je povećanjem sadržaja metala u vodenim sistemima iz čega proističe potreba razvoja efikasnih tehnika za njihovo uklanjanje. Poslednjih godina sve više se ispituju različiti materijali za adsorpcioni tretman voda, kako bi se dobio što efikasniji adsorbent, ekonomski isplativ, sa mogućnošću regeneracije.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bilo je ispitivanje adsorpcionog ponašanja odabranih metala na CNM, ispitivanje uticaja pH vrednosti i prisustva različitih anjona na adsorpciju odabranih metala u vodenim rastvorima, kao i pronalaženje veze između parametara adsorpcije, osobina samog adsorbenta i metala, s ciljem da se ispita mogućnost primene MWCNT-NH<sub>2</sub> za uklanjanje arsena i teških metala niskih koncentracija (0,01-3 mg L<sup>-1</sup>) iz vodenih rastvora.

U skladu sa predmetom i ciljevima istraživanja predviđene su sledeće faze u istraživanju:

- Odabir i karakterizacija nanomaterijala i metala. Karakterizacija nanomaterijala podrazumevala je određivanje prisustva površinskih funkcionalnih grupa, određivanje specifične površine, zapremine pora i određivanje tačke nultog naelektrisanja. Odabir metala je izvršen na osnovu relevantnosti sa aspekta kvaliteta akvatičnih sredina.
- Kinetička ispitivanja, radi sticanja uvida u efikasnost adsorbenta, u pogledu brzine uklanjanja metala. Odabir kinetičkih modela, izračunavanje kinetičkih parametara, kao i opisivanje mehanizma i reakcionih puteva prema kome se isti odigrava.

- Adsorpcioni ekperimenti u ravnotežnim uslovima sa ciljem određivanja afiniteta i kapaciteta za adsorpciju CNM za odabrane metale. Odabir modela adsorpcije i izračunavanje adsorpcionih parametara.
- Ispitivanje kinetike adsorpcije i adsorpcije u ravnotežnim uslovima pri različitim pH vrednostima. Određivanje parametara adsorpcije i predlaganje mehanizma adsorpcije.
- Izvođenje adsorpcionih eksperimenata u ravnotežnim uslovima na CNM u prisustvu odabranih anjona. Ispitivanje uticaja odabranih anjona na efikasnost uklanjanja metala i predlaganje mehanizma adsorpcije u prisustvu anjona.

### **3.2 ODABIR NANOMATERIJALA, METALA I ANJONA**

Kao adsorbent su izabrane amino-funkcionalizovane višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT-NH<sub>2</sub>). Ispitano je uklanjanje i mehanizam adsorpcije jona As(III) i jona metala Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI). Ispitan je uticaj uobičajenih konstituenata prirodnih i otpadnih voda, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> anjona, na adsorpciju arsena i odabranih metala.

Prvi razlog izbora CNM u istraživanju adsorpcionih procesa teških metala iz akvatične sredine jesu izvanredne fizičko-hemijske osobine, male dimenzije, kao i velika specifična površina i hidrofobne karakteristike koje CNM poseduju. Zahvaljujući njima CNM su se pokazali kao dobri adsorbenti organskih jedinjenja (*Kragulj et al., 2015; Chen et al., 2007b; Chen et al., 2008*). Međutim, pregledom literature utvrđeno je da su nedovoljno ispitane mogućnosti primene uopšte CNM, a posebno MWCNT-NH<sub>2</sub>, za uklanjanje arsena i jona teških metala iz akvatičnih sredina. Literatura je posebno oskudna kada su u pitanju mogućnosti uklanjanja niskih koncentracija teških metala ispod 10 mg L<sup>-1</sup>. S druge strane, da bi se smanjila težnja ka agregaciji, povećala hidrofilitnost nanočestica, kao i broj potencijalno dostupnih mesta za adsorpciju arsena i jona teških metala izvršena je funkcionalizacija MWCNT. Amino grupa (-NH<sub>2</sub>) je izabrana, jer poseduje slobodan elektronski par koji je odgovoran za porast gustine naelektrisanja na površini MWCNT-NH<sub>2</sub>, kao i porast jonoizmenjivačkog kapaciteta posmatranog adsorbenta. Interakcije između atoma azota (Lewis-ova baza) i odabranih jona metala dovode do izmene i raspodele elektrona, što dovodi do odigravanja simultanih procesa površinskog kompleksiranja (hemisorpcije) i jonske izmene. Joni metala teže da dostignu



maksimalu vrednost koordinacionog broja hemijskim interakcijama sa  $-NH_2$  grupom, koja ujedno ima i ulogu adsorpcionog mesta na površini MWCNT (*Vuković et al., 2011*).

Drugi razlog izbora MWCNM jeste činjenica da CNM mogu biti prirodno prisutni u akvatičnoj sredini ili kao posledica različitih antropogenih aktivnosti (*Farre et al., 2009; Perez et al., 2009*). Povećana upotreba proizvoda koji sadrže nanočestice, dovodi do oslobađanja nanomaterijala u sve delove životne sredine. Stoga je neophodno i razumevanje ponašanja metala u akvatičnim sredinama u kojima CNM mogu biti antropogeno i prirodno prisutni, čime se ne menja samo hemija metala, već i CNM, kao i njihova potencijalna toksičnost.

Kriterijumi koji su korišćeni pri izboru metala sa kojima će se vršiti ispitivanja adsorpcije bili su različite fizičko-hemijske osobine metala, njihova specijacija na različitim pH vrednostima i složenost akvatičnih sistema po pitanju hemijskog sastava. Prirodne vode i čestične materije u njoj, čine kompleksni heterogeni elektrolitički sistem koji sadrže brojne neorganske i organske vrste razdeljene između tečne i čvrste faze. Pored prirodno prisutnih metala, akvatične sredine su opterećene i metalima čije je poreklo antropogeno i potiče od industrijskih otpadnih voda iz različitih vrsta industrije koje sadrže različite vrste teških metala (*Barakat, 2011; Rao et al., 2007; Hao et al., 2010; Karadede and Unlu, 2000*). Dodatno, prirodne vode i industrijske otpadne vode sadrže i neorganske anjone (*Dalmacija et al., 2008; Tchobanoglous et al., 2003; Hu et al., 2015a*). Na osnovu svega izloženog, za eksperimente adsorpcije izabrani su As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) kao predstavnici metala i metaloida, a hloridi ( $Cl^-$ ), sulfati ( $SO_4^{2-}$ ), nitrati ( $NO_3^-$ ) i fosfati ( $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ) kao predstavnici anjona. Neki od odabranih metala su bitni i sa aspekta kvaliteta akvatičnih sistema, pa se tako neka nalaze na listi prioriternih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o Vodama EU (2000/60/EC)(*Anon., 2000*), kao što su olovo i njegova jedinjenja i kadmijum i njegova jedinjenja.

### **3.3 SINTEZA NANOMATERIJALA**

MWCNT su sintetisane na *Departmanu za primenjenu hemiju i hemiju životne sredine Univerziteta u Segedinu*, primenom metode katalitičke hemijske depozicije gasa (eng. combustion chemical vapor deposition, CCVD) (*Kukovecz et al., 2000*). Katalizator pripremljen

prevlačenjem aluminijuma sa Co- i Fe- acetatom postavljen je u kvarcnu cev u tankom sloju. U inertnoj atmosferi azota na visokoj temperaturi (1000 K) izvršena je njegova degazacija u trajanju od 30 min, a potom je narednih sat vremena bio izložen protoku smeše gasova acetilen-azot. Nakon završetka katalitičko hemijske depozicije gasa, sistem je ohlađen strujom azota i nakon toga podvrgnut procesu prečišćavanja sa NaOH i HCl uz reflux, radi uklanjanja zaostalih nečistoća. Tako dobijene MWCNT podvrgnute su procesu amino-funkcionalizacije po metodi *Wang-a i sar. (2010)*. Metoda podrazumeva mešanje 500 mg MWCNT sa 20 ml cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i cc. HNO<sub>3</sub> u zapreminskom odnosu 10:9 koji se dodaju kap po kap. Dobijena smeša se meša 90 minuta na 60° C, a zatim hladi do sobne temperature, potom razređuje dejonizovanom vodom, pažljivo profiltrira i ispere. U 200 mg nastalih MWCNT-NO<sub>2</sub> dodaje se 2 ml sirćetne kiseline, 1 g praha gvožđa i 50 ml vode. Ovako dobijena smeša se meša sat vremena uz reflux. Prinos nanocevi je smanjen zbog prisustva nascentnog vodonika koji nastaje u reakciji između sirćetne kiseline i praha gvožđa. Na kraju sinteze, prah gvožđa koji nije izreagovao ukloni se magnetom, a amino-funkcionalizovane nanocevi se isperu, filtriraju i osuše. Tako dobijene nanocevi su čuvane u eksikatoru, u mraku na sobnoj temperaturi do korišćenja.

### **3.4 KARAKTERIZACIJA NANOMATERIJALA**

#### **3.4.1 Određivanje pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja (pH<sub>tnn</sub>)**

Tačka nultog naelektrisanja (pH<sub>tnn</sub>) MWCNT-NH<sub>2</sub> određena je metodom masene titracije (*Noh and Schwarz, 1990; Tian et al., 2012*). Postupak se sastojao u sledećem: rastvaranjem čvrstog NaNO<sub>3</sub> pripremljena su tri rastvora molarne koncentracije 0,01 M, kojima je potom podešena pH vrednost na 3, 7 i 11 pomoću 70% HNO<sub>3</sub> i 1 M NaOH. Nakon toga, u sva tri rastvora dodate su MWCNT-NH<sub>2</sub> u masenim odnosima koji su iznosili 0,0005%, 0,001% i 0,0015% tečne faze. Suspenzije pripremljene na ovaj način, podvrgnute su kontinualnom mešanju u trajanju od 24 h. Nakon isteka vremena, vijali sa suspenzijom su ostavljeni da stoje oko 1 h, kako bi se adsorbent u potpunosti istaložio. U sledećem koraku izdvojeni supernatanti filtrirani su kroz 0,22 µm filter nakon čega je određivana pH vrednost filtrata.

Vrednost tačke nultog naelektrisanja izračunata je iz jednačina koje opisuju funkciju zavisnosti pH i  $\Delta\text{pH}$  (razlika podešene pH vrednosti i pH vrednosti izmerene nakon mućkanja) za sva tri ispitivana odnosa MWCNT-NH<sub>2</sub>/rastvor ( $\text{pH}_{\text{tnn}} = x$ , kada je  $\Delta\text{pH} = 0$ ).

### 3.4.2 Određivanje specifične površine i zapremine pora MWCNT-NH<sub>2</sub>

Određivanje specifične površine (SP) i zapremine pora (ZP) poroznih materijala zasniva se na adsorpciji gasa na njihovoj površini. Najčešći gasovi koji se koriste su azot i argon, pri čemu je azot pogodniji, jer se dobija dobro definisan monosloj na većini ispitivanih praškastih površina. U ovoj disertaciji SP i ZP MWCNT-NH<sub>2</sub> merene su primenom adsorpcije azota na 77 K upotrebom analizatora za određivanje specifične površine i veličine pora (Autosorb<sup>TM</sup> iQ, Quantochrome Instruments, USA). Uzorak MWCNT-NH<sub>2</sub> je pre određivanja sušen na 200°C tokom 2 h. SP površina je izračunata pomoću BET metode (Brunauer-Emmett-Teller). Zapremina mezopora je određena primenom desorpcionih izoterma BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modela. Zapremina mikropora je izračunata upotrebom metode t-testa.

### 3.4.3 Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija (IR) se koristi za analizu funkcionalnih grupa i strukture različitih molekula i materijala kako organskog, tako i neorganskog porekla. Primenom Furijeove analize kod savremenih IR instrumenata (FTIR) obezbeđuje se smanjenje šuma i dobijanje spektara bolje rezolucije. U cilju karakterizacije površinskih funkcionalnih grupa snimljeni su FTIR spektri za ispitivane MWCNT-NH<sub>2</sub> korišćenjem infracrvenog spektrofotometra sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR Nexus 670, Thermo Nicolet, USA). Korišćena je metoda KBr pastile koja podrazumeva mešanje određene mase MWCNT-NH<sub>2</sub> i KBr (spektroskopske čistoće). Dobijena smeša je homogenizovana i pripremljene su tablete. Kao referentni uzorak korišćen je čist KBr.

## 3.5 KINETIKA ADSORPCIJE NA MWCNT-NH<sub>2</sub>

Kinetika adsorpcionog procesa jona arsena, bakra, olova, kadmijuma i hroma na MWCNT-NH<sub>2</sub> je ispitana na sobnoj temperaturi ( $20 \pm 2$  °C) i na različitim pH vrednostima (pH 3;

4,5; 6 i 11). Postupak je bio sledeći: u vijale ili erlenmajere, u zavisnosti od neophodnog odnosa adsorbent/rastvor, na analitičkoj vagi je odmerena određena masa MWCNT-NH<sub>2</sub>. Potom je dodata određena zapremina osnovnog rastvora (0,01 M CaCl<sub>2</sub>). Odmerena masa MWCNT-NH<sub>2</sub> kao i zapremina dodatog osnovnog rastvora date su u tabeli 3.1, a njihov odnos je podešen tako da se adsorpcija ispitivanih metala u ravnotežnim uslovima datih sistema kreće u intervalu od 20% do 80%. Neposredno pre odmeravanja, pH vrednost osnovnog rastvora podešavana je na zahtevanu pH sa 70% HNO<sub>3</sub> ili 1 M NaOH. Ovako pripremljena suspenzija je potom postavljena na ultrazvučno kupatilo. Nakon 30 minuta, u svaki vijal, odnosno erlenmajer je dodata određena zapremina radnih rastvora teških metala, koncentracije 100 mg L<sup>-1</sup>, potrebna da njihova početna koncentracija ( $C_0$ ) u posmatranim suspenzijama bude u opsegu od 0,1-1 mg L<sup>-1</sup> (tabela 3.1.). Vijali i erlenmajeri su zatim podvrgnuti kontinualnom mešanju tokom 2 min, 10 min, 30 min, 45 min, 1 h, 4 h, 24 h, 48 h i 72 h. Nakon završenog uravnotežavanja, isti su ostavljeni da stoje tokom 24 h kako bi se omogućilo potpuno taloženje MWCNT-NH<sub>2</sub>. Nakon taloženja, određena zapremina bistrog supernatanta je filtrirana kroz membranski filter poroznosti 0,22 μm, zakišeljena sa 2-3 kapi cc. HNO<sub>3</sub>, nakon čega je koncentracija teških metala u filtratu određena na AAS (eng. atomic absorption spectroscopy). Korišćeni radni rastvori odabranih metala pripremljeni su razblaživanjem standardnih rastvora (Merck), koncentracije 1000 mg L<sup>-1</sup>, sa izuzetkom radnog rastvora arsena, koji je dobijen rastvaranjem arsen(III)-oksida (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u dejonizovanoj vodi.

Kako bi se proverilo da li je uklanjanje adsorbata isključivo vezano za njegovu adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub> i elimisali mogućnosti prisustva nekih drugih procesa kao što su adsorpcija na zidovima suda, taloženje na višim pH itd., postavljeni su kontrolni uzorci pripremljeni na isti način kao i radni uzorci, izuzev dodatka adsorbenta. Konstatovano je da su gubici manji od 5% kod arsena i svih metala na pH 3, pH 4,5 i pH 6, kao i kod arsena, hroma i olova na pH 11. U slučaju bakra i kadmijuma na pH 11 gubitak je bio znatno veći od 5% i ukazivao je na mogućnost prisustva i nekih drugih procesa, a prvenstveno procesa taloženja s obzirom na do sada objavljene literaturne podatke (slika 2.2. i 2.4.). Koncentracije odabranih metala i arsena u kontrolnim uzorcima uzimane su kao njihove početne koncentracije ( $C_0$ ).

**Tabela 3.1** Mase MWCNT-NH<sub>2</sub>, zapremine rastvora i početne koncentracije arsena i odabranih metala, koje su primenjivane prilikom određivanja adsorpcione kinetike

Metal	pH=3			pH=4,5			pH=6			pH=11		
	m (MWCNT- NH <sub>2</sub> ) (g)	V (L)	C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	m (MWCNT- NH <sub>2</sub> ) (g)	V (L)	C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	m (MWCNT- NH <sub>2</sub> ) (g)	V (L)	C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	m (MWCNT- NH <sub>2</sub> ) (g)	V (L)	C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )
<b>As</b>	0,0035	0,03	0,267	0,0035	0,03	0,400	0,0030	0,03	0,220	0,0035	0,03	0,267
<b>Cu</b>	0,0040	0,1	0,100	0,0025	0,04	0,920	0,0020	0,04	0,300	*	*	*
<b>Pb</b>	0,0015	0,04	0,200	0,0015	0,04	0,870	0,0015	0,04	0,200	0,0015	0,10	0,300
<b>Cd</b>	0,0035	0,02	0,450	0,0035	0,02	0,430	0,0040	0,25	0,210	*	*	*
<b>Cr</b>	0,0045	0,02	0,253	0,0045	0,02	0,440	0,0045	0,02	0,170	0,0045	0,02	0,450

\*Vrednosti ovih parametara su izostavljene, obzirom da uzrok uklanjanja arsena i odabranih metala nije bio isključivo vezan za adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub>, već su za taj proces odgovorne i neke druge pojave, o kojima će biti više reči u poglavlju 4.

### **3.6 ADSORPCIONE IZOTERME NA MWCNT-NH<sub>2</sub>**

Postupak određivanja adsorpcionih izotermi za ispitivane metale je identičan postupku određivanja kinetike adsorpcionog procesa teških metala na MWCNT-NH<sub>2</sub>. Odnosno, nakon utvrđivanja vremena koje je potrebno da sistem uspostavi stanje adsorpcione ravnoteže, određene su adsorpcione izoterme pri različitim početnim koncentracijama metala, čiji opseg je varirao u širokim granicama kako je prikazano u tabeli 3.2. Za svaku adsorpcionu izotermu, u zavisnosti od širine primenjenog koncentracionog opsega, postavljen je i odgovarajući broj kontrolnih uzoraka, koji su tretirani na identičan način kao i probe osim što u njih nije dodat adsorbent, kako bi se utvrdilo da li ima gubitaka usled nekih drugih procesa izuzev adsorpcije.

**Tabela 3.2** Opseg početnih koncentracija arsena i metala, primenjenih prilikom određivanja adsorpcionih izoterma

Metal	pH=3		pH=4,5		pH=6		pH=11	
	Opseg C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Kontrola C (mgL <sup>-1</sup> )	Opseg C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Kontrola C (mgL <sup>-1</sup> )	Opseg C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Kontrola C (mgL <sup>-1</sup> )	Opseg C <sub>0</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Kontrola C (mgL <sup>-1</sup> )
As	0,05-3	0,05; 0,8; 3	0,05-3	0,05; 0,8; 3	0,6-3	0,6; 1; 3	0,050-3	0,050; 0,8; 3
Cu	0,05-3	0,05; 0,8; 3; 10	0,05-3	0,05; 0,8; 3	0,3-2	0,3; 0,8, 2	*	*
Pb	0,20-10	0,05; 0,8; 3	0,05-3	0,05; 0,8; 3	0,2-3	0,2; 0,8; 3	0,2-5	0,200; 1; 5
Cd	0,05-10	0,2; 1; 5; 10	0,05-3	0,05; 0,8; 3	0,048-2	0,048; 0,6; 2	*	*
Cr	0,05-3	0,05; 0,8; 3	0,05-3	0,05; 0,8; 3	0,05-1,5	0,050; 0,6; 1,5; 3	0,030-2,5	0,03; 0,4; 0,9; 2,5

*\*Vrednosti ovih parametara su izostavljene, obzirom da uzrok uklanjanja arsena i odabranih metala nije bio isključivo vezan za adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub>, već su za taj proces odgovorne i neke druge pojave, o kojima će biti više reči u poglavlju 4*

Količina adsorbata vezanog za adsorbent,  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), izračunata je prema jednačini:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (3.1)$$

gde su:  $m$ - masa adsorbenta (g),  $V$ -zapremina rastvora (L),  $C_0$ -polazna koncentracija adsorbata ( $\text{mg L}^{-1}$ ) i  $C_e$  rezidualna koncentracija adsorbata ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Stepen uklanjanja adsorbata iz rastvora, definisan je sledećom jednačinom:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (3.2)$$

Tokom ispitivanja adsorpcije, svi ekperimenti su urađeni u dva ponavljanja, a rezultati su prikazani kao srednje vrednosti.

### ***3.7 ISPITIVANJE UTICAJA pH VREDNOSTI RASTVORA NA ADSORPCIJU ARSENA I ODABRANIH METALA***

Uticaj pH na adsorpciju As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> ispitan je na sledećim pH vrednostima: 3; 4,5; 6 i 11. Svi eksperimenti su izvođeni uz uslove i principe rada koji su već definisani pri ispitivanju kinetike i izotermi. U zavisnosti od vrste metala, masa adsorbenta je iznosila od 1,5 do 4,5 mg, a zapremine rastvora su se kretale u opsegu od 30 do 250 ml. pH vrednosti osnovnog rastvora su podešavane na pH-metru dodavanjem 70% HNO<sub>3</sub> ili 1 M NaOH. Polazne koncentracije metala su bile u opsegu od 0,100 do 0,450 mg L<sup>-1</sup>. Pripremljene suspenzije su potom postavljene na ultrazvučno kupatilo 30 min, nakon čega su podvrgnute kontinualnom mešanju tokom 2 min, 10 min, 30 min, 45 min, 1 h, 4 h, 24 h, 48 h i 72 h za potrebe kinetičkih studija. U slučaju adsorpcionih izotermi, polazne koncentracije jona su iznosile od 0,0030 do 3 mg L<sup>-1</sup>, a vreme mešanja 48 h. Nakon završenog uravnotežavanja, isti su ostavljeni da stoje tokom 24 h kako bi se omogućilo potpuno taloženje MWCNT-NH<sub>2</sub>. Bistri supernatant je filtriran kroz membranski filter poroznosti 0,22 μm. Rezidualne koncentracije su određene metodom AAS.



### 3.8 ISPITIVANJE UTICAJA ANJONA NA ADSORPCIJU

Uticaj rastvora hlorida ( $\text{Cl}^-$ ), sulfata ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) i fosfata ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) na adsorpciju As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> ispitan je na pH 4,5. Vodeni rastvori anjona koncentracije 0,01 M dobijeni su rastvaranjem sledećih soli u dejonizovanoj vodi: CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub> i KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Svi eksperimenti izvođeni su uz uslove i principe rada koji su već definisani pri ispitivanju kinetike i izotermi. Ukratko, masa adsorbenta se kretala u opsegu od 1,5-4,5 mg u zavisnosti od vrste metala, a zapremine rastvora su bile između 20-40 ml, dok su se polazne koncentracije metala i arsena kretale od 0,400-0,920 mg L<sup>-1</sup>. pH vrednosti rastvora su podešene dodatkom 70% HNO<sub>3</sub> nakon čega su postavljeni na ultrazvučno kupatilo u trajanju od 30 min. Dobijene suspenzije su podvrgnute kontinualnom mešanju od 2 min pa do 72 h za potrebe kinetičkih studija, dok su za potrebe dobijanja adsorpcionih izotermi polazne koncentracije iznosile od 0,050-3 mg L<sup>-1</sup>, a vreme mešanja je bilo 48 h. Nakon završenog uravnotežavanja, isti su ostavljeni da stoje tokom 24 h kako bi se omogućilo potpuno taloženje MWCNT-NH<sub>2</sub>. Bistri supernatant je filtriran kroz membranski filter poroznosti 0,22 μm. Rezidualne koncentracije su određene metodom AAS.

### 3.9 AAS ANALIZA UZORAKA ARSENA I ODABRANIH METALA

Analiza As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) vršena je plamenom i grafitnom tehnikom, prema metodi EPA 7000b i EPA 7010 na AAS (PerkinElmer Analyst 700). Granice detekcije metode (MDL), kao i praktične granice određivanja (PQL), za arsen i ispitivane metale su prikazane u tabeli 3.3.

**Tabela 3.3** MDL i PQL vrednosti metoda za određivanje arsena i metala

Metal	Plamena AAS (metoda EPA 7000b)		Grafitna AAS (metoda EPA 7010)	
	mg L <sup>-1</sup>		μg L <sup>-1</sup>	
	MDL	PQL	MDL	PQL
As	/	/	1,37	2,64
Cu	0,021	0,043	0,44	0,89
Pb	0,25	0,51	2,92	5,9
Cd	0,014	0,029	0,15	0,3
Cr	0,022	0,045	0,44	0,9

### 3.10 ANALIZA PODATAKA

Za potrebe kinetičkih ispitivanja korišćeni su modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-ev model i model unutarčestične difuzije (jednačine 2.3, 2.5, 2.8 i 2.9). Na osnovu rezidualnih koncentracija arsena i odabranih metala, preračunate su veličine  $q_t$ ,  $t/q_t$ ,  $\ln t$ ,  $\ln (q_e - q_t)$  koje su korišćene za konstruisanje odgovarajućih grafika. Eksperimentalni rezultati su obrađeni upotrebom softvera Origin Pro 8.0. Na osnovu parametara fitovanja dobijene vrednosti nagiba krive i odsečka na ordinati, korišćene su za izračunavanje odgovarajućih konstanti pomenutih modela. Za modelovanje podataka adsorpcije korišćeni su Langmuir-ov i Freundlich-ov model (jednačine 2.10 i 2.13, redom). Vrednosti parametara  $K_L$  i  $q_m$ , kod Langmuir-ovog, odnosno  $K_F$  i  $n$  kod Freundlich-ovog modela, dobijeni su direktnim nelinearnim fitovanjem adsorpcionih podataka upotrebom softvera Origin Pro 8.0.  $K_d$  vrednosti za odabrane ravnotežne koncentracije ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  i  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ) izračunate su korišćenjem parametara Freundlich-ovog modela i jednačine 2.16.

## ***4 REZULTATI I DISKUSIJA***

U poglavlju 4.1 biće detaljno prikazana karakterizacija nanomaterijala koja je podrazumevala određivanje tačke nultog naelektrisanja, specifične površine i zapremine pora, kao i identifikaciju funkcionalnih grupa na površini MWCNT. Nakon toga, u poglavlju 4.2 biće prikazani i detaljno analizirani rezultati adsorpcione kinetike koji obuhvataju utvrđivanje vremena neophodnog za uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže, kao i rezultati modelovanja brzine adsorpcije jona arsena i odabranih metala na MWCNT-NH<sub>2</sub>. Detaljan prikaz parametara adsorpcije za arsen i odabrane metale u ravnotežnim uslovima biće dat u poglavlju 4.3 uz odabrane modele za opisivanje adsorpcije u širokom opsegu koncentracija, kao i prikaz veze između parametara adsorpcije i fizičko-hemijskih osobina metala. Dodatno, biće predložen i sam mehanizam adsorpcije. Uticaj pH vrednosti rastvora i uticaj odabranih anjona na efikasnost uklanjanja arsena i metala, biće obrađeni u poglavljima 4.4, odnosno 4.5, redom.

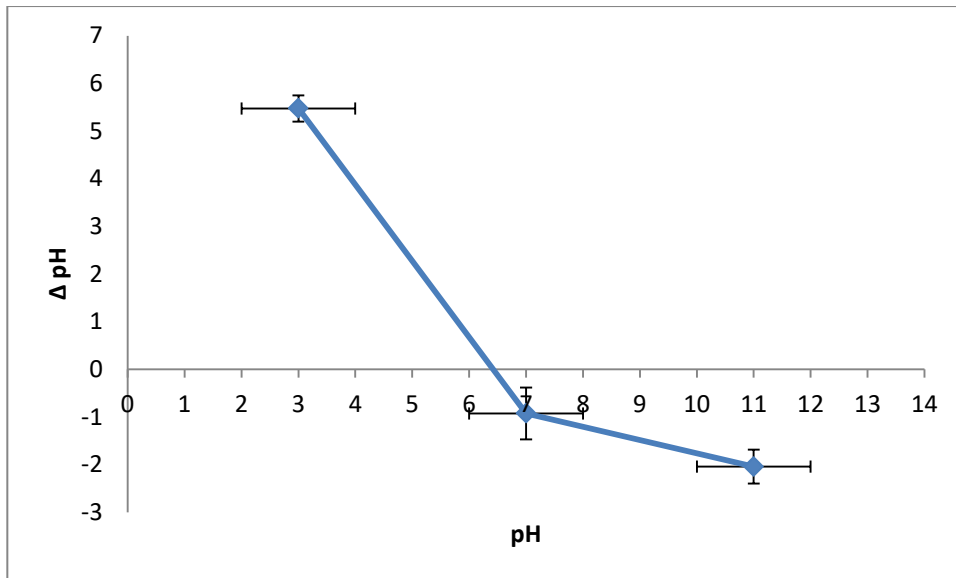
### ***4.1 KARAKTERIZACIJA NANOMATERIJALA***

#### **4.1.1 pH vrednost tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{tnn}}$ )**

Tačka nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{tnn}}$ ) predstavlja onu pH vrednost suspenzije MWCNT-NH<sub>2</sub> na kojoj je površina čvrste faze nenaelektrisana. Kod proučavanja fenomena adsorpcije ova veličina je od posebnog značaja u predviđanju privlačnih, odnosno, odbojnih efekata površine prema određenim jonskim vrstama prisutnim u rastvoru na datoj pH vrednosti. Efikasnost adsorpcije katjona na mnogim pH zavisnim adsorbentima uslovljena je između ostalog i veličinom  $\text{pH}_{\text{tnn}}$ .

Rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja za ispitivani adsorbent prikazani su na slici 4.1. Vrednost pH vodene suspenzije adsorbenta na kojoj je suma pozitivnih naelektrisanja uravnotežena sa sumom negativnih naelektrisanja na površini adsorbenta, odnosno na kojoj je  $\Delta\text{pH}=0$ , predstavlja tačku nultog naelektrisanja. Sa slike 4.1 jasno se može očitati da je tačka nultog naelektrisanja za MWCNT-NH<sub>2</sub> iznosila 6,4. To znači da će na svim pH vrednostima vodenog rastvora nižim od 6,4, površina adsorbenta biti pozitivno naelektrisana, dok će na pH vrednostima iznad 6,4 naelektrisanje površine biti negativno. Na osnovu dobijenog rezultata trebalo bi očekivati da sa porastom pH vrednosti rastvora raste adsorpcioni kapacitet MWCNT-NH<sub>2</sub> za proučavane dvovalentne metale jer se naelektrisanje površine pomera od pozitivnog ka negativnom, dok se arsen(III) i hrom(VI) javljaju u obliku molekulskih i anjonskih vrsta u ispitivanom opsegu pH vrednosti, pa se očekuje veći afinitet u oblasti oko i nižim od  $\text{pH}_{\text{ttn}}$  za arsen, odnosno pri pH vrednostima nižim od  $\text{pH}_{\text{ttn}}$  za hrom.

Vrednost tačke nultog naelektrisanja dobijena za ispitivani MWCNT-NH<sub>2</sub> u ovom radu nešto je viša u odnosu na literaturne podatke prikazane za različite vrste aminofunkcionalizovanih MWCNT, gde je  $\text{pH}_{\text{ttn}}$  za etilendiamin MWCNT, dietilentriamin MWCNT i trietilentetraamin MWCNT redom iznosila 5,91, 5,64 i 5,52 (*Vuković et al., 2011*). Tačka nultog naelektrisanja nefunkcionalizovanih (“izvornih”) CNT obično se kreće u opsegu pH vrednosti između 4 i 7, a uvođenjem kiselih funkcionalnih grupa (obično kiseoničnih)  $\text{pH}_{\text{ttn}}$  CNT se smanjuje u odnosu na  $\text{pH}_{\text{ttn}}$  netretiranih. Nasuprot tome, uvođenjem amino grupa dolazi do povećanja  $\text{pH}_{\text{ttn}}$  CNT (*Atieh et al., 2010; Stafiej and Pyrzyńska, 2007; Perez-Aguilaret al., 2010, Lu and Liu, 2006; Vuković et al., 2011*). Rezultati dobijeni u ovom radu su u opsegu rezultata koji se mogu naći u literaturi.



**Slika 4.1** Grafički prikaz određivanja tačke nultog naelektrisanja za MWCNT-NH<sub>2</sub>

#### 4.1.2 Specifična površina i zapremina pora

Dalja karakterizacija MWCNT-NH<sub>2</sub> uključivala je određivanje specifične površine, kao i zapremine pora. Vrednosti navedenih parametara date su u tabeli 4.1.

**Tabela 4.1** Specifična površina i karakteristike pora

Specifična površina- BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Srednji prečnik pora- BET (nm)	Mikropore t-test (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Ukupna zapremina pora – BJH (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
181,9	14,64	0	1,310

Specifična površina ispitivanog adsorbenta iznosila je oko 180 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Tipične vrednosti BET specifičnih površina za MWCNT se kreću u opsegu od oko 60 – 160 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> za izvorne i neke funkcionalizovane MWCNT (Kosa et al., 2012; Wang et al., 2007a; Li et al., 2005; Kragulj et al., 2013), pa i do nekoliko stotina m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> za oksidovane MWCNT (Kosa et al., 2012; Kragulj et al., 2013; Wang et al., 2007a; Lu and Liu, 2006; Lu and Chiu, 2006). U poređenju sa drugim ugljeničnim materijalima, kao što je najčešće korišćeni komercijalni adsorbent aktivni ugalj, BET specifična površina ugljeničnih nanomaterijala je značajno niža od tipičnih vrednosti

za specifičnu površinu aktivnih ugljeva koje se kreću u opsegu od oko 900 pa do 2522 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Goyal et al., 2001; Aggarwal et al., 1999; Hu et al., 2003).

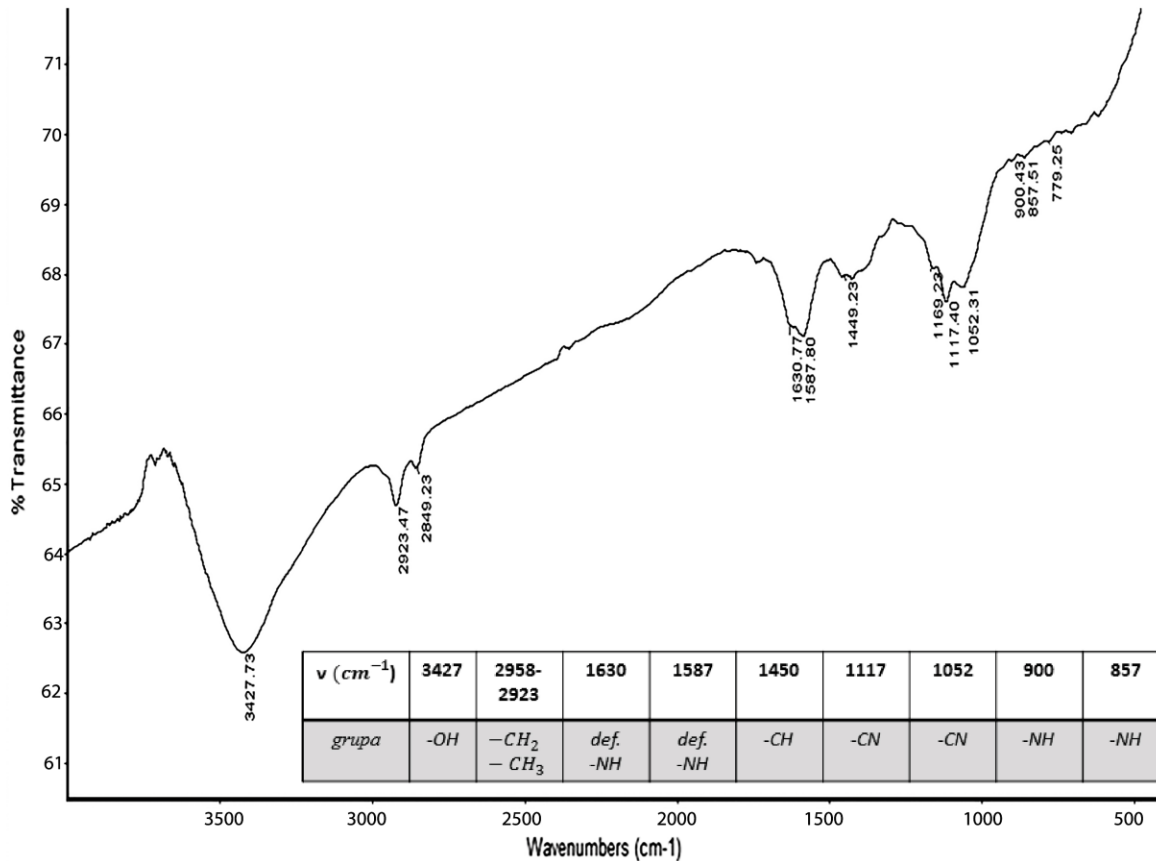
Prema veličini srednjeg prečnika pora (14,64 nm), ispitivane MWCNT-NH<sub>2</sub> se mogu klasifikovati kao mezoporozan adsorbent u skladu sa klasifikacijom IUPAC-a (eng. International Union of Pure and Applied Chemistry). Dobijena vrednost se ne razlikuje u odnosu na vrednosti objavljene u ranijim radovima koje se za CNT, MWCNT i oksidovane MWCNT kreću u opsegu od 3,4-18 nm (Lu and Liu, 2006; Lu and Chiu, 2006; Li et al., 2006b, Kragulj et al, 2013; Wang et al., 2007c; Jung et al., 2013; Gao et al., 2009). Ukupna zapremina pora MWCNT-NH<sub>2</sub> je iznosila 1,31 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, dok je t-test pokazao da ispitivani adsorbent ne sadrži mikropore. Ukupna zapremina pora ispitivanih MWCNT-NH<sub>2</sub> je u opsegu vrednosti za zapreminu pora za CNT, oksidovane CNT i MWCNT (od 0,18 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> do 4,22 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) (Lu and Liu, 2006; Lu and Chiu, 2006; Li et al., 2006b; Gao et al., 2009; Kragulj et al., 2013; Wang et al., 2007c).

Na osnovu svega do sada izloženog može se zaključiti da je ispitivani adsorbent, MWCNT-NH<sub>2</sub>, mezoporozni materijal, sa specifičnom površinom, srednjim prečnikom pora i zapreminom pora karakterističnom za ovu vrstu materijala.

#### 4.1.3 FTIR analiza

U cilju karakterizacije površinskih funkcionalnih grupa MWCNT-NH<sub>2</sub> snimljen je FTIR spektar (slika 4.2).

FTIR spektar MWCNT-NH<sub>2</sub> je pokazao veći broj traka koje potiču od funkcionalnih grupa primarnih amina: trake na 1630 cm<sup>-1</sup> i 1587 cm<sup>-1</sup> mogu poticati od deformacionih N-H vibracija, trake na oko 1117 cm<sup>-1</sup> i 1052 cm<sup>-1</sup> od istežućih C-N vibracija, a trake na 900 cm<sup>-1</sup> i 857 cm<sup>-1</sup> mogu poticati od N-H vibracija. Dodatno, traka na oko 3427 cm<sup>-1</sup> potiče od valencione vibracije -OH grupe, koja može voditi poreklo od prisustva eventualne vlage u uzorku ili KBr-u, čime je prekrivena traka koja bi poticala od N-H istežuće vibracije koja bi trebalo da se nalazi na istom položaju. Trake na oko 2923-2958 cm<sup>-1</sup> potiču od valentnih vibracija -CH<sub>2</sub> i -CH<sub>3</sub> grupe, dok traka na oko ~ 1450 cm<sup>-1</sup> potiče od deformacione oscilacije C-H veze koja ukazuje na prisustvo -CH<sub>3</sub> grupe.

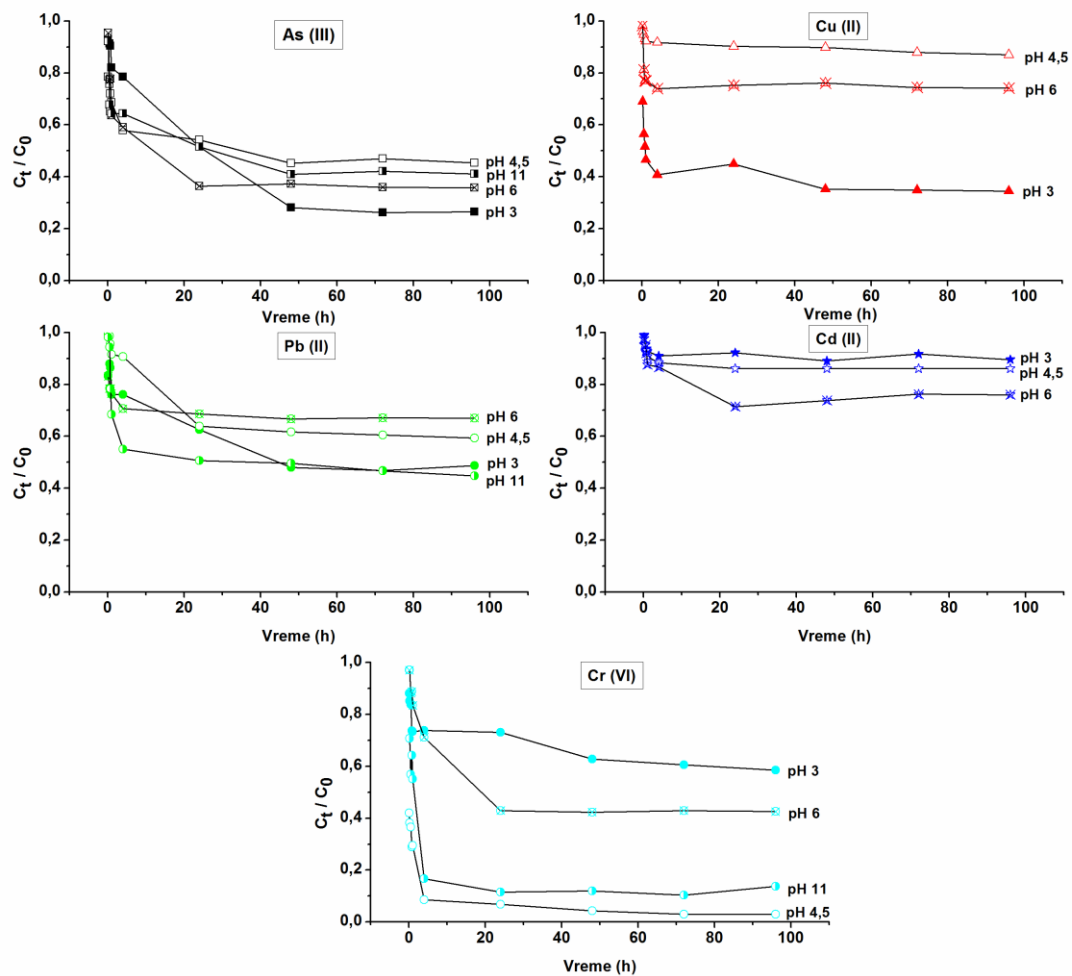
Slika 4.2 FTIR spektar MWCNT-NH<sub>2</sub>

## 4.2 ADSORPCIONA KINETIKA

### 4.2.1 Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje arsena i odabranih metala

Cilj istraživanja kinetike adsorpcionog procesa arsena i izabranih metala bio je utvrđivanje vremena potrebnog za uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže i utvrđivanje mehanizma adsorpcije. Eksperimenti su izvedeni na četiri pH vrednosti, tj. pri pH 3, pH 4,5, pH 6 i pH 11. Brzina adsorpcije je praćena tokom 96 h, a dobijeni rezultati su prikazani kao promena koncentracije adsorbata u datom vremenu  $t$  u odnosu na njegovu početnu koncentraciju ( $C_t/C_0$ ) tokom vremena,  $t$ .

Kako bi se procenio uticaj pH na brzinu procesa adsorpcije za svaki pojedinačni adsorbat, na slici 4.3 prikazane su promene  $C_t/C_0$  tokom vremena za arsen(III) i ispitivane jone metala na svim ispitivanim pH vrednostima.



**Slika 4.3** Brzina uklanjanja metalnih jona i arsena na različitim pH vrednostima

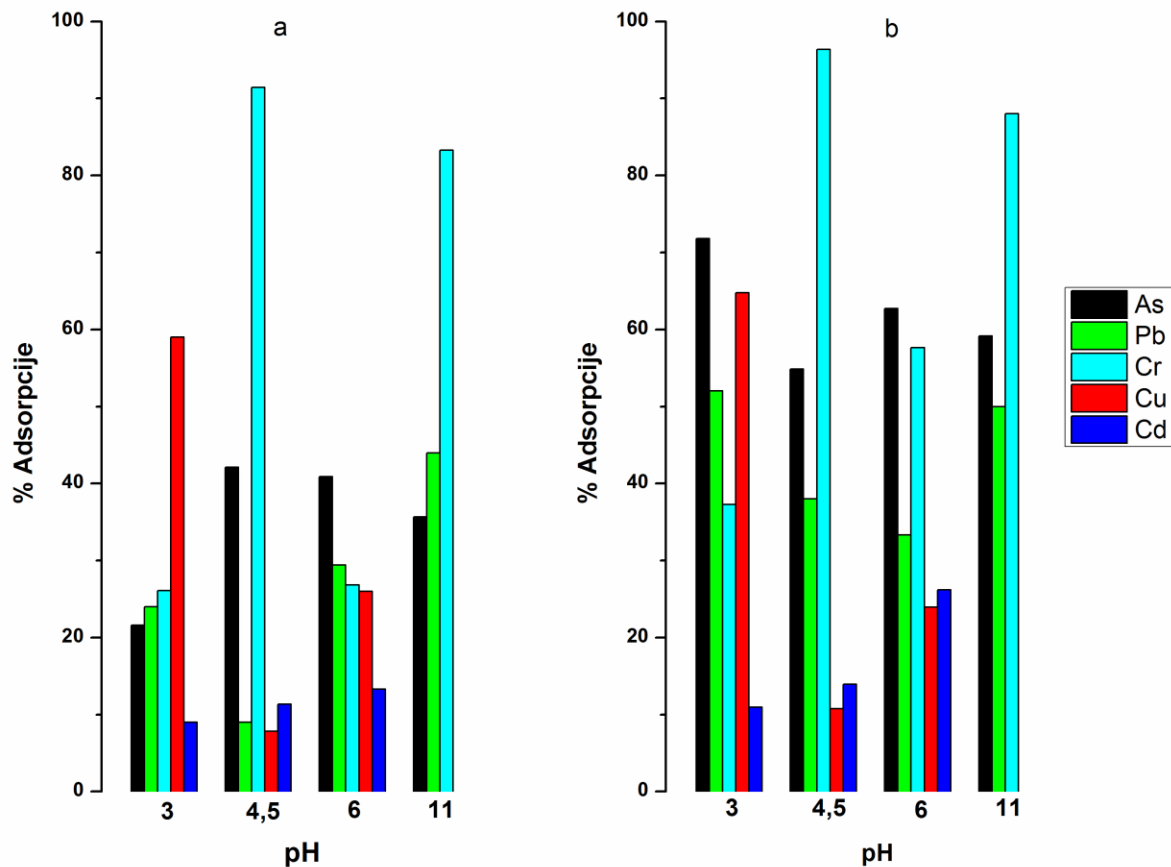
Prikazani podaci pokazuju da pH vrednost, u ispitivanom opsegu, ima najveći uticaj na adsorpciju bakra i hroma, a najmanji na uklanjanje kadmijuma. Sa slike 4.3 jasno se može zaključiti da je za arsen i metalne jone na svim ispitivanim pH vrednostima period od 48 h dovoljan za uspostavljanje adsorpcione ravnoteže, te je ovo vreme od 48 h korišćeno u svim eksperimentima koji su izvedeni u ravnotežnim uslovima. Na osnovu podataka prikazanih na slici 4.3 mogu se izvesti sledeća zapažanja:



- Za As(III), najveće smanjenje početne koncentracije posle 48 h, zabeleženo je na pH 3, a najmanje na pH 4,5.
- Najveće ukupno smanjenje početne koncentracije Cu(II) zabeleženo je na pH 3, a najmanje na pH 4,5.
- Najveće smanjenje početne koncentracije Pb(II) zabeleženo je na pH 11 i pH 3, dok je najmanje smanjenje zabeleženo na pH 6.
- Za Cd(II), najveće smanjenje početne koncentracije se ostvaruje nakon početna 4 h kontakta između adsorbenta i adsorbata na svim ispitivanim pH vrednostima, s tim što je najveće smanjenje nakon 48 h zabeleženo na pH 6, a najmanje na pH 3.
- Kod Cr(VI) najveće smanjenje početne koncentracije zabeleženo je na pH 4,5, a najmanje na pH 3.

Uticao pH na adsorpciju arsena i ispitivanih metalnih jona biće detaljnije objašnjen u poglavlju 4.4 gde će biti razmotren uticaj pH kako na karakteristike površine adsorbenta, tako i na pojavni oblik arsena i metalnih jona, i biti predložen mehanizam adsorpcije.

Zajedničko za sve adsorbate i na svim pH vrednostima, osim za arsen na pH 3, olovo na pH 3 i pH 4,5 i hrom na pH 6, jeste relativno brzi inicijalni period uklanjanja koji se završava za svega nekoliko sati (oko 4 h), nakon čega sledi relativno dugi period uravnotežavanja koji vodi uspostavljanju adsorpcione ravnoteže. Kako bi se stekao uvid u brzinu procesa adsorpcije tokom inicijalnog perioda (prva 4 h), na slici 4.4 prikazana je efikasnost uklanjanja adsorbata nakon 4 h i nakon 48 h kada je ravnoteža već uspostavljena, za sve adsorbate na svim ispitivanim pH vrednostima.



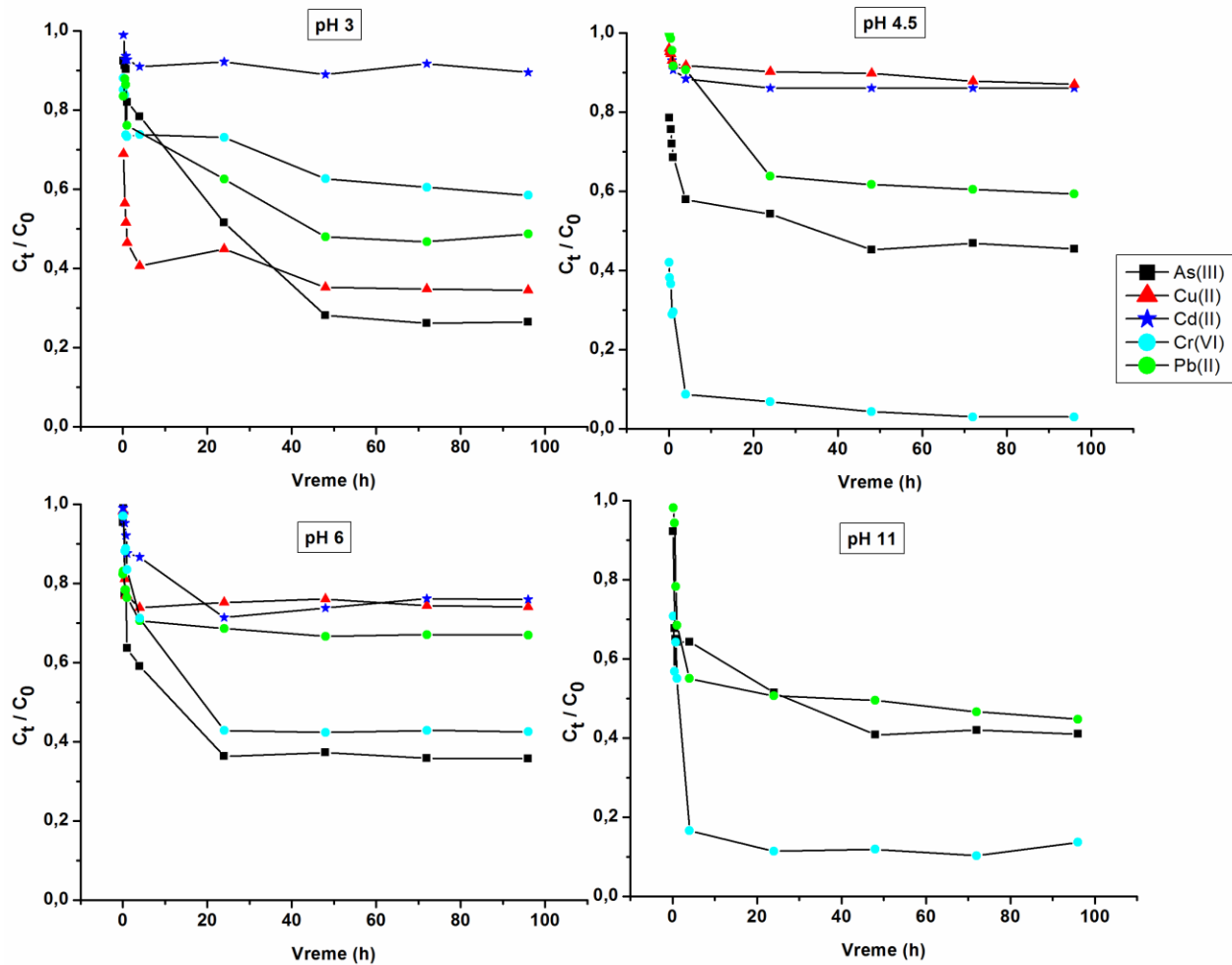
**Slika 4.4** Efikasnost uklanjanja arsena i jona teških metala na različitim pH vrednostima nakon 4 h (a) i 48 h (b)

Na osnovu podataka prikazanih na slici 4.4, zapaža se sledeće:

- Stepenn uklanjanja As(III) u prvih četiri sata kontakta na svim ispitivanim pH vrednostima kretao se u opsegu od oko 20% do oko 40%, dok je nakon 48 h iznosio između 55% i 70%. Tokom inicijalnog perioda na svim pH vrednostima, osim na pH 3, uklonjeno je čak od 60 do 77% od ukupne količine jona arsena koja je uklonjena do kraja procesa. Na pH 3 taj udeo je iznosio oko 30%.
- Nakon 48 h stepen adsorpcije Cu(II) je iznosio od 12% na pH 4,5 do oko 65% na pH 3, od čega je u inicijalnom periodu uklonjeno od oko 65-90% jona bakra. Proces se na pH vrednosti 6 praktično završio u toku inicijalnog perioda tokom kojeg je uklonjeno oko 25% jona bakra koliko je otprilike iznosila i efikasnost procesa nakon uspostavljanja ravnoteže pri ispitivanim uslovima.

- Najveći stepen adsorpcije Pb(II) postignut je na pH 3 i pH 11 nakon 48 h i u oba slučaja iznosio je oko 50%, od čega je u inicijalnom periodu u baznoj sredini uklonjeno skoro duplo više jona Pb(II) (oko 88%) u odnosu na izrazito kiselu sredinu (oko 45%) od ukupne količine koja se adsorbovala. Sličan stepen adsorpcije nakon 48 h zabeležen je na pH 4,5 i pH 6 (38% i 33%, redom), s tom razlikom što je količina uklonjenih jona olova u inicijalnom periodu na pH 4,5 bila skoro četiri puta veća nego na pH 3.
- Kod Cd(II) stepen adsorpcije je generalno bio nizak na svim ispitivanim pH vrednostima i kretao se od 9 do 13% u inicijalnom periodu, odnosno od 11 do 26%, nakon 48 h kontakta. Nakon prva 4 h na pH 3 i pH 4,5 uklonjeno je oko 83% jona bakra iz rastvora, a na pH 6 oko 50% od ukupne količine jona koja se adsorbovala.
- Najveći stepen uklanjanja Cr(VI) postiže se u prva četiri sata kontakta na svim ispitivanim pH vrednostima, s izuzetkom na pH 6 gde je u toku prva četiri sata stepen adsorpcije iznosio oko 25%, odnosno oko 60% nakon 48 h, pri čemu je u inicijalnom periodu uklonjeno oko 45% jona Cr(VI) od ukupne uklonjene količine. Najveći stepen uklanjanja za jone Cr(VI) postignut je na pH 4,5, proces adsorpcije se praktično i završio u toku inicijalnog perioda tokom kojeg je uklonjeno oko 95% jona hroma koliko je otprilike iznosila i efikasnost procesa nakon uspostavljanja ravnoteže pri ispitivanim uslovima (96%).

Kako bi se procenilo na kojoj pH vrednosti bi bilo najpogodnije voditi proces ako bi trebalo ukloniti arsen i metale u smeši, na slici 4.5 prikazana je promena  $C_t/C_0$  tokom vremena za arsen(III) i ispitivane jone metala na pojedinačnim pH vrednostima.



Slika 4.5 Brzina uklanjanja različitih adsorbata pri istoj pH vrednosti

Na osnovu podataka na slici 4.5 može se uočiti da se efikasnost procesa menjala sa promenom pH vrednosti rastvora i da je rasla u sledećem nizu:

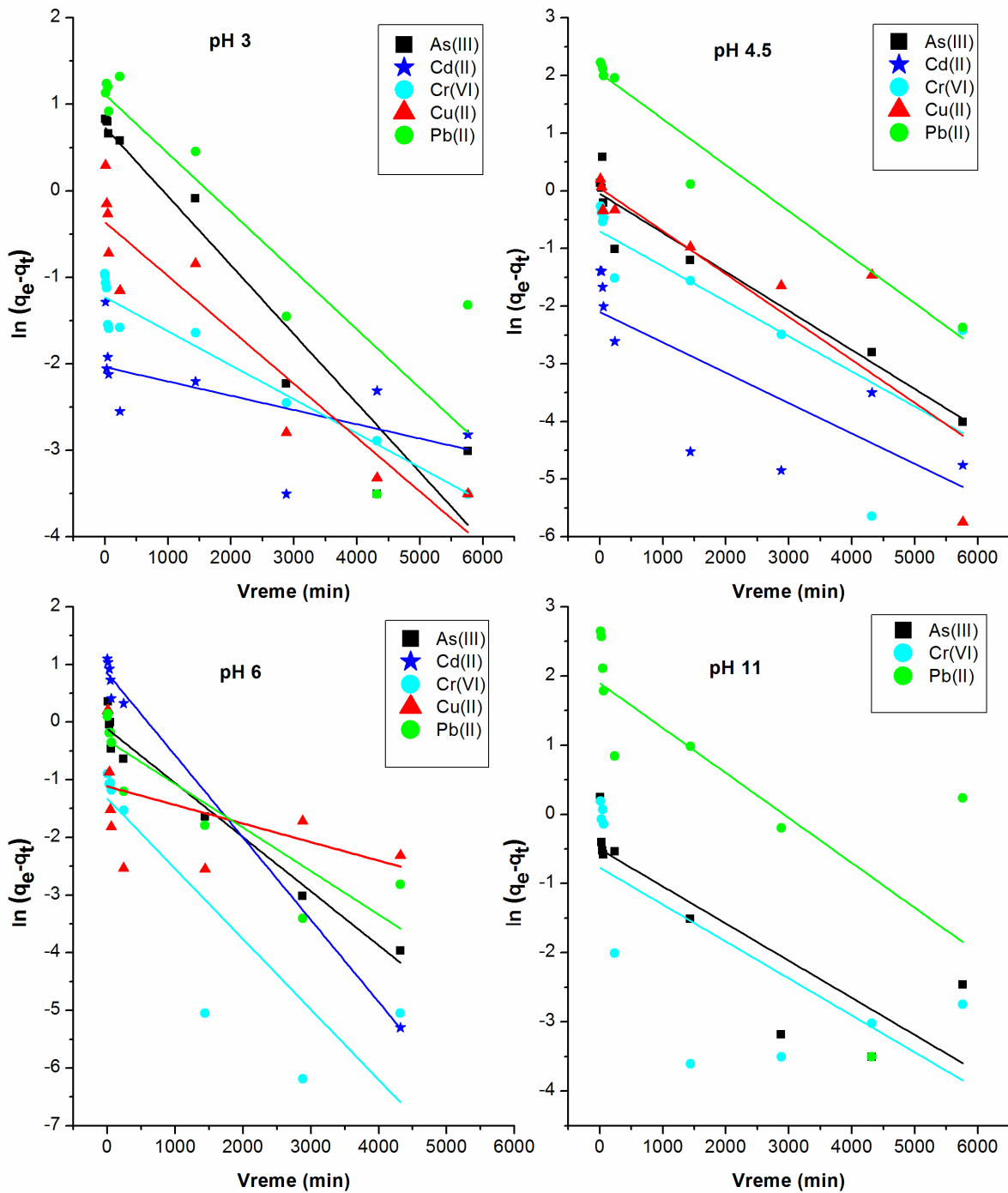
- Cd(II) < Cr(VI) < Pb(II) < Cu(II) < As(III) na pH 3 (stepen adsorpcije od 11-72%)
- Cu(II) < Cd(II) < Pb(II) < As(III) < Cr(VI) na pH 4,5 (stepen adsorpcije od 12-96%)
- Cu(II) < Cd(II) < Pb(II) < Cr(VI) < As(III) na pH 6 (stepen adsorpcije od 25-63%)
- Pb(II) < As(III) < Cr(VI) na pH 11 (stepen adsorpcije od 50-90%)

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ne postoji jedna pH vrednost koja obezbeđuje optimalno uklanjanje svih ispitivanih metala i arsena. Ako se posmatraju efikasnosti

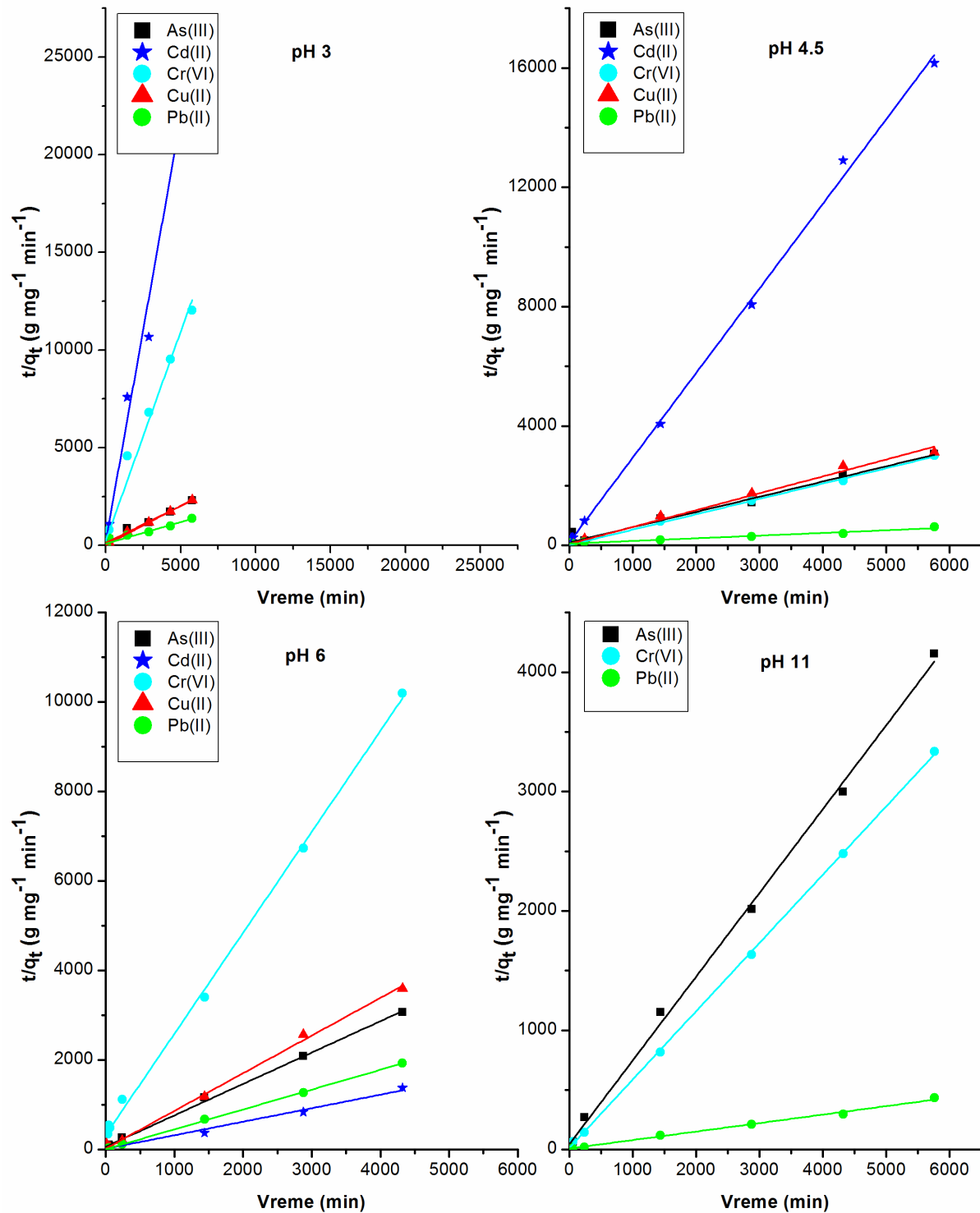
adsorpcije na pojedinačnim pH vrednostima, najbolji stepen uklanjanja postiže se za jone As(III) i Cr(VI), a najmanji za jone Cd(II), što se može dovesti u vezu sa specijacijom arsena i jona metala, kao i njihovim afinitetom ka građenju kompleksa sa azotom iz amino grupe prisutne na površini ispitivanih MWCNT, o čemu će više biti reči u poglavlju 4.4 koje govori o uticaju pH vrednosti na adsorpciju pomenutih vrsta.

#### **4.2.2 Modelovanje brzine sorpcije jona arsena i ispitivanih metala na MWCNT-NH<sub>2</sub>**

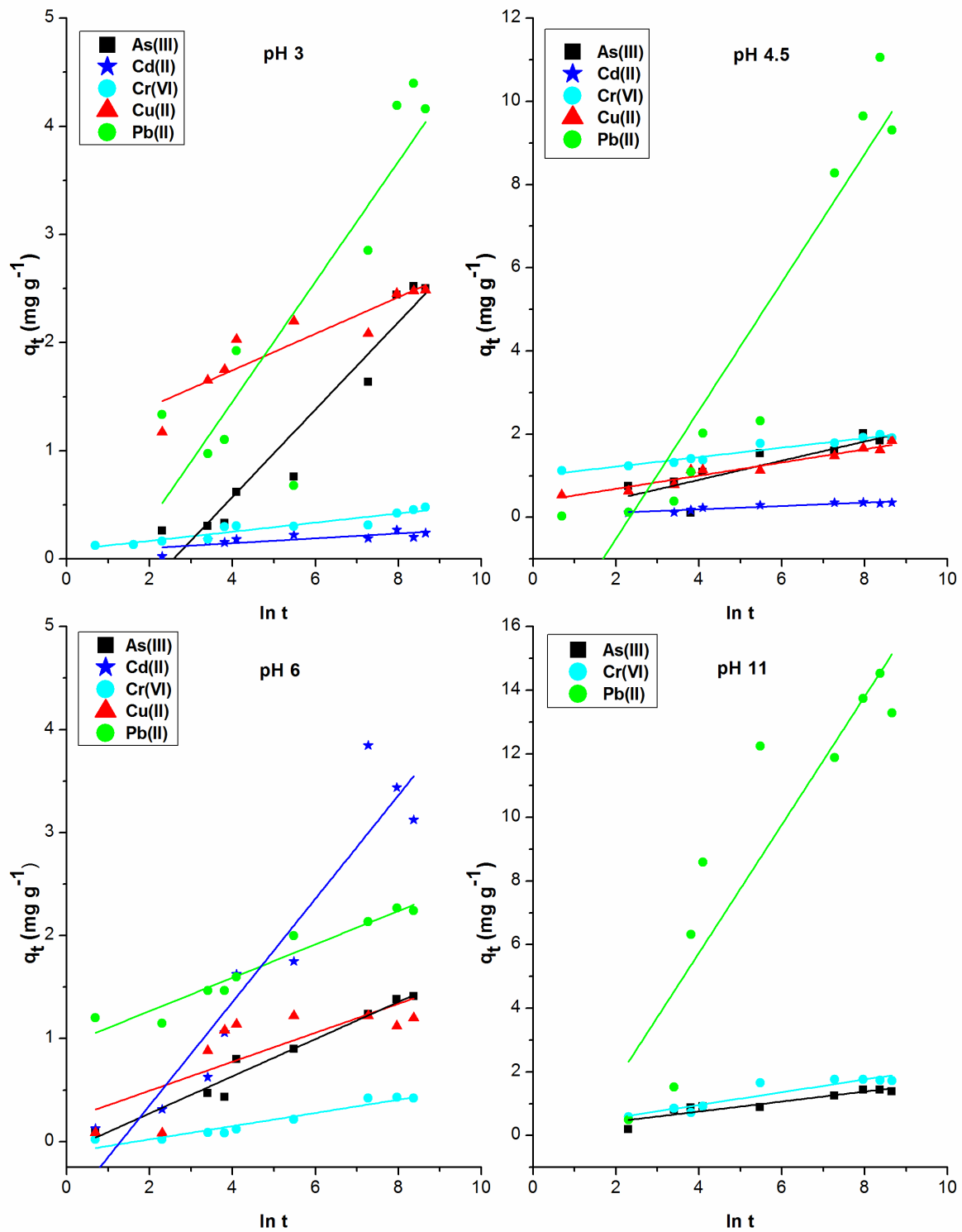
Adsorpcija u sistemu tečno-čvrsto može da se odvija putem nekoliko nezavisnih procesa, kao što su spoljašnja difuzija, unutarčestična difuzija, hemijske interakcije i druge, koji se mogu dešavati istovremeno. Da bi se utvrdio mehanizam adsorpcionog procesa, kao i faze koje određuju ukupnu brzinu procesa, podaci dobijeni ispitivanjem brzine adsorpcionog procesa su modelovani primenom kinetičkih modela (Lagergren-ov model pseudo I reda, Ho & McKay-ev model pseudo II reda i Elovich-ev model), i Weber-Morris-ovog difuziono-adsorpcionog modela (slike 4.6 - 4.12). Potom su parametri modela izračunati na osnovu vrednosti odsečka i nagiba dobijenih pravih. Parametri modela i koeficijenti determinacije dati su u tabelama 4.2 i 4.3.



Slika 4.6 Lagergren-ov model pseudo I reda za arsen i odabrane metale na različitim pH vrednostima



Slika 4.7 Ho & McKay-ev model pseudo II reda za arsen i odabrane metale na različitim pH vrednostima



**Slika 4.8** Elovich-ev model za arsen i odabrane metale na različitim pH vrednostima



**Tabela 4.2** Parametri pseudo I reda, pseudo II reda, Elovich-evog modela i koeficijenti determinacije za arsen i odabrane metale na različitim pH vrednostima

Metal	pH	Pseudo I red		Pseudo II red			Elovich		
		R <sup>2</sup>	$k_1 \cdot 10^{-4}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_2 \cdot 10^{-3}$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg <sup>-1</sup> g)
As		0,9154	8	0,985	1,21	0,0075	0,928	0,031	2,48
Cu		0,8713	6	0,998	7,72	0,0485	0,822	94,86	5,92
Pb	3	0,7193	7	0,986	1,32	0,0255	0,896	1,397	1,83
Cd		0,2440	2	0,979	48,9	0,0044	0,541	0,265	44,5
Cr		0,9384	4	0,987	15,6	0,0041	0,897	0,301	23,6
As		0,9208	7	0,983	2,81	0,0101	0,718	0,248	4,34
Cu		0,8516	6	0,999	1,23	0,0033	0,944	1,653	6,32
Pb	4,5	0,9775	1	0,987	2,41	0,2352	0,886	0,149	0,65
Cd		0,5594	5	0,998	71,3	0,0092	0,889	0,109	24,9
Cr		0,7170	8	0,999	2,55	0,0092	0,949	688,9	0,77
As		0,9587	9	0,998	7,73	0,0157	0,959	0,112	5,55
Cu		0,1178	3	0,997	23,2	0,0392	0,571	0,641	7,11
Pb	6	0,1178	3	0,997	23,2	0,0392	0,571	0,641	7,11
Cd		0,9895	1	0,990	5,01	0,0490	0,888	0,137	2,00
Cr		0,9241	4	0,987	15,6	0,0029	0,918	0,301	23,6
As		0,7118	5	0,998	1,00	0,0022	0,849	0,358	6,40
Cu		*	*	*	*	*	*	*	*
Pb	11	0,4871	6	0,994	5,12	0,1050	0,816	0,636	0,50
Cd		*	*	*	*	*	*	*	*
Cr		0,4294	5	0,999	21,5	0,0689	0,857	0,446	5,00

\*Vrednosti ovih parametara su izostavljene, s obzirom da uzrok uklanjanja arsena i odabranih metal nije bio isključivo vezan za adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub>, već su za taj proces odgovorne i neke druge pojave.

Na osnovu dobijenih vrednosti koeficijenta determinacije ( $R^2$ ), koji predstavlja meru slaganja eksperimentalno dobijenih podataka sa matematičkim modelom, može se zaključiti da Ho & McKay-ev model pseudo II reda najbolje opisuje brzinu adsorpcije arsena i ispitivanih metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> na svim odabranim pH vrednostima. Da je ovaj model najprikladniji, dodatno potvrđuje i činjenica da se najbolje slaganje eksperimentalno i teorijski određenih vrednosti  $q_e$  upravo dobija primenom ovog modela (tabela 4.3). Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima drugih autora gde se takođe pokazalo da model pseudo II reda najbolje opisuje brzinu adsorpcije dvovalentnih jona metala (Pb, Cu i Cd) na oksidovanim CNT i MWCNT (*Srivastava, 2013; Tofighy and Mohammadi, 2011; Salam, 2013*), šesterovalentnog hroma na oksidovanim MWCNT (*Hu et al., 2009*) i trovalentnog arsena na Ce-Fe-MWCNT (*Chen et al., 2013*)

**Tabela 4.3** Eksperimentalno određene i teorijski izračunate  $q_e$  vrednosti

Metal	pH	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Model pseudo I reda	Model pseudo II reda
			$q_{e, \text{izračunato}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{e, \text{izračunato}}$ (mg g <sup>-1</sup> )
As	3	2,50	2,72	2,65
Cu		2,51	2,36	2,49
Pb		4,43	3,05	4,52
Cd		0,30	0,68	0,23
Cr		0,51	1,49	0,47
As	4,5	1,90	1,05	1,96
Cu		1,67	2,96	1,66
Pb		9,90	8,66	10,1
Cd		0,36	0,56	0,35
Cr		1,92	1,85	1,91
As	6	1,43	2,67	1,43
Cu		1,30	1,61	1,19
Pb		2,30	2,40	2,25
Cd		3,13	2,33	3,31
Cr		0,43	1,40	0,44
As	11	1,47	2,21	1,42
Pb		14,5	6,67	14,1
Cr		1,79	1,95	1,75

Model pseudo II reda pretpostavlja da se vezivanje čestica adsorbata za površinu čvrstog adsorbenta dešava zahvaljujući građenju odgovarajućih hemijskih veza (*Salam et al., 2014*). U slučaju ispitivanog adsorbenta, hemijske interakcije se mogu ostvariti između -NH<sub>2</sub> grupa na površini MWCNT i odabranih jona teških metala prisutnih u vodenom rastvoru. Azot amino

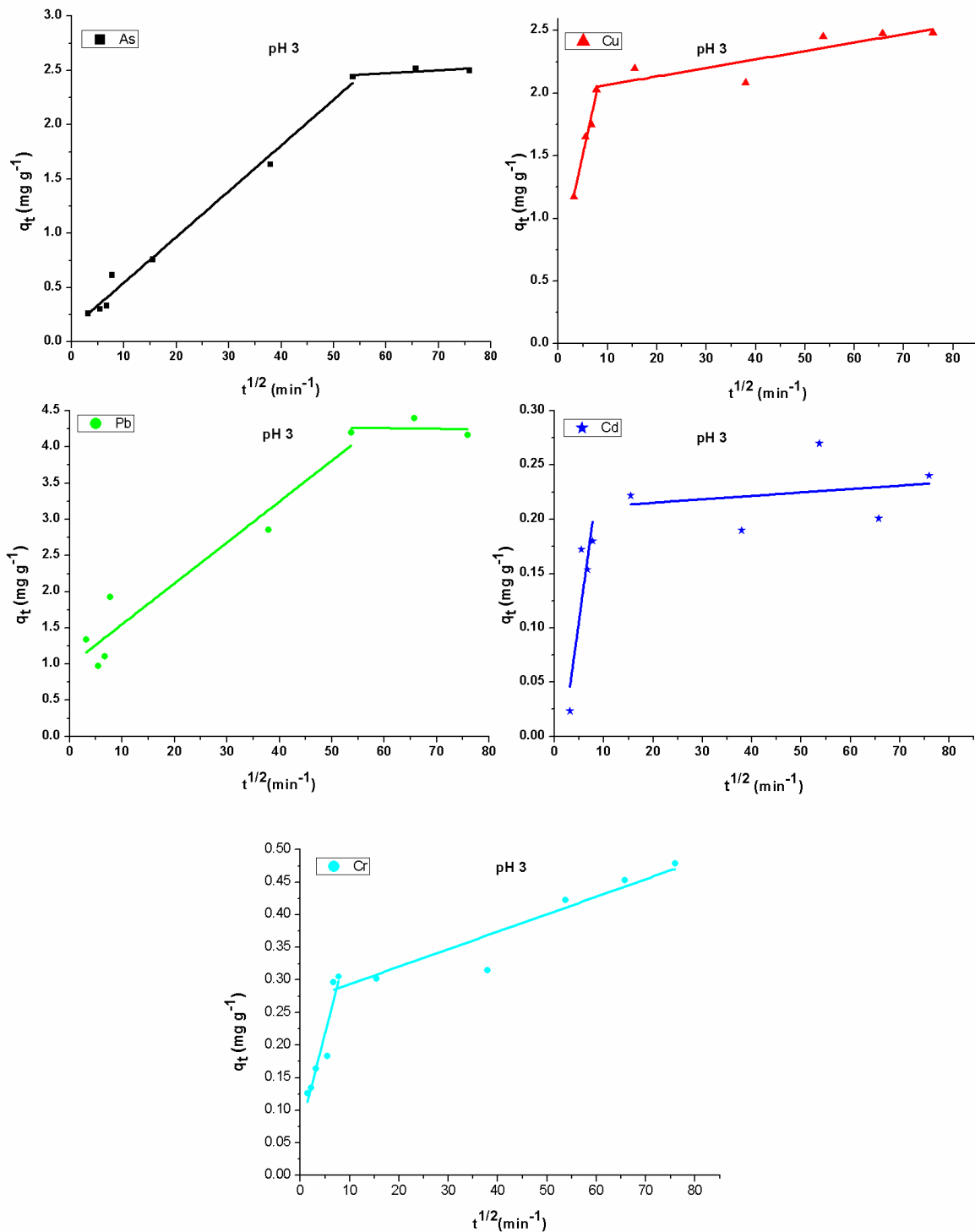
grupe poseduje slobodan elektronski par i ponaša se kao slaba Lewis-ova baza. Prema HSAB teoriji (eng. hard and soft acids and bases), meke kiseline će se bolje vezivati za meke baze, dok će se tvrde kiseline bolje vezivati za tvrde baze, što je posledica naelektrisanja i radijusa jona (Ritter, 2003; Sen Gupta, 2007). Ovo znači da amino grupe na površini MWCNT mogu angažovati slobodne elektrone u ostvarivanju interakcija sa jonima metala, bilo putem površinskog kompleksiranja (hemisorpcije), bilo putem jonske izmene, koji se obično odigravaju simultano. Hemisorpcijom joni metala teže da postignu maksimalnu vrednost koordinacionog broja. Kada se adsorpcija odvija putem hemisorpcije pretpostavlja se da je adsorpcioni kapacitet proporcionalan broju zauzetih aktivnih mesta na površini adsorbenta (Ho and McKay, 1999; Zou et al., 2006; Figaro et al., 2009; Lybchik et al., 2004). Na osnovu svega izloženog, može se zaključiti da će pokretačka sila adsorpcije biti direktno proporcionalna broju dostupnih, potencijalno interagujućih adsorpcionih mesta na površini MWCNT-NH<sub>2</sub>. Do kog stepena će se ove interakcije odvijati zavisi od više faktora, između ostalog i od hemijskih osobina adsorbenta i adsorbata, koje su opet pH zavisne. Uticaj promene pH na adsorpcione procese biće detaljnije razmotren u poglavlju 4.4.

Na osnovu vrednosti konstante brzine adsorpcije može se odrediti brzina adsorpcije za arsen i ispitivane metale. Viša vrednost konstante brzine reakcije pseudo II reda,  $k_2$ , znači i brže uspostavljanje ravnoteže. Za odabrane metale na različitim pH vrednostima, vrednosti  $k_2$  prate sledeći trend:

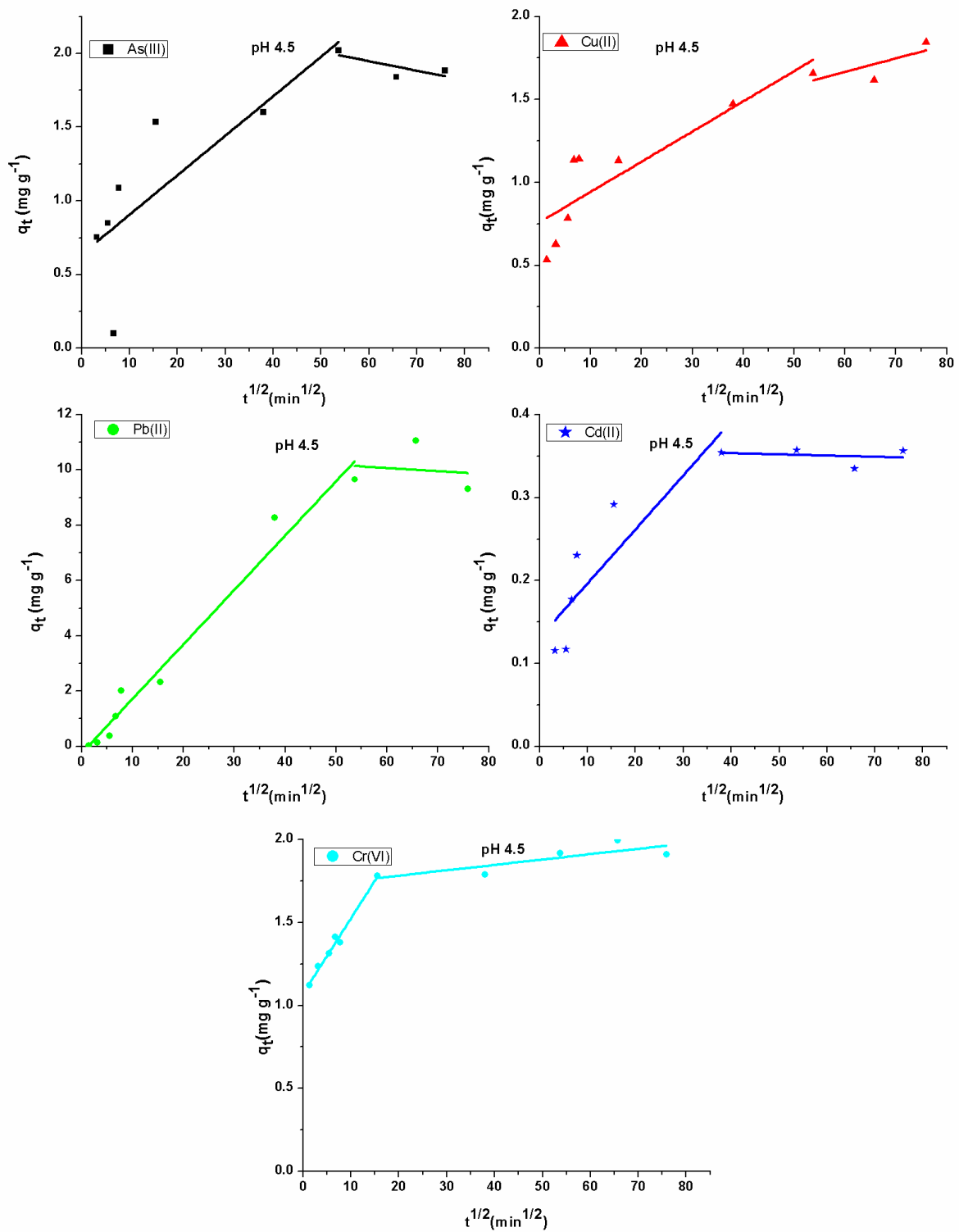
- na pH 3            Cd(II) > Cr(VI) > Cu(II) > Pb(II) > As(III)
- na pH 4,5        Cd(II) > As(III) > Cr(VI) > Pb(II) > Cu(II)
- na pH 6           Pb(II) > Cu(II) > Cr(VI) > As(III) > Cd(II)
- na pH 11         Cr(VI) > As(III) > Pb(II)

S obzirom da ukupna brzina posmatranog adsorpcionog procesa može biti ograničena ne samo procesom površinskih interakcija, već i procesom difuzije, važno je razmotriti i njeno učešće (Salam et al., 2014). Kako je karakterizacijom materijala utvrđeno da MWCNT-NH<sub>2</sub> spadaju u mezoporozan adsorbent, pretpostavlja se da unutar-čestična difuzija jona teških metala može simultano da se odigrava tokom procesa adsorpcije. Weber-Morris-ov model je korišćen da bi se utvrdilo učešće unutar-čestične difuzije u ukupnom procesu adsorpcije. Grafički prikazi

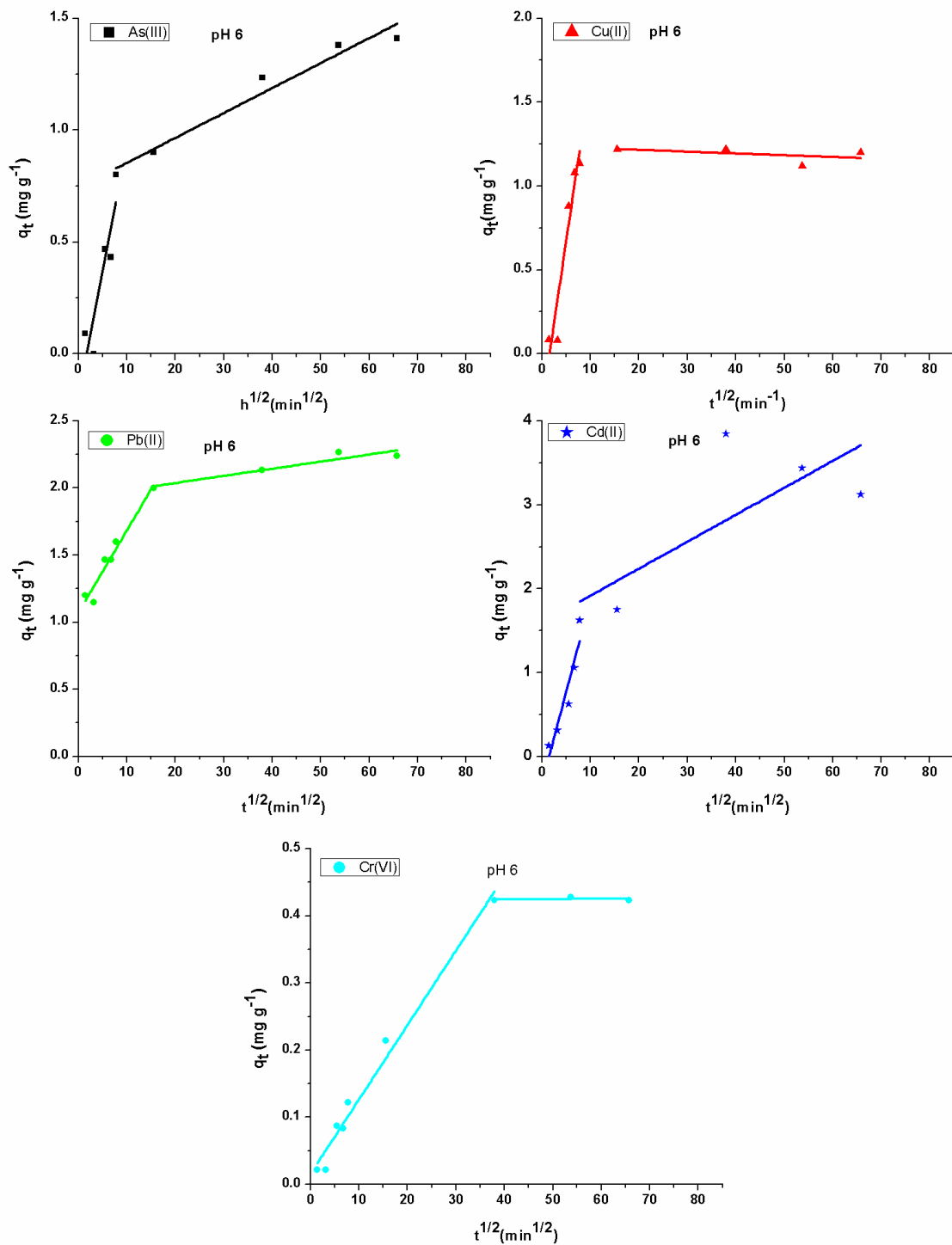
Weber-Morris-ovog kinetičkog modela na odabranim pH vrednostima predstavljeni su na slikama 4.9 - 4.12, a parametri modela su dati u tabeli 4.4.



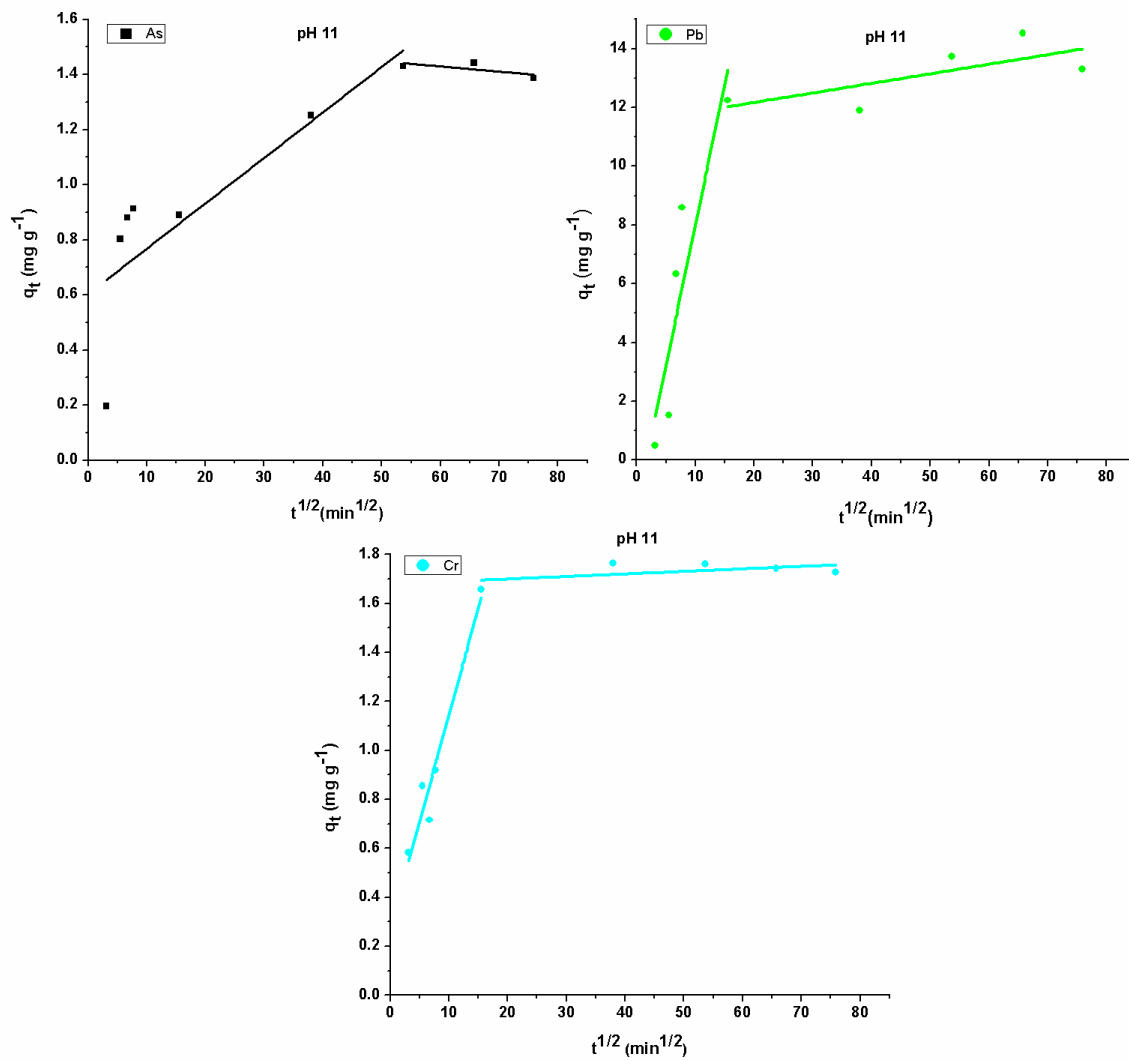
Slika 4.9 Weber-Morris-ov model za arsen i odabrane metale na pH 3



Slika 4.10 Weber-Morris-ov model za arsen i odabrane metale na pH 4,5



Slika 4.11 Weber-Morris-ov model za arsen i odabrane metale na pH 6



Slika 4.12 Weber-Morris-ov model za arsen i odabrane metale na pH 11

**Tabela 4.4** Weber-Morris –ov model i koeficijenti determinacije za arsen i odabrane metale na različitim pH vrednostima

Weber-Morris							
Metal	pH	Spoljašnja difuzija			Unutarčestična difuzija		
		$R^2$	$k_i \cdot 10^{-3}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	$C_i$	$R^2$	$k_i \cdot 10^{-3}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	$C_i$
As	3	0,986	42,1	0,12	0,141	3,15	2,31
Cu		0,966	13,6	0,62	0,729	7,13	1,99
Pb		0,911	56,3	0,98	0,988	1,01	1,24
Cd		0,687	33,3	0,06	0,259	0,31	0,21
Cr		0,867	29,4	0,07	0,887	3,00	0,27
As	4,5	0,619	18,7	0,74	0,165	6,42	2,33
Cu		0,879	104	0,33	0,929	9,13	1,08
Pb		0,969	226	0,48	0,061	22,0	7,80
Cd		0,722	2,11	0,13	0,423	0,44	0,36
Cr		0,980	45,4	1,07	0,664	2,21	1,74
As	6	0,794	2,27	0,32	0,950	11,1	0,74
Cu		0,892	196	0,31	0,151	1,15	1,24
Pb		0,940	63,1	1,07	0,852	5,12	1,93
Cd		0,855	220	0,33	0,483	32,3	1,60
Cr		0,989	0,01	0,42	0,976	11,1	0,02
As	11	0,714	12,2	0,66	0,032	2,27	1,54
Cu		*	*	*	*	*	*
Pb		0,774	95,6	1,54	0,353	33,8	11,5
Cd		*	*	*	*	*	*
Cr		0,935	87,2	0,27	0,089	1,22	1,68

\*Vrednosti ovih parametara su izostavljene, obzirom da uzrok uklanjanja arsena i odabranih metala nije bio isključivo vezan za adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub>, već su za taj proces odgovorne i neke druge pojave.

Posmatranjem rezultata prikazanih na graficima, mogu se uočiti dve različite oblasti koje ukazuju na dva različita mehanizma. Prva oblast u obliku strmog dela krive opisuje difuziju jona metala kroz rastvor prema spoljašnoj površini nanomaterijala (eksterna/spoljašnja difuzija), dok druga, sporija, oblast predstavlja postepeno dostizanje stanja adsorpciono-desorpcione ravnoteže i odgovara difuziji adsorbata unutar pora adsorbenta i intersticijalnih kanala sadržanih u okviru aglomerata čestica datih MWCNT-NH<sub>2</sub> (unutarčestična difuzija) (Salam et al., 2014). Na osnovu

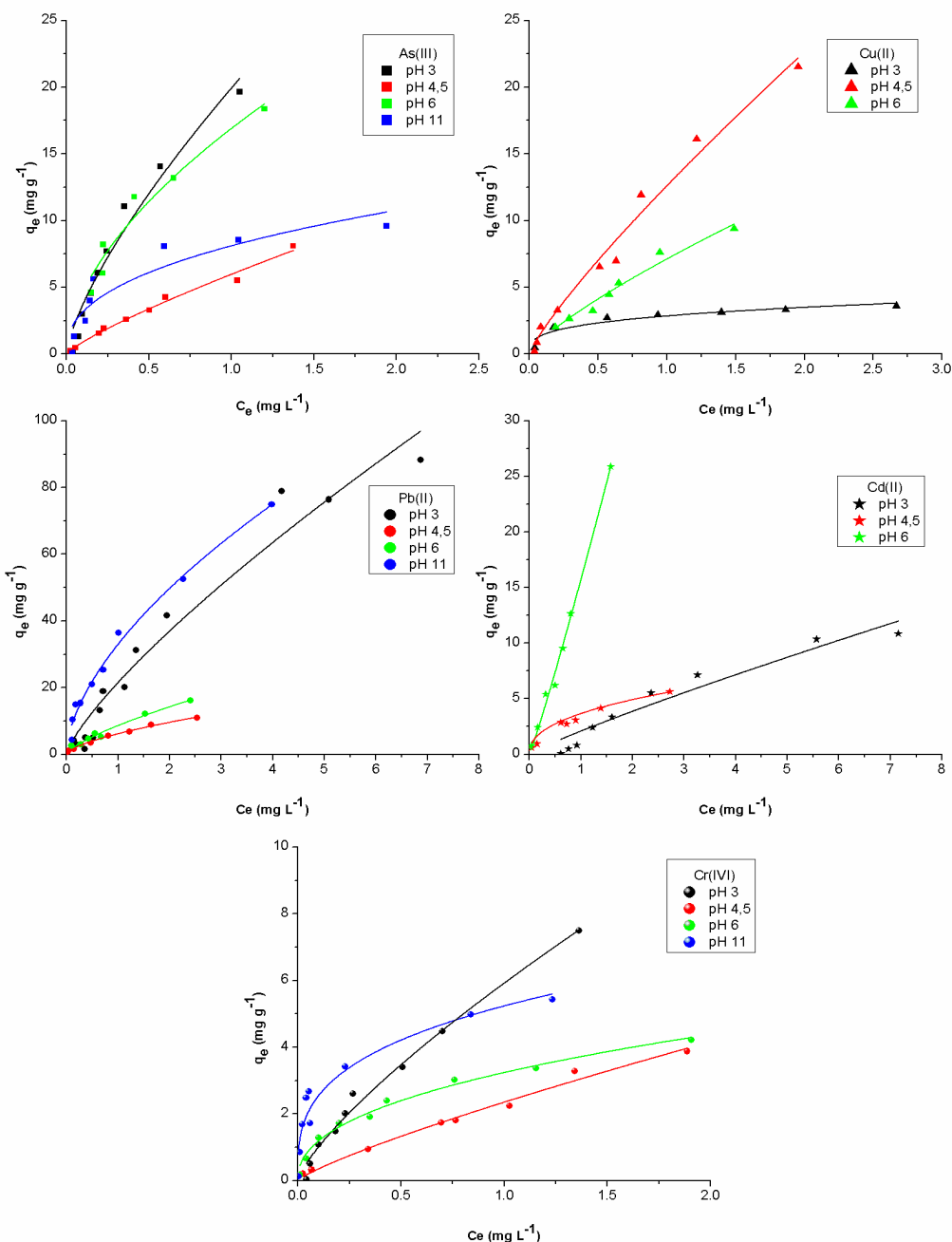


dobijenih rezultata (tabela 4.4) može se zaključiti da eksterna difuzija ne predstavlja ograničavajući korak u pogledu brzine adsorpcije arsena i odabranih jona metala na MWCNT-NH<sub>2</sub>, kao i da unutarčestična difuzija ima udela u mehanizmu uklanjanja istih. Da bi unutar-čestična difuzija bila jedini ograničavajući korak brzine adsorpcionog procesa, neophodno je da linearna zavisnost  $q_t$  u funkciji  $t^{1/2}$  prolazi kroz koordinatni početak. Regresionom analizom eksperimentalno dobijenih podataka primenom Weber-Morris-ovog modela dobijeni su odsecci prvog i drugog segmenta koji se za arsen i odabrane metale kreću u opsegu od 0,07-1,54, (za prvi segment) odnosno od 0,02-11,5 (za drugi segment). Dobijene vrednosti jasno ukazuju da pomenuta pojava nije individualno ograničavajuća. Na slične rezultate ukazuju *Tofighy i Mohammadi (2011)* koji su ispitivali brzinu adsorpcije Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) i Co(II) na oksidovanim CNT pri nižim (100 mg L<sup>-1</sup>) i višim početnim koncentracijama (1200 mg L<sup>-1</sup>) teških metala. Utvrdili su da se adsorpcija jona metala pri nižim početnim koncentracijama odvijala u dva koraka ukazujući da je proces adsorpcije kontrolisan pomenutom hemisorpcijom, eksternom difuzijom i donekle unutarčestičnom difuzijom, dok je brzina adsorpcije pri višim početnim koncentracijama modelovana u vidu prave linije ukazivala na unutarčestičnu difuziju kao primarni proces adsorpcije. *Salam i sar. (2014)*, koji su ispitivali uklanjanje Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Zn(II) na MWCNT modifikovanim sa 8-hidroksihinolinom zaključili su da vrednost odsečka  $C_i$  različita od nule, predstavlja dovoljan dokaz da se unutarčestična difuzija, iako veoma spor proces, ne može smatirati ograničavajućim korakom u pogledu brzine adsorpcije posmatranih metala, već da su za to odgovorne interakcije pomenutih metala sa površinskim grupama adsorbenta.

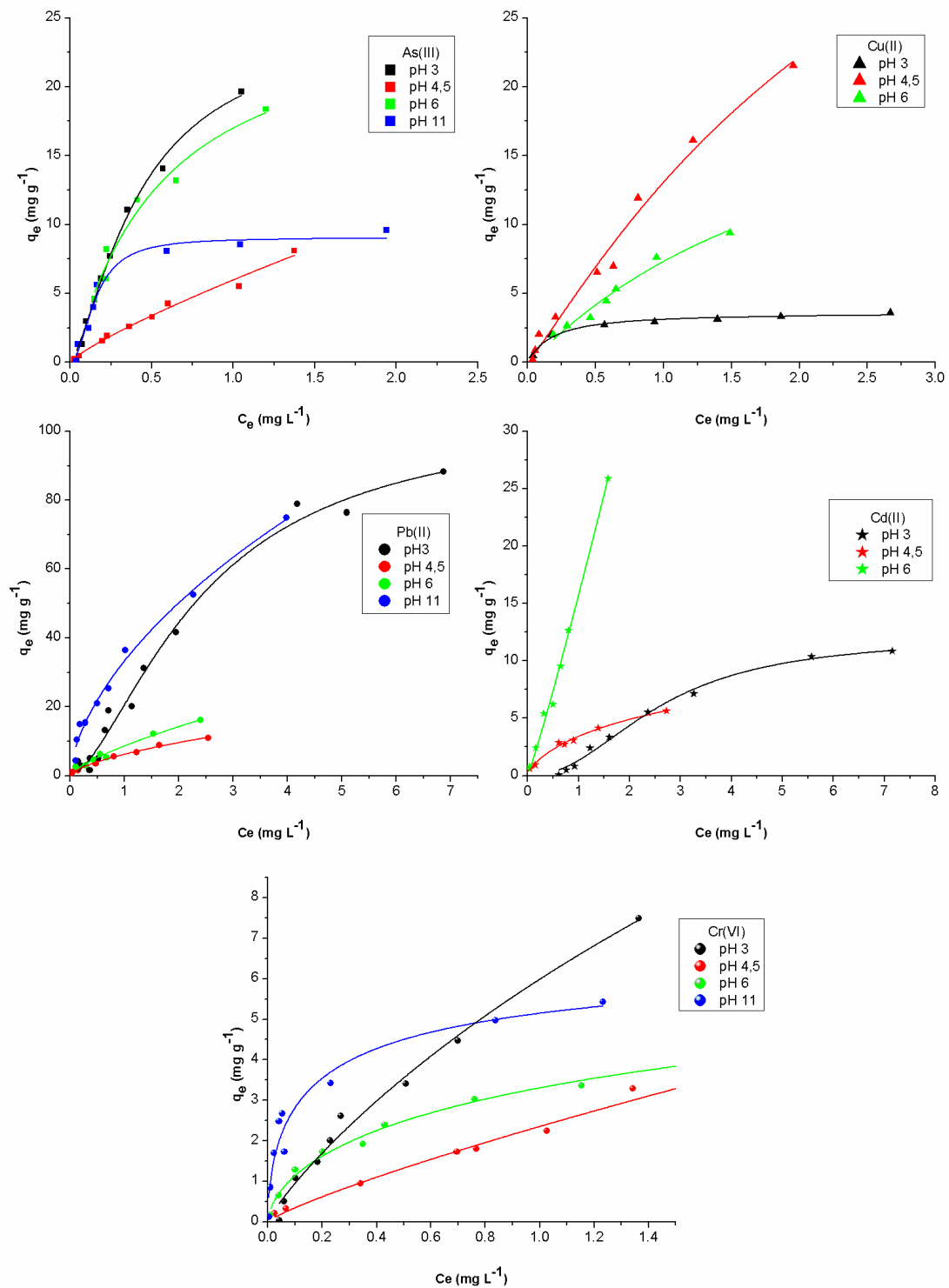
### **4.3 ADSORPCIJA U RAVNOTEŽNIM USLOVIMA**

U cilju određivanja adsorpcionog kapaciteta MWCNT-NH<sub>2</sub> za arsen i odabrane metale, kao i uticaja pH vrednosti sredine na promenu ovog parametra, izvedeni su adsorpcioni eksperimenti u ravnotežnim uslovima. Preliminarnim istraživanjima pokazano je da se adsorpciono-desorpciona ravnoteža uspostavlja u vremenskom periodu od 24 do 48 h za odabrane metale na različitim pH vrednostima, tako da je vreme korišćeno za dostizanje adsorpcione ravnoteže u svim eksperimentima bilo 48 h kako bi za sve uzorke bili primenjeni isti radni uslovi. Modelovanje adsorpcije As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u

ravnotežnim uslovima vršeno je primenom Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela. Parametri dobijeni modelovanjem adsorpcionih izoterma na različitim pH vrednostima predstavljeni su u tabeli 4.5, a adsorpcione izoterme date su na slikama 4.13 i 4.14.



**Slika 4.13** Freundlich-ove adsorpcione izoterme arsena i odabranih metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> na različitim pH vrednostima



Slika 4.14 Langmuir-ove adsorpcione izoterme arsena i odabranih metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> na različitim pH vrednostima

**Tabela 4.5** Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela za adsorpciju odabranih metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> na različitim pH vrednostima

Metal	pH	Langmuir				Freundlich					
		$K_L$ (Lmg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mgg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mgg <sup>-1</sup> ) /(mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	$n$	$K_d$ (Lg <sup>-1</sup> )			$R^2$
		0,1	0,5	3	(mgL <sup>-1</sup> )						
<b>As</b>	3	0,94	40,2	0,952-0,248	0,993	19,9	0,73	37,0	24,0	14,8	0,959
	4,5	0,32	24,8	0,983-0,589	0,983	5,97	0,82	9,04	6,76	4,90	0,985
	6	1,50	28,3	0,526-0,182	0,972	16,9	0,56	46,5	22,9	10,4	0,950
	11	4,53	10,9	0,856-0,102	0,982	8,34	0,41	32,4	12,5	4,36	0,834
<b>Cu</b>	3	6,33	3,61	0,728-0,053	0,976	2,91	0,27	15,6	4,83	1,30	0,885
	4,5	0,18	84,7	0,991-0,631	0,984	12,6	0,84	18,2	14,1	10,6	0,981
	6	0,34	28,6	0,910-0,595	0,971	7,12	0,79	11,5	8,24	5,65	0,967
	11	*									
<b>Pb</b>	3	0,13	200	0,963-0,436	0,974	24,1	0,74	43,8	28,8	18,1	0,957
	4,5	0,29	26,1	0,986-0,543	0,992	5,69	0,74	10,3	6,81	4,28	0,993
	6	0,32	37,2	0,940-0,501	0,972	8,61	0,72	16,4	10,4	6,33	0,977
	11	0,38	116	0,939-0,344	0,972	32,9	0,61	80,8	43,1	21,4	0,987
<b>Cd</b>	3	0,05	42,1	0,998-0,723	0,954	2,02	0,91	2,49	2,15	1,83	0,987
	4,5	0,78	8,41	0,951-0,305	0,951	3,49	0,54	10,1	4,80	2,11	0,981
	6	0,95	22,3	0,956-0,344	0,988	15,8	1,09	12,8	14,8	17,4	0,993
	11	*									
<b>Cr</b>	3	0,41	20,9	0,958-0,451	0,986	5,90	0,81	9,14	6,73	4,79	0,971
	4,5	0,09	27,5	0,993-0,803	0,986	2,25	0,92	2,71	2,38	2,06	0,992
	6	2,46	4,79	0,988-0,119	0,972	3,24	0,43	12,0	4,81	1,73	0,984
	11	17,0	4,94	0,950-0,024	0,917	5,23	0,31	25,6	8,44	2,45	0,925

\*Vrednosti ovih parametara su izostavljene, obzirom da uzrok uklanjanja arsena i odabranih metala nije bio isključivo vezan za adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub>, već su za taj proces odgovorne i neke druge pojave.

Na osnovu prikazanih vrednosti koeficijenta determinacije u tabeli 4.5. moglo bi se zaključiti da i Langmuir-ov i Freundlich-ov model podjednako dobro opisuju adsorpciju arsena i odabranih metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> u ispitivanim uslovima. Na osnovu literaturnog pregleda prikazanog u tabeli 4.6, može se zaključiti da je Langmuir-ov model nešto zastupljeniji u interpretaciji ispitivanja primene različitih ugljeničnih materijala za uklanjanje metala.

Vrednosti Langmuir-ovog adsorpcionog koeficijenta  $K_L$  nalaze se u opsegu od 0,05 do 17,0 L mg<sup>-1</sup>, dok se  $q_m$  vrednosti kreću u opsegu od 10,9 do 40,2 mg g<sup>-1</sup> za As(III), od 3,61 do 84,7 mg g<sup>-1</sup> za Cu(II), od 26,1 do 200 mg g<sup>-1</sup> za Pb(II), od 8,41 do 42,1 mg g<sup>-1</sup> za Cd(II) i od 4,79 do 27,5 mg g<sup>-1</sup> za Cr(VI) u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta  $n$ , koji predstavlja meru energetske efikasnosti, manje su od jedan u svim slučajevima, (osim za Cd(II) na pH 6), što znači da sa porastom koncentracije adsorbata opada slobodna energija adsorpcije, odnosno dolazi do hemisorpcije.

$K_F$  vrednosti Freundlich-ovog modela za sve ispitivane metale na različitim pH vrednostima (tabela 4.5) kreću se u opsegu od 2,02 do 32,9 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>. Najviše  $K_F$  vrednosti dobijene su za Pb(II) na pH 11 (32,9 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>) i za As(III) na pH 3 (19,9 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>). S obzirom da direktno poređenje  $K_F$  vrednosti nije moguće zbog njihovih različitih  $n$  vrednosti, a koje su posledica nelinearnosti adsorpcionih izoterma, izračunati su koeficijenti raspodele za tri odabrane ravnotežne koncentracije ( $C_e = 0,1$  mg L<sup>-1</sup>,  $0,5$  mg L<sup>-1</sup> i  $3$  mg L<sup>-1</sup>) koristeći jednačinu (2.16) i Freundlich-ove parametre date u tabeli 4.5. Ravnotežne koncentracije su odabrane tako da pokriju širok opseg ravnotežnih koncentracija, od veoma niskih do visokih. Dobijene  $K_d$  vrednosti ne pokazuju jasan trend sa porastom pH vrednosti za većinu metala, osim u slučaju Cd(II) gde  $K_d$  vrednosti beleže trend rasta (od pH 3 do pH 11) na svim ravnotežnim koncentracijama  $C_e$ . Kod arsena i odabranih metala, vrednosti  $K_d$  se smanjuju sa porastom ravnotežne koncentracije od  $0,1$  mg L<sup>-1</sup> do  $3$  mg L<sup>-1</sup> na svim posmatranim pH vrednostima, osim u slučaju Cd(II) na pH 6 gde je uočen blagi porast. Ovo govori u prilog činjenici da se pri niskim koncentracijama adsorbata u rastvoru postiže visok stepen adsorpcije, koji postepeno opada kako njegova koncentracija u rastvoru raste (*Webber and Chakkravorti, 1974*). Uočava se da su najveći afiniteti adsorpcije dobijeni za Cu(II) na pH 4,5 (pri  $C_e = 0,1$  mg L<sup>-1</sup>), za As(III) i Cd(II) na pH 6 (pri  $C_e = 0,1$  mg L<sup>-1</sup> za As(III) i pri  $C_e = 3$  mg L<sup>-1</sup> za Cd(II)) i na pH 11 za Pb(II) i Cr(VI) pri

ravnotežnoj koncentraciji od  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ . Pregledom literature, uočeno je da su  $K_d$  vrednosti dobijene u ovoj studiji više u odnosu na  $K_d$  vrednosti koje su izračunate na osnovu Freundlich-ovih parametara za opseg ravnotežnih koncentracija od  $0,1$  do  $3 \text{ mg L}^{-1}$  dobijenih korišćenjem MWCNT i 2-vinylpyridine MWCNT za uklanjanje Pb(II) u studiji *Ren i sar. (2011b)*. Dobijene  $K_d$  vrednosti za MWCNT redom su iznosile  $2,26 \text{ L g}^{-1}$ ;  $1,46 \text{ L g}^{-1}$  i  $0,89 \text{ L g}^{-1}$ , odnosno  $45,2 \text{ L g}^{-1}$ ;  $18,1 \text{ L g}^{-1}$  i  $6,52 \text{ L g}^{-1}$  u slučaju graftovanih MWCNT sa 2-vinylpyridinom.  $K_d$  vrednosti izračunate na osnovu dobijenih parametara Freundlich-ovog modela u studiji *Wu-a, (2007)*, bile su izuzetno niske ( $K_d = 0 - 2,66 \text{ L g}^{-1}$ ) za sve tri vrste ispitivanog materijala (As-CNT,  $\text{HNO}_3$ -CNT i NaOCl-CNT) u koncentracionom opsegu  $0,1$  do  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  na svim ispitivanim temperaturama ( $280$ - $320 \text{ K}$ ), dok je sa porastom ravnotežne koncentracije ( $C_e = 3 \text{ mg L}^{-1}$ ) i koeficijent raspodele rastao. Najviša postignuta vrednost iznosila je  $47288 \text{ L g}^{-1}$  i odnosila se na NaOCl-CNT pri temperaturi od  $320 \text{ K}$ . Za  $\text{HNO}_3$ -CNT najviša  $K_d$  iznosila je  $36,21 \text{ L g}^{-1}$ .

U tabeli 4.6 dat je pregled različitih vrsta ugljeničnih nanomaterijala koji se koriste za uklanjanje arsena i teških metala. Prikazani su kapaciteti adsorpcije, kao i uslovi rada. Poređenje rezultata ove studije sa različitim ugljeničnim nanomaterijalima i aktivnim ugljem kao najčešće korišćenim konvencionalnim adsorbentom biće dato u poglavlju 4.4.4 nakon razmatranja uticaja pH na proces adsorpcije.

**Tabela 4.6** Adsorpcioni kapaciteti za arsen i odabrane metale na različitim vrstama CNT i na različitim pH vrednostima rastvora

Metal	Vrsta adsorbenta	pH vrednost rastvora	Početna koncentracija (mg L <sup>-1</sup> )	Korišćeni model	Mehanizam interakcije	q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referenca
As	MWCNT-NH <sub>2</sub>	6		Langmuir	Kompleksiranje	28,3	<i>ova studija</i>
	MWCNT-ZrO <sub>2</sub>	6	0,1	Langmuir	Hemisorpcija/fizisorpcija	0,098	<i>Ntim and Mitra, 2012</i>
	Fe-MCNT	8	1	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	1,77	<i>Tawabini et al., 2011</i>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MWCNT nano-kompozit	-	200-400	Langmuir	Hemisorpcija	39,08	<i>Mishra and Ramaprabhu, 2010</i>
Cu	MWCNT-NH <sub>2</sub>	6		Langmuir	Elektrostatičke interakcije	28,6	<i>ova studija</i>
	As-CNT	6	43	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	8,25	<i>Wu, 2007</i>
	HNO <sub>3</sub> -modifikovane CNTs	6	43	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	13,87	<i>Wu, 2007</i>
	NaOCl-modifikovane CNTs	6	43	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	47,39	<i>Wu, 2007</i>
	Oksidovani listovi CNT	7	1200	Freundlich	Hemijske interakcije	64,93	<i>Tofighy and Mohammadi, 2011</i>
	Oksidovane CNT	5	5-30	Langmuir	Jonska izmena	29	<i>Li et al., 2003a</i>
	CNT-Ca alginat kompozit	5	5	Langmuir	Površinsko kompleksiranje/jonska izmena	26,41	<i>Li et al., 2010</i>
	Oksidovane MWCNT	5	20	D-R	Fizička adsorpcija	36,82	<i>Ge et al., 2014</i>
	Oksidovane MWCNT	9	1-20	Freundlich	Elektrostatičke interakcije	3,42	<i>Stafiej and Pyrzyńska, 2007</i>
	“Izvorne” CNT	5,5	20	Langmuir	Taloženje	14,4	<i>Li et al., 2003b</i>
Oksidovane MWCNT	5,95	1000	Langmuir		3,31	<i>Sheng et al., 2010</i>	
Pb	MWCNTs-NH <sub>2</sub>	6		Freundlich	Elektrostatičke interakcije	37,2	<i>ova studija</i>
	Oksidovane	5	10	Langmuir	Jonska izmena	11,2	<i>Li et al., 2002</i>

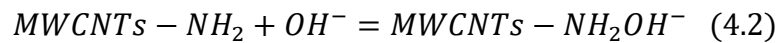
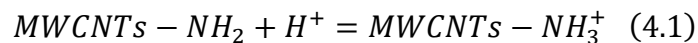
	MWCNT						
	Oksidovane MWCNT	5	30	Freundlich	Nije definisano	30,32	<i>Li et al., 2005</i>
	Oksidovane CNT	5	10-60	Langmuir	Jonska izmena Elektrostatičke interakcije/površinsko kompleksiranje	82	<i>Li et al., 2003a</i>
	MnO <sub>2</sub> /CNT	5	30	Langmuir	Jonska izmena/elektrostatičke interakcije	78,74	<i>Wang et al., 2007b</i>
	MWCNT	6	60	Langmuir	Površinsko kompleksiranje	15,9	<i>Ren et al., 2011b</i>
	Graftovane MWCNT	6	60	Langmuir	Površinsko kompleksiranje	37,0	<i>Ren et al., 2011b</i>
	Oksidovane MWCNT	5	50	Langmuir	Površinsko kompleksiranje	91,0	<i>Wang et al., 2007a</i>
	Oksidovane MWCNT	9	1-20	Freundlich	Elektrostatičke interakcije	2,96	<i>Stafiej and Pyrzynska, 2007</i>
	Oksidovani listovi CNT	7	100-1200	Freundlich	Hemisorpcija	117,65	<i>Tofighy and Mohammadi, 2011</i>
	“Izvorne” CNT	5	2-14	Freundlich	Jonska izmena	17,74	<i>Li et al., 2002</i>
	Oksidovane MWCNT	5,9	1000	Langmuir	Površinsko kompleksiranje/jonska izmena	2,055	<i>Xu et al., 2008</i>
	TiO <sub>2</sub> /MWCNT	6	2000	Langmuir	-	137	<i>Zhao et al., 2010</i>
Cr	MWCNTs-NH <sub>2</sub>	6		Langmuir	Elektrostatičke interakcije	4,79	<i>ova studija</i>
	Oksidovane MWCNTs	2,5	3	Langmuir	Površinsko kompleksiranje	1	<i>Hu et al., 2009</i>
	Oksidovane MWCNTs	3	1	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	0,96	<i>Ihsanullah et al., 2016a</i>
	“Izvorne” CNT	7,5	33,28	Langmuir	Jonska izmena	20,56	<i>Di et al., 2004</i>
	“Izvorne” MWCNTs	3	1	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	1,02	<i>Ihsanullah et al., 2016a</i>
	Oksidovane MWCNT	2	1	Langmuir	Površinsko kompleksiranje	4,26	<i>Hu et al., 2009</i>
	Aktivni ugalj	6	5-50	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	10,7	<i>Rivera-Utrilla and Sanchez-Polo, 2003</i>
Cd	MWCNTs-NH <sub>2</sub>	6		Langmuir	Elektrostatičke interakcije	22,3	<i>ova studija</i>
	Oksidovane CNT	5	10	Langmuir	Jonska izmena	9,2	<i>Li et al., 2003.</i>



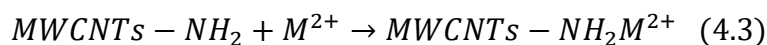
Oksidovane CNT		5	Langmuir	Hemisorpcija	22,32	<i>Vuković et al., 2010a</i>
Oksidovani listovi CNT	7	100-1200	Langmuir	Hemijske interakcije	75,84	<i>Tofighy and Mohammadi, 2011</i>
“Izvorne” CNT	7	1	Langmuir	Elektrostatičke interakcije	0,657	<i>Khaldi et al., 2015</i>
Oksidovane MWCNT	5	2-15	Langmuir	Jonska izmena		<i>Li et al., 2003a</i>

#### 4.4 UTICAJ pH VREDNOSTI NA ADSORPCIJU ARSENA I ODABRANIH JONA METALA

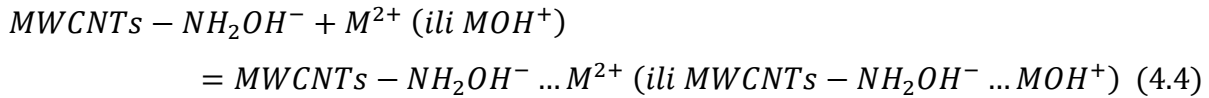
Poznato je da je pH vrednost akvatične sredine jedan od najznačajnijih parametara u procesu adsorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora (Mohan and Pittman, 2006; Mohan and Pittman 2007; Xu et al., 2008; Li et al., 2002). pH vrednost je parametar koji ne utiče samo na hemiju jona metala u vodenim rastvorima, već i na stanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini MWCNT (u ovom slučaju  $-NH_2$ ), kao i na koncentraciju  $H^+$  jona, koji se takmiče sa jonima metala ( $M^{2+}$ ) za vezivna mesta na površini adsorbenta. Zbog svojih baznih svojstava, snižavanjem pH vrednosti rastvora, amino grupa podleže protonaciji i pokazuje afinitet za vezivanje slobodnih protona (Hao et al., 2010; Xin et al., 2012; Tan et al., 2012). U zavisnosti od pH vrednosti rastvora, a u skladu sa podacima iz literature za adsorpcione materijale sa amino grupom (Hao et al., 2010; Niu et al., 2010) može se pretpostaviti da će se jedna od sledećih reakcija odigrati:



Opšte je prihvaćeno, da je hemisorpcija između jona metala prisutnih u rastvoru i površine funkcionalizovanih ugljeničnih nanomaterijala primarni adsorpcioni mehanizam. Pored toga može da dođe do reakcija kompleksiranja, što u mnogome zavisi od prisutnih funkcionalnih grupa i pH vrednosti rastvora. Ispitivani dvovalentni metali se pri pH vrednostima 3, 4,5 i 6 nalaze u obliku  $M^{2+}$  jona, dok se pri višim pH vrednostima mogu naći i u obliku  $M(OH)^+$ ,  $M(OH)_2^0$ ,  $M(OH)_3^-$  i drugih. Mehanizam njihovog uklanjanja može se objasniti kompleksiranjem, odnosno građenjem koordinativne veze sa slobodnim elektronskim parom na azotu:



kao i njihovom kompeticijom za slobodna adsorpciona mesta sa  $H^+$  ili  $OH^-$  jonima, u zavisnosti od pH vrednosti sredine.



U kiseloj sredini odigrava se reakcija protonacije amino grupe (jednačina 4.1). Proces protonovanja  $-NH_2$  grupa, čiji intenzitet raste sa smanjenjem pH vrednosti, usled povećanja koncentracije i mobilnosti  $H^+$  jona u vodi, ostvaruje se zahvaljujući baznim karakteristikama amino grupe, odakle i proizilazi afinitet ka vezivanju slobodnih protona. Sa porastom pH vrednosti dolazi do postepenog deprotonovanja (povratna reakcija jednačine 4.1), čime se ostvaruju povoljni uslovi za stvaranje kompleksa sa jonima metala (jednačina 4.3). Uspostavljanje elektronegativne prirode površine MWCNT- $NH_2$  u baznoj sredini u najvećoj meri može se pripisati interakcijama koje se odigravaju između  $-NH_2$  grupa i  $OH^-$  jona, koji su u datim uslovima prisutni u povišenim koncentracijama (jednačina 4.2).  $OH^-$  joni kroz proces jonske izmene, koji se ostvaruje zahvaljujući formiranju vodoničnih veza između dveju opisanih vrsta (jednačina 4.2) postaju sastavni deo površine MWCNT- $NH_2$ . Zahvaljujući negativno naelektrisanj površini MWCNT- $NH_2OH^-$  ostvaruju se interakcije sa pozitivnim jonima metala  $M^{2+}$  (jednačina 4.4) (Niu et al., 2010; Vuković et al., 2011).

Različiti stepeni uklanjanja jona metala biće objašnjeni kroz razmatranje prirode naelektrisanja površine MWCNT- $NH_2$  i procene oblika u kojem se ispitivani metal nalazi na posmatranoj pH vrednosti sistema.

#### 4.4.1 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju arsena

Poredeći eksperimentalno dobijene vrednosti  $q_m$  za As(III) (tabela 4.5) vidi se da  $q_m$  vrednost opada sa porastom pH vrednosti rastvora u sledećem nizu:  $pH\ 3 > pH\ 4,5 \approx pH\ 6 > pH\ 11$ . Uticaj pH vrednosti na promenu stepena uklanjanja As(III) može se objasniti razmatranjem prirode naelektrisanja površine MWCNT- $NH_2$ , specijacije arsena (slika 2.1), kao i odnosom koncentracija pojedinih vrsta prisutnih u rastvoru na različitim pH vrednostima.

S obzirom da je karakterizacijom nanomaterijala utvrđeno da je  $pH_{\text{tinn}} = 6,4$ , na  $pH < pH_{\text{tinn}}$  površina MWCNT- $NH_2$  će biti pozitivno naelektrisana usled vezivanja protona za slobodni elektronski par amino grupe što je prikazano jednačinom (4.1). Što se tiče As(III), uzimanjem u obzir njegovih konstanti disocijacije,  $pK_{a1} = 9,1$ ,  $pK_{a2} = 12,1$  i  $pK_{a3} = 13,4$ , kao i

odnosa pojedinih vrsta u opsegu određenih pH vrednosti ( $[\text{H}_3\text{AsO}_3]/[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]=1,67 \cdot 10^6 - 1,67 \cdot 10^3$  za opseg pH vrednosti od 3 do 6), može se zaključiti da se pri  $\text{pH} < 9,1$  As(III) javlja u neutralnom obliku  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , dok se u opsegu pH vrednosti između 9,1 i 12,1 nalazi u obliku anjona  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  ( $[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]/[\text{H}_3\text{AsO}_3]=60$ ). Imajući u vidu pozitivno naelektrisanje površine MWCNT-NH<sub>2</sub> i prisustvo neutralnog oblika  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ( $[\text{H}_3\text{AsO}_3]/[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]=1,67 \cdot 10^6$ ) u rastvoru pH vrednosti 3, isključuje se mogućnost uspostavljanja privlačnih elektrostatičkih interakcija između pomenutih vrsta, koje bi u pozitivnom smislu doprinele uklanjanju arsena iz posmatranog sistema. Verovatni mehanizam uklanjanja odvija se procesom kompleksiranja sa prisutnim amino grupama na površini MWCNT i građenju monodentatnih kompleksa. Naime, *Niu i sar. (2010)* su istraživali uklanjanje Cu (II), Pb (II), Cr (VI) i As (V) iz vodenih rastvora i na osnovu dobijenih rezultata predložili da se As(V) kompleksira sa amino grupama prisutnim na površini ispitivanog adsorbenta (smola modifikovana amino grupama). S obzirom na sličnu strukturu oksianjona može se pretpostaviti da se proces kompleksiranja As(III) na MWCNT-NH<sub>2</sub> može odvijati prema sličnom mehanizmu. Dodatno, moguće je da je za ovako visoku vrednost kapaciteta adsorpcije dobijenu na pH 3 odgovorno ostvarivanje Londonovih disperzionih interakcija između neutralnog molekula  $[\text{H}_3\text{AsO}_3]^0$  i  $\pi$ -elektrona grafenskog sloja.

Za niže  $q_m$  vrednosti dobijene na pH 4,5 i pH 6 nije uočen jasan trend. Niže  $q_m$  vrednosti na pomenutim pH mogle bi se eventualno tumačiti promenom prirode naelektrisanja površine MWCNT-NH<sub>2</sub> od elektropozitivne ka elektroneutralnoj. Za proces adsorpcije mogle bi se smatrati odgovornim reakcije građenja kompleksa sa amino grupama prisutnim na površini adsorbenta, kao i uspostavljanje disperzionih interakcija, ali manjeg intenziteta u odnosu na pH 3.

Porast pH vrednosti preko pH 6,4 menja površinu MWCNT-NH<sub>2</sub> od elektroneutralne ka elektronegativnoj, ali se istovremeno javlja i konverzija As(III) iz neutralnog oblika  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  u negativno naelektrisani oblik  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  ( $[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]/[\text{H}_3\text{AsO}_3]=60$ , ( $[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]/[\text{HAsO}_3^{2-}]=160$ ) (kada je  $\text{pK}_1 < \text{pH} > \text{pK}_2$ ). Stoga je dobijeni rezultat za kapacitet adsorpcije na pH 11 sasvim očekivan usled postojanja odbojnih elektrostatičkih interakcija prisutnih između površine adsorbenta i oksianjona. Dodatno, moguće je da na smanjenje adsorpcije u baznoj sredini utiče i pojava kompeticije između  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  i  $\text{OH}^-$  jona za vezivanje za ista adsorpciona mesta na površini adsorbenta (*Chen et al., 2013*).

U literaturi ne postoji puno podataka o primeni CNM za uklanjanje As(III). Za uklanjanje arsena generalno od ugljeničnih materijala koristi se najčešće komercijalni aktivni ugalj, ali se u novijoj literaturi mogu naći i istraživanja u kojima su korišćeni nanohibridi. Jedno od prvih istraživanja vezano za primenu ugljeničnih materijala kao adsorbenta za uklanjanje arsena uradili su *Eguez i Cho (1987)* koji su proučavali sorpciju As(III) i As(V) na aktivnom uglju u zavisnosti od pH vrednosti i temperature. Rezultati su pokazali da je kapacitet adsorpcije As(III) na AC bio konstantan u opsegu pH 0,16-3,5, dok je As(V) pokazao maksimum adsorpcije na pH 2,35 u opsegu ispitivanih pH vrednosti od 0,86-6,33. *Lorenzen i sar. (1995)* su za adsorpciju arsena koristili tri različite vrste aktivnog uglja koji su bili podvrgnuti predtretmanu sa Cu(II) jonima. Kao optimalna pH pokazala se pH 6, a maksimalni kapacitet postignut za As(V) iznosio je 5,79 mg g<sup>-1</sup>. *Huang i Fu (1984)* su takođe ispitivali kapacitet AC u širokom opsegu pH vrednosti i došli su do zaključka da se maksimum adsorpcije javlja na pH 4-5, a da su glavni faktori koji utiču na uklanjanje tip ugljenika, koncentracija As(V) i pH vrednost. Kao glavni adsorpcioni mehanizmi dominirale su elektrostatičke interakcije i građenje specifičnih hemijskih veza. *Ntim i Mitra (2012)* su se bavili uklanjanjem arsena iz vode pomoću nanohibrida na bazi MWCNT-ZrO<sub>2</sub> koji se pokazao kao vrlo efikasan materijal za uklanjanje arsena. Kao velika prednost ovog materijala navodi se to što kapacitet adsorpcije nije pokazivao pH zavisnost u ispitivanom opsegu.

#### **4.4.2 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju dvovalentnih jona metala (bakra, olova i kadmijuma)**

Dvovalentni joni metala mogu biti prisutni u vodenim sistemima u obliku različitih jonskih vrsta kao što su M<sup>2+</sup>, M(OH)<sup>+</sup>, M(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>, M(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> i drugih, u zavisnosti od pH rastvora i vrednosti konstante hidrolize metalnih jona (*Chen and Wang, 2006; Xu et al., 2008*). U kiseloj sredini (pH 3 i 4,5) dvovalentni metali su uglavnom prisutni u obliku slobodnih jona M<sup>2+</sup>. Istovremeno, na pH vrednostima nižim od pH<sub>mn</sub> (u slučaju ispitivanog materijala na pH < 6,4), površina MWCNT-NH<sub>2</sub> je pozitivno naelektrisana, pa se očekuje da odbojne elektrostatičke interakcije budu prisutne i odgovorne za nižu efikasnost vezivanja M<sup>2+</sup> jona za površinu adsorbenta. Takođe, kompeticija dvovalentnih jona metala M<sup>2+</sup> i H<sup>+</sup> jona za vezivanje za ista adsorpciona mesta trebalo bi da doprinese nižem stepenu uklanjanja metalnih jona u kiseloj sredini (*Hao et al., 2010; Tan et al., 2012*).

Sa porastom pH vrednosti vodenog sistema površina MWCNT-NH<sub>2</sub> najpre biva deprotonovana, a iznad pH 6,4 kroz već opisane interakcije sa OH<sup>-</sup> jonima postaje i elektronegativna (jednačina 4.2). Istovremeno, sa porastom pH vrednosti rastvora, dvovalentni metali prelaze iz M<sup>2+</sup> oblika u oblike hidratiranih jona M(OH)<sup>+</sup> i M(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> i kao takvi zadržavaju se u vodenom sistemu pri opsegu pH vrednosti od 8 do 11 (slika 2.2 - 2.4). U ovom intervalu pH vrednosti stepen uklanjanja pomenutih oblika metala trebao bi biti veći kao posledica smanjenja kompeticije sa H<sup>+</sup> jonima za ista vezivna mesta. Takođe, u ovom opsegu pH vrednosti može se očekivati i prisustvo privlačnih elektrostatičkih interakcija između M(OH)<sup>+</sup> oblika metala i negativno naelektrisane površine MWCNT-NH<sub>2</sub>.

Analizom eksperimentalnih rezultata (tabela 4.5) uočava se da je u slučaju Cu(II) najviši kapacitet adsorpcije postignut na pH 4,5 (84,7 mg g<sup>-1</sup>), što je višestruko veća vrednost u odnosu na kapacitete postignute na pH 3 (3,61 mg g<sup>-1</sup>), odnosno pH 6 (28,6 mg g<sup>-1</sup>). Daljom analizom rezultata, uočava se da je kapacitet adsorpcije za Pb na pH 3 (200 mg g<sup>-1</sup>) oko 8 puta viši u poređenju sa  $q_m$  vrednostima dobijenim na pH 4,5 (26,1 mg g<sup>-1</sup>), oko pet puta viši u poređenju sa vrednostima dobijenim na pH 6 (37,2 mg g<sup>-1</sup>), dok je njegova vrednost na pH 11 iznosila 116 mg g<sup>-1</sup>. Isti trend je primećen i kod Cd(II) gde su kapaciteti adsorpcije redom iznosili 42,1 mg g<sup>-1</sup>; 8,41 mg g<sup>-1</sup> i 22,3 mg g<sup>-1</sup> na pH 3, 4,5 i 6.

Na osnovu izloženog primećuje se da se dvovalentni metali nisu ponašali u skladu sa očekivanjima hemije površine i samih metala. Tako na primer, poređenjem  $q_m$  vrednosti za Cu(II), Pb(II) i Cd(II) jasno se uočava da je stepen uklanjanja metala bio veći u kiseloj sredini. Sam mehanizam uklanjanja u kiseloj sredini mogao bi se tumačiti na osnovu već ranije spomenutih istraživanja koja su pokazala da ugljenikovi atomi grafenskog sloja poseduju bazni karakter, a kao posledica toga moguća je sorpcija hidratiranih katjona metala u vodenim rastvorima na CNT (Sayed and Suresh, 2012; Machida et al., 2006). S druge strane, delokalizovani  $\pi$ - elektronski sistem na površini CNT ponaša se kao Lewis-ova baza u vodenim rastvorima i može da gradi elektron donor-akceptor komplekse sa jonima teških metala koji se ponašaju kao Lewis-ove kiseline. Tako npr. pri adsorpciji Pb(II) na grafen-nanocjevima, Pb(II) i H<sup>+</sup> će se simultano adsorbovati na grafenu (što rezultira porastom pH vrednosti rastvora). Do ovoga dolazi kao posledica toga što se delokalizovani  $\pi$ - elektronski sistem grafenskog sloja ponaša kao donor elektronskog para, a Pb(II) i H<sup>+</sup> kao akceptori elektronskog para (Huang et al., 2011). Kod Cu(II)

mehanizam uklanjanja mogao bi se objasniti i njegovom elektronskom strukturom. Naime, vezivanje između samog metala i ugljenikovih C atoma grafenskog sloja, povećava se sa brojem nepopunjenih d orbitala kod prelaznih metala. Interakcije se ostvaruju preklapanjem  $p_z$ -orbitala ugljenika (normalno na površinu CNT) i d-orbitala prelaznih metala, usled čega metali sa 3d i 4d nepopunjenim orbitalama formiraju jake veze sa ugljenikom (Banhart, 2009).

Neusklađenost eksperimentalno dobijenih rezultata u ovom radu sa očekivanim ponašanjem za jone Pb(II) na pH 11 može se eventualno objasniti pretpostavkom da je u baznoj sredini došlo do konverzije oblika  $M(OH)^+$  i  $M(OH)_2^0$  u oblik  $M(OH)_3^-$  (slika 2.3.) koji se karakteriše niskim stepenom uklanjanja usled prisustva kompeticije sa  $OH^-$  jonima za ista vezivna mesta na površini MWCNT-NH<sub>2</sub>, kao i pojavom odbojnih elektrostatičkih interakcija (Rao et al., 2007; Xu et al., 2008). Neslaganje dodatno potvrđuje poređenje rezultata ove studije sa literaturnim podacima. Tako na primer, Li i sar. (2002) su izmerili najveći kapacitet adsorpcije CNT prilikom uklanjanja Pb(II) pri pH 7 (49,95 mg g<sup>-1</sup>), dok su  $q_m$  vrednosti na pH 3 i pH 5 redom iznosile 1,66 mg g<sup>-1</sup>, odnosno 17,44 mg g<sup>-1</sup> (Li et al., 2002). Isti trend je zabeležen i prilikom ispitivanja adsorpcije pomenutih metala na aktivnom uglju u opsegu pH vrednosti od 1 do 6 (Kobya et al., 2005). U ovom radu maksimalni kapaciteti postignuti su na najvišoj ispitivanoj pH i za Pb(II), Cu(II) i Cd(II) redom su iznosili 22,85 mg g<sup>-1</sup>, 24,21 mg g<sup>-1</sup> i 33,57 mg g<sup>-1</sup>. Xu i sar. (2008) su ispitivali adsorpciju Pb(II) na oksidovanim MWCNT i takođe potvrdili veći stepen uklanjanja na višim pH vrednostima (između 6 i 10), s tim što su na pH vrednosti od 7 do 10 glavne vrste  $Pb(OH)^+$  i  $Pb(OH)_2^0$ , pa je vrlo moguće da je uklanjanje Pb(II) bilo povezano i sa precipitacijom. Na pH < 6 (za  $Pb(OH)^+$  log K= 6,48) predominantna vrsta jeste Pb(II), pa je uklanjanje isključivo vezano za adsorpciju. Studija koja je ispitivala uticaj pH vrednosti na uklanjanje Pb(II) na "izvornim" MWCNT, o-MWCNT, e-MWCNT i d-MWCNT pokazala je da se maksimalan stepen uklanjanja postiže na pH između 5-6, dok pri pH vrednostima od 6 do 8 uklanjane pomenutog metala počinje lagano da opada (Vuković et al., 2011). Što se Cd(II) tiče, ako se dobijeni rezultati uporede sa literaturnim podacima, konkretno sa studijom koja je ispitivala njegovu adsorpciju na različitim modifikovanim karbonskim materijalima (M-CNT, M-CNF (karbonska nanovlakna), M-AC (aktivni ugalj) i M-FA (leteći pepeo)) u opsegu pH vrednosti od 3 do 8, takođe se uočava neslaganje sa rezultatima dobijenim u ovom radu. Naime, studija je pokazala da se najveći % adsorpcije postiže na pH 7, za M-CNT, M-FA i M-CNF, dok je M-AC pokazao najveći afinitet na pH 4. Smanjeno uklanjanje Cd(II) u

kiselom medijumu pri niskim pH vrednostima pripisano je kompeticiji između  $H^+$  i  $Cd(II)$  jona za ista adsorpciona mesta i niskom stepenu disocijacije karboksilnih grupa. Generalno, adsorpcija  $Cd(II)$  jona bila je veća u alkalnoj sredini, jer se povećanjem pH povećava i negativno naelektrisanje površine, kao i kapacitet adsorpcije usled prisustva elektrostatičkih interakcija. Pretpostavlja se da je veći kapacitet adsorpcije  $Cd(II)$  pri pH 7 verovatno posledica jonizacije kiselih funkcionalnih grupa (karboksilne grupe). Međutim,  $Cd(II)$  joni su skloni da se istalože u obliku  $Cd(OH)_2$  na višim pH vrednostima. Ova pojava slabi elektrostatičke interakcije i smanjuje adsorpciju (Ihsanullah et al., 2015). Do sličnih zaključaka došli su i Kosa i sar. (2012) kada je u pitanju adsorpcija  $Cd(II)$  na MWCNT i 8-hidroksihinolin MWCNT u opsegu pH od 2 do 9. Povećanjem pH vrednosti sa 6 na 9 značajno se povećava % adsorbovanog kadmijuma, sa 14,3% na 61,7% na MWCNT i od 40,67% na 100% na MWCNT funkcionalizovanim sa 8 hidroksihinolinom. Što se tiče adsorpcije  $Cu(II)$  i  $Pb(II)$  na pomenutim adsorbentima, takođe sa porastom pH vrednosti raste stepen uklanjanja za oba metala i dostiže maksimalne vrednosti na pH 5,5 za  $Cu(II)$  i na pH 7 za  $Pb(II)$  na MWCNT i na pH 3 za  $Cu(II)$  i na pH 6 za  $Pb(II)$  na 8 hidroksihinolin - MWCNT.

Joni  $Cu(II)$  i  $Cd(II)$  su na pH 8-11 prisutni u obliku nisko rastvornih hidroksida za čije je uklanjanje iz rastvora u najvećoj meri odgovorna precipitacija, a ne adsorpcija, tako da u skladu s tim dobijeni rezultati nisu prikazani (slika 4.2 i 4.4; Ihsanullah et al., 2015).

Da bi se u potpunosti razjasnio mehanizam adsorpcije neopohodno bi bilo izvršiti mnogo detaljniju karakterizaciju površine adsorbenta.

#### 4.4.3 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju šestovalentnog hroma

U zavisnosti od koncentracije jona  $Cr(VI)$  i pH vrednosti, različiti oblici pomenutog metala mogu biti prisutni u vodenoj sredini. Pošto su joni hromata slabe baze, na niskim pH vrednostima dominantno su prisutni u obliku  $HCrO_4^-$  jona ( $pK_a = 6,49$ ) i eventualno u obliku  $H_2CrO_4$  ( $pK_a = 0,74$ ), koji se nalaze u ravnoteži sa dihromatnim jonom  $Cr_2O_7^{2-}$ . Hromna kiselina,  $H_2CrO_4$ , je dosta jaka, te se potpuno protonovani oblik može naći tek na  $pH < 1$ . Na pH vrednostima višim od 7 u rastvoru postoji samo  $CrO_4^{2-}$  jon, dok je u intervalu pH vrednosti između 1 i 6 dominantna vrsta  $HCrO_4^-$  (King, 2001).



Analizom eksperimentalno dobijenih podataka (tabela 4.5.) uočava se da kapacitet adsorpcije raste sledećim redom  $\text{pH } 11 < \text{pH } 6 < \text{pH } 3 < \text{pH } 4,5$  ( $4,79 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $4,94 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $20,9 \text{ mg g}^{-1}$  i  $27,5 \text{ mg g}^{-1}$ ). Dobijeni rezultati su u skladu sa očekivanjima hemije površine i hemije samog metala. Naime, najviša  $q_m$  vrednost na  $\text{pH } 4,5$  objašnjava se prisusutvom dominantne vrste  $\text{HCrO}_4^-$  jona na pomenutoj  $\text{pH}$ , kao i postojanjem elektropozitivne površine MWCNT-NH<sub>2</sub> usled protonacije -NH<sub>2</sub> grupe u kiseloj sredini, pa dolazi do povoljnog elektrostatičkog privlačenja između oksidovanih jona  $\text{HCrO}_4^-$  i NH<sub>3</sub><sup>+</sup> grupe (Huang and Cheng, 2009; Hu et al., 2009). Na  $\text{pH } 3$  opaža se blago opadanje kapaciteta za adsorpciju hroma što se može objasniti prevođenjem Cr(VI) u termodinamički stabilniji Cr(III) oblik što se dešava u kiseloj sredini (Dobrowolski and Stefaniak, 2000; Mor et al., 2007). Naime, Beukes i sar. (2000) su pokazali da se ova promena dešava veoma brzo na  $\text{pH } 2,4$  ( $\text{p}K_a$  2,4). MWCNT-NH<sub>2</sub> pokazuju vrlo sličan kapacitet adsorpcije na  $\text{pH } 6$  i  $\text{pH } 11$ . Na  $\text{pH } 6$  dominantna vrsta su  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  joni, i s obzirom da je na datoj  $\text{pH}$  površina MWCNT-NH<sub>2</sub> pozitivno naelektrisana, očekivano je da između adsorbenta i adsorbata postoje odbojne elektrostatičke interakcije, koje vezivanje  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , od strane adsorbenta, čine manje efikasnim. Dalji porast  $\text{pH}$  i prekoračenje vrednosti  $\text{pH}_{\text{tnn}}$ , praćeni su promenom prirode naelektrisanja površine adsorbenta, kao i dominantnog oblika metala. Uspostavljanje elektronegativne prirode površine MWCNT-NH<sub>2</sub>, kao i prisusutvo dominantnih  $\text{CrO}_4^{2-}$  jona takođe nepovoljno utiču na vezivanje  $\text{CrO}_4^{2-}$  od strane adsorbenta, i čine ga manje efikasnim iz istog razloga kao i u slučaju  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ . Uticaj  $\text{pH}$  vrednosti na uklanjanje Cr(VI) iz rastvora različitih jonskih jačina (0,1; 0,01 i 0,001 M NaClO<sub>4</sub>) istraživali su Hu i sar. (2009). Rezultati su pokazali da je adsorpcija Cr(VI) iz vodenog rastvora oksidovanim MWCNT bila nezavisna od jonske jačine, ali vrlo zavisna od  $\text{pH}$  vrednosti rastvora. Efikasnost adsorpcije se smanjivala sa porastom  $\text{pH}$ . Maksimalna adsorpcija postignuta je na  $\text{pH} \approx 2$ , dok na  $\text{pH} > 6$  do adsorpcije Cr(VI) na oksidovanim MWCNT nije ni došlo. Naime, jonska jačina rastvora može uticati na debljinu dvostrukog električnog sloja i potencijal površine, što utiče na adsorbovanje jona. Spoljašnje sferni kompleksi su osetljiviji na promenu jonske jačine od unutrašnje sfernih kompleksa, jer se joni iz pozadinskog rastvora nalaze u istoj ravni kao i spoljašnje sferni kompleksi. Uopšteno, mehanizam sorpcije površinskih kompleksa značajno je uslovljen  $\text{pH}$  vrednošću rastvora, dok je sorpcioni mehanizam jonske izmene uslovljen jonskom jačinom. Na osnovu toga, prezentovano je da do adsorpcije Cr(VI) na oksidovanim MWCNT dolazi zahvaljujući građenju površinskih kompleksa, a ne usled jonske izmene. Vrednosti Langmuir-

ovih kapaciteta dobijenih na pH 2,88 za različite koncentracije jona Cr(VI) ( $0,75 \text{ g L}^{-1}$ ;  $1 \text{ g L}^{-1}$ ;  $1,25 \text{ g L}^{-1}$  i  $1,80 \text{ g L}^{-1}$ ) bile su i desetak puta niže ( $2,6039 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $2,877 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $2,8438 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $3,0447 \text{ mg g}^{-1}$ ) u odnosu na maksimalnu  $q_m$  postignutu na pH 3 za MWCNT-NH<sub>2</sub> u ovom radu koja je iznosila  $20,9 \text{ mg g}^{-1}$ .

#### 4.4.4 Poređenje efikasnosti uklanjanja arsena i metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> sa efikasnošću drugih ispitivanih i komercijalnih adsorbenata

Poređenje rezultata ove doktorske disertacije sa literaturnim podacima dobijenim za različite vrste CNT (izvorne i na različite načine modifikovane) (tabela 4.6), i sa podacima dobijenim za NMO, “low-cost” adsorbente i komercijalne adsorbente (npr. AC) (poglavlje 2.6; tabela 2.3) koji se koriste za uklanjanje arsena i jona metala, može se uočiti da se MWCNT-NH<sub>2</sub> ističu visokim kapacitetom uklanjanja pomenutih jona na svim ispitivanim pH vrednostima. U tabeli 2.6 pored literaturnih podataka, prikazani su kapaciteti adsorpcije MWCNT-NH<sub>2</sub> korišćenih u ovoj studiji za uklanjanje As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na pH 6, iako na toj pH vrednosti nisu postignuti maksimalni kapaciteti ovog adsorbenta za sve ispitivane adsorbate. Ova pH vrednost je izabrana radi lakšeg poređenja sa literaturnim podacima, kao i zbog činjenice što je to pH vrednost najbliža opsegu relevantnom za tretman voda. S druge strane, to je pH vrednost najbliža relevantnim uslovima u životnoj sredini, a rezultati pokazuju da ispitivani materijali na ovoj pH pokazuju značajan afinitet i adsorpcioni kapacitet što znači da će se metali na njima adsorbovati i posledično deponovati u sedimentima. Dodatno, većina radova s kojima je vršeno poređenje rađena je u opsegu pH vrednosti 5-7.

Poređenje kapaciteta MWCNT-NH<sub>2</sub> sa kapacitetima CNT, NMO, AC i “low-cost” adsorbenata za uklanjanje arsena i jona metala, dovelo je do sledećih zaključaka:

- Ispitivani adsorbent MWCNT-NH<sub>2</sub> i rezultati ovog rada su pokazali bolji adsorpcioni kapacitet u odnosu na: krečnjak, glinu, tanin, “izvorne CNT” i TiO<sub>2</sub> za Cd(II); krečnjak, hematit, morske alge i piljevinu, TiO<sub>2</sub> i “izvorne CNT” za Cu(II); krečnjak, zeolite, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> i tanin za Pb(II); krečnjak, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanin, zeolite, glinu, AC i “izvorne” CNT za Cr(VI);

- MWCNT-NH<sub>2</sub> se odlikuju značajno većim kapacitetom adsorpcije, koji je od 7-10 puta veći u odnosu na neke od navedenih “low-cost” adsorbenata (morske alge, piljevina, smeša morskih algi i piljevine, itd.) kada su u pitanju dvovalentni joni metala i čak i do 1000 puta veći kada je u pitanju uklanjanje arsena (muskovit, biomasa, kosti ribe). Generalno, na osnovu podataka prikazanih u tabeli 4.6 uočava se da su kapaciteti adsorpcije “izvornih” CNT u većini slučajeva niski, ali se značajno povećavaju nakon funkcionalizacije CNT, naročito oksidacije sa HNO<sub>3</sub>, NaClO i KMnO<sub>4</sub> (Wang *et al.*, 2007a; Wang *et al.*, 2007b; Ren *et al.*, 2011b).
- U poređivi kapaciteti adsorpcije MWCNT-NH<sub>2</sub> postignuti su za: CeO<sub>2</sub> za As(V), AC iz kore eukaliptusa, oksidovane MWCNT i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za Cu(II); oksidovane MWCNT, grafovane MWCNT i glinu za Cd(II); citosan i oksidovane MWCNT za Cr(VI).
- bolji adsorpcioni kapaciteti NMO i “low-cost” adsorbenata u poređenju sa adsorpcionim kapacitetom MWCNT-NH<sub>2</sub> za uklanjanje metala postignuti su za citosan, zeolite i oksidovane listove CNT za Cd(II); getit, ZnO, oksidovane listove CNT za Cu(II); TiO<sub>2</sub>, citosan i MnO<sub>2</sub>-CNT za Pb(II); CeO<sub>2</sub> za Cr(VI).

Ova poređenja ukazuju na to da se MWCNT-NH<sub>2</sub> mogu koristiti za efikasno uklanjanje teških metala iz vode. Maksimalno postignuti kapaciteti uklanjanja za As(III), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na osnovu  $q_m$  vrednosti, postignuti su na pH 3, dok je u slučaju Cu(II) maksimalno uklanjanje postignuto na pH 4,5.

#### 4.5 UTICAJ ANJONA NA ADSORPCIJU ARSENA I ODABRANIH JONA METALA

Ranija istraživanja su pokazala da različiti anjoni mogu stupiti u kompeticiju sa jonima teških metala i da direktno ili indirektno mogu uticati na njihovu adsorpciju (*Inglezakis et al., 2003; Inglezakis et al., 2005*). Hloridi, nitrati, sulfati i fosfati su tipični sastojci prirodnih voda, kao i voda koje je potrebno podvrgnuti tretmanu, pa mogu uticati na efikasnost tretmana vode (*Tchobanoglous, 2003; Zhu et al., 2007*).

Uticao anjona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) na adsorpciju arsena i odabranih metala ispitan je u ravnotežnim uslovima na pH 4,5. Modelovanje eksperimentalnih podataka za adsorpciju As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u prisustvu anjona vršeno je primenom Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela (slike 4.15, 4.16, 4.18, 4.19 i 4.20). Uporedo sa adsorpcionim izotermama u prisustvu anjona, na slikama su prikazane izoterme dobijene u dejonizovanoj vodi na pH 4,5. Dobijeni parametri adsorpcije za oba modela dati su u tabelama 4.7 - 4.11. Iako koeficijenti determinacije prikazani u odeljcima koji slede (4.5.1 - 4.5.5), ukazuju da oba modela podjednako dobro opisuju proces adsorpcije bez i u prisustvu kompetirajućih anjona, rezultati prikazani u poglavlju 4.5.2 biće tumačeni na osnovu parametara Freundlich-ovog modela. Naime, nelinearnom regresionom analizom nije bilo moguće utvrditi kapacitete adsorpcije ( $q_m$ ) za Cu(II) u prisustvu anjona, što praktično potvrđuje i sam izgled Langmuir-ovih izotermi (linearan oblik). Ovaj oblik izoterme je često prisutan kod rastvora sa uskim rasponom koncentracija ili kod rastvora gde je koncentracija zagađujućih materija prisutna u tragovima. Eventualno, za pomenut oblik izotermi moglo bi biti zaslužno i prisustvo anjona u matriks rastvorima.

U cilju ispitivanja uticaja anjona na adsorpciju arsena i odabranih metala, koeficijenti raspodele ( $K_d$ ) su poređeni sa veličinom jonskog radijusa i energijama hidratacije ispitivanih adsorbata. Dobijeni rezultati su prikazani u poglavljima koja slede 4.5.1 - 4.5.5.

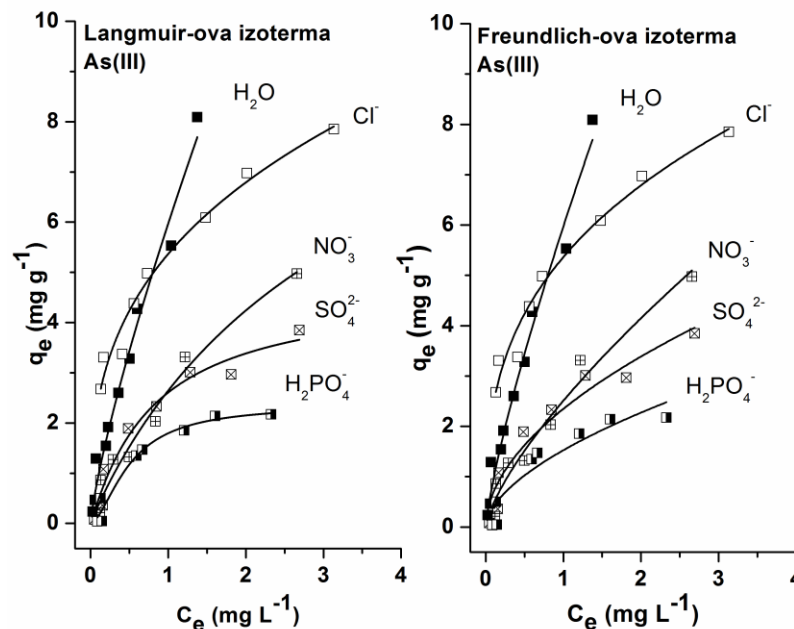
Važno je napomenuti da se dodatkom odabranih anjona menjala jonska jačina rastvora, jer su korišćene soli različitih metala. Naime, bez obzira što je koncentracija ispitivanih anjona bila ista (0,01 M), jonska jačina rastvora opadala je sledećim redosledom  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{NO}_3^- > \text{DI}$  (I=0,04; I=0,03; I=0,01; I=0,01, redom). Prisustvo različitih anjona i katjona, kao i njihova koncentracija (jonska jačina) u rastvoru, mogu na različite načine da utiču na adsorpciju

jona teških metala. Konkretno, može doći do kompeticije katjona iz pozadinskog elektrolita sa jonima teškog metala za dostupna adsorpciona mesta. Takođe, prisutni anjoni mogu da grade u vodi rastvorljive metal-anjon komplekse ili se mogu taložiti zajedno sa jonima metala (*Collins et al., 1999; Yang et al., 2012*). Uticaj različitih katjona na adsorpciju jona teških metala razlikuje se usled različitih fizičko-hemijskih osobina samih katjona, dok se za anjone, stepen kompleksiranja razlikuje za svaki anjon ponaosob. Takođe, različiti metal-anjon kompleksi imaju različita naelektrisanja, veličinu i različite afinitete ka površini adsorbenta (*Doula and Ioannou, 2003*).

Na osnovu podataka za energije hidratacije različitih anjona datih u tabeli 2.4 (poglavlje 2.10.2), i uzimajući u obzir eksperimentalne uslove u ovom radu (pH 4,5) očekivani efekat prisustva anjona u rastvoru, ako se u obzir uzme samo efekat hidratacije na proces adsorpcije (sledeći logiku da hidratizani joni slabije interaguju bilo sa površinom, bilo sa samim metalnim jonima), rašće u sledećem nizu:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ .

#### 4.5.1 Uticaj anjona na adsorpciju arsena na MWCNT-NH<sub>2</sub>

Parametri dobijeni modelovanjem adsorpcionih izoterma predstavljani su u tabeli 4.7, a Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme za adsorpciju As(III) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona date su na slici 4.15.



**Slika 4.15** Langmuir-ove i Freundlichove adsorpcione izoterme za adsorpciju As(III) na MWCNT- NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

**Tabela 4.7** Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela za adsorpciju As(III) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

As(III)											
Rastvor	Langmuir					Freundlich					
	$C_0$ (mgL <sup>-1</sup> )	$K_L$ (Lmg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mgg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mgg <sup>-1</sup> )/ (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	$n$	$K_d$ (Lg <sup>-1</sup> )			$R^2$
								0,1	0,5	3	
								(mgL <sup>-1</sup> )			
d H <sub>2</sub> O*	0,05-2	0,32	24,77	0,98-0,58	0,971	5,97	0,80	9,46	6,86	4,79	0,979
0,01 M Cl <sup>-</sup>	0,1-4	2,41	8,267	0,85-0,09	0,968	5,36	0,34	24,5	8,47	2,60	0,974
0,01 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1-3,5	0,33	11,86	0,97-0,48	0,965	2,51	0,72	4,78	3,05	1,85	0,960
0,01 M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05-3,5	1,12	4,702	0,93-0,18	0,960	2,35	0,15	16,6	4,24	0,92	0,932
0,01 M H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,1-2,5	1,05	2,363	0,88-0,21	0,943	1,53	0,13	11,3	2,80	0,59	0,879

\*dH<sub>2</sub>O - dejonizovana voda

Adsorpciju arsena u prisustvu anjona podjednako dobro opisuju i Langmuir-ov i Freundlich-ov model što se može zaključiti na osnovu koeficijenata determinacije datih u tabeli 4.7. Izoterme za As(III) u prisustvu svih anjona, kao i u dejonizovanoj vodi, bile su nelinearne sa koeficijentima nelinearnosti u opsegu od 0,13 do 0,80. Odstupanje koeficijenta nelinearnosti od 1 oslikava energetska heterogenost površine adsorbenta, odnosno ukazuje na postojanje vezivnih mesta na površini adsorbenta koji se razlikuju u svom afinitetu prema adsorbatu. Koeficijenti nelinearnosti manji od 1 ukazuju da afinitet adsorbenta prema As(III) opada sa porastom koncentracije As(III). Dobijeni poredak koeficijenata nelinearnosti za As(III) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u prisustvu anjona bio je sledeći: fosfati (n=0,13) < sulfati (n=0,15) < hloridi (n=0,34) < nitrati (n=0,72) < dejonizovana voda (0,80).

Adsorpcioni koeficijenti ( $K_F$ ) nalaze se u opsegu od 1,53 do 5,97 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>. Najviša vrednost adsorpcionog koeficijenta dobijena je u dejonizovanoj vodi. S obzirom na to da direktno poređenje  $K_F$  vrednosti nije moguće zbog nelinearnosti izoterma i različitih jedinica za  $K_F$ , dobijeni rezultati su tumačeni na osnovu  $K_d$  vrednosti za tri ravnotežne koncentracije ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  i  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ) korišćenjem jednačine (2.16) i Freundlich-ovih parametara datih u tabeli 4.7.

Poređenjem  $K_d$  vrednosti, pri ravnotežnoj koncentraciji As(III) od  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , uočava se da prisustvo sulfata i hlorida povećava afinitet ka arsenu, dok je prisustvo nitrata imalo suprotan efekat. Porastom ravnotežne koncentracije ( $C_e = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) blago pozitivan efekat ostvaren je samo u prisustvu hlorida, dok je u svim ostalim slučajevima, kao i pri  $C_e = 3 \text{ mg L}^{-1}$ , prisustvo anjona smanjilo afinitet ka arsenu. Dobijene  $K_d$  vrednosti pokazuju opadajući trend sa povećanjem ravnotežne koncentracije za sve odabrane anjone. Pretežno negativan efekat anjona u oblasti viših koncentracija potvrđuju i adsorpcioni kapaciteti dobijeni iz Langmuir-ovog modela koji su u prisustvu anjona od 2 do 10 puta manji u odnosu na dejonizovanu vodu.

Negativan uticaj nitrata (pri svim odabranim ravnotežnim koncentracijama) u skladu je s očekivanjima, s obzirom na manju veličinu radijusa nitratnog anjona od  $1,79 - 1,89 \text{ \AA}$  (Gržetić, 1996; Waddington, 1959) u odnosu na radijus okso-anjona od  $2,48 \text{ \AA}$  (Waddington, 1959) i najmanju energiju hidratacije od svih ispitivanih anjona ( $-314 \text{ kJ/mol}$ ). Prema tome, negativan uticaj nitrata posledica je najverovatnije kompeticije nitratnog anjona za ista adsorpciona mesta na površini adsorbenta.

Jonski radijus  $\text{Cl}^-$  vrlo je sličan jonskom radijusu nitrata ( $1,72 - 1,81 \text{ \AA}$ ) (Gržetić, 1996; Wallace *et al.*, 2003) pa bi u skladu s tim trebalo očekivati sličan efekat hloridnih jona na uklanjanje okso-anjona iz posmatranog matriks rastvora kao u slučaju nitrata. Međutim, hloridni joni suprotno očekivanju, povećavaju afinitet adsorbenta za adsorpciju u oblasti niskih koncentracija ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ovo bi se eventualno moglo tumačiti višom energijom hidratacije  $\text{Cl}^-$  jona ( $-378 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) u odnosu na  $\text{NO}_3^-$  ( $-314 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Smith, 1977), što sa sobom povlači i nešto niži afinitet hlorida ka adsorpciji. Naime, od ranije je poznato da hidratacija smanjuje afinitet za adsorpciju, odnosno jonsku izmenu, jer se voluminozni hidratizirani kompleksi teže adsorbuju od manjih slobodnih jona. Hidratizirani joni manjeg radijusa mogu lakše da prođu (difunduju) u poroznu strukturu, koja nije dostupna voluminoznim vrstama (Igwe and Abia, 2007; Xiao and Thomas, 2004).

Takođe, pozitivan efekat na uklanjanje As(III) imalo je prisustvo sulfata, samo u oblasti niskih koncentracija ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), dok je pri višim ravnotežnim koncentracijama As(III) afinitet manji u prisustvu sulfata. Kada su u pitanju sulfati, jonski radijus sulfata je sličan radijusu arsenitnog jona, pa se može očekivati kompeticija za ista adsorpciona mesta na površini adsorbenta, što je i uočeno u oblasti visokih koncentracija As(III). Dodatno, energija hidratacije

$\text{SO}_4^{2-}$  je najviša od ispitivanih anjona i iznosi  $1035 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Smith, 2015), što može objasniti pozitivan uticaj sulfata na adsorpciju As(III) pri najnižoj odabranoj ravnotežnoj koncentraciji.

Fosfatni jon se pri ispitivanoj pH nalazi u obliku  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  čija je veličina nešto manja u odnosu na veličinu anjona  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  ( $2,00 \text{ \AA}$ , odnosno  $2,48 \text{ \AA}^1$ , redom) (Smith, 2015), pa bi trebalo očekivati negativan uticaj fosfata na uklanjanje As(III) iz rastvora, kao što se i pokazalo pri višim odabranim ravnotežnim koncentracijama, dok je na najnižoj uticaj na adsorpciju blago pozitivan. Dihidrogen fosfatni jon je istog naelektrisanja, zbog čega joni dihidrogen fosfata mogu stupiti u kompeticiju sa  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  za ista adsorpciona mesta na površini MWCNT-NH<sub>2</sub>. Međutim, koncentracija jona dihidrogen fosfata je mnogo veća u odnosu na arsenitni jon, pa bi veći koncentracioni gradijent dihidrogen fosfatnih jona trebao dovesti i do njegove veće adsorpcije na MWCNT-NH<sub>2</sub>, kao što je i uočeno na višim odabranim ravnotežnim koncentracijama. U oblasti niskih koncentracija As(III), blago povećanje afiniteta bi se moglo objasniti činjenicom da koncentracija pozadinskog elektrolita utiče na debljinu i potencijal granične površine dvostrukog sloja, a samim tim i na vezivanje adsorbata. Spoljašnje-sferni kompleksi su osetljiviji na promenu jonske jačine u odnosu na unutrašnje-sferne komplekse, jer se joni iz pozadinskog elektrolita nalaze u istoj ravni kao i spoljašnje-sferni kompleksi. Stoga se možda može pretpostaviti da je adsorpcija As(III) povezana sa građenjem unutrašnje-sfernih kompleksa tokom samog procesa adsorpcije na nižoj ravnotežnoj koncentraciji (Ge et al., 2014).

Guan i sar. (2009) su ispitivali uklanjanje As(III) u prisustvu sulfata, fosfata, silikata i huminske kiseline sa  $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)}$  u rasponu pH vrednosti od 4-9. Uočeno je da prisustvo sulfata ima zanemarljiv učinak na uklanjanje As(III) pri pH od 4-5, dok sa porastom pH vrednosti procenat uklanjanja se smanjuje za 6,5 - 36,0% pri koncentraciji sulfatnih jona od 50–100  $\text{mg L}^{-1}$ . Međutim, dalje povećanje koncentracije sulfata nije rezultiralo većim smanjenjem procenta uklanjanja As(III), što je ukazalo na zasićenost dostupnih mesta za adsorpciju  $\text{SO}_4^{2-}$ . Istraživanje je takođe pokazalo da je uklanjanje arsena vrlo osetljivo na prisustvo visokih koncentracija fosfata, pri čemu je procenat uklanjanja smanjen sa 99,1% u odsustvu fosfata na 39,5%, pri koncentraciji fosfata od 2,5  $\text{mg L}^{-1}$  pri pH 5.

---

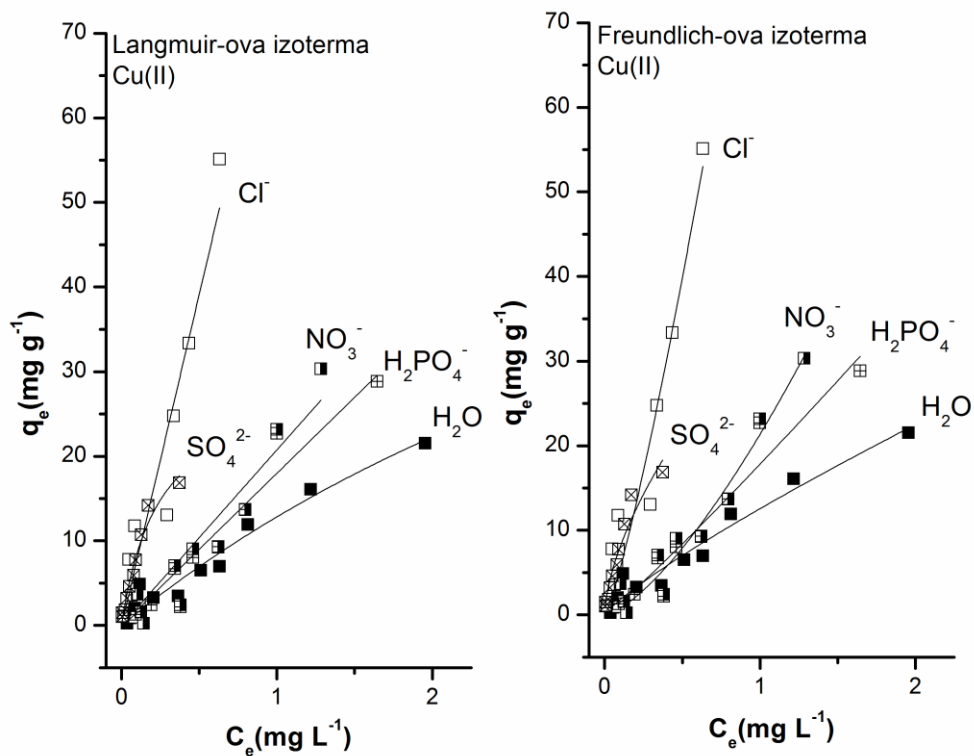
<sup>1</sup> Podatak za veličinu oksidnog anjona  $\text{AsO}_3^-$  nije dostupan, pa će se zbog slične građe oksidnog anjona koristiti podatak dostupan za  $\text{AsO}_4^{3-}$  za tumačenje dobijenih rezultata



Rezultati u ovom radu su uglavnom u skladu sa literaturnim podacima, jer je u oblasti srednjih i viših koncentracija u prisustvu svih ispitivanih anjona uočen negativan uticaj na adsorpciju arsena.

#### 4.5.2 Uticaj anjona na adsorpciju bakra na MWCNT-NH<sub>2</sub>

Langmuir-ove i Freundlich-ove adsorpcione izoterme za adsorpciju Cu(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu kompetirajućih anjona prikazane su na slici 4.16. Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela predstavljeni su u tabeli 4.8.



Slika 4.16 Langmuir-ove i Freundlich-ove adsorpcione izoterme za adsorpciju Cu(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

**Tabela 4.8** Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela za adsorpciju Cu(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

Cu(II)											
Rastvor	Langmuir					Freundlich					
	$C_0$ (mgL <sup>-1</sup> )	$K_L$ (Lmg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mgg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mgg <sup>-1</sup> )/ (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	$n$	$K_d$ (Lg <sup>-1</sup> )			$R^2$
								0,1 (mgL <sup>-1</sup> )	0,5 (mgL <sup>-1</sup> )	3 (mgL <sup>-1</sup> )	
d H <sub>2</sub> O*	0,03-2	0,19	81,29	0,99-0,72	0,984	12,6	0,84	18,2	14,1	10,6	0,981
0,01 M Cl <sup>-</sup>	0,05-3	-**	-	-	0,966	83,1	1,01	81,2	82,5	84,0	0,966
0,01 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1-3	-**	-	-	0,924	21,6	1,37	9,21	16,7	32,4	0,970
0,01 M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05-1,5	4,01	28,68	0,83-0,14	0,987	33,0	0,97	35,4	33,7	31,9	0,970
0,01 M H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,1-3	-**	-	-	0,941	17,8	1,09	14,5	16,7	19,6	0,934

\*dH<sub>2</sub>O - dejonizovana voda \*\*- Langmuir-ov model nije mogao da se primeni

Adsorpcija bakra u prisustvu svih ispitivanih anjona, osim sulfata, uspešno je opisana samo Freundlich-ovim modelom. U slučaju dejonizovane vode i u prisustvu sulfata  $n < 1$  ( $n = 0,84-0,97$ ), što znači da sa porastom koncentracije adsorbata opada slobodna energija adsorpcije. U prisustvu hlorida i fosfata  $n \approx 1$ , izoterma je linearna i tada je slobodna energija adsorpcije ista pri svim koncentracijama adsorbata. U prisustvu nitrata  $n > 1$ , izoterma je konveksna, pa sa porastom koncentracije adsorbata raste i slobodna energija za dalju adsorpciju. Dobijeni poredak koeficijenata nelinearnosti za adsorpciju Cu(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona bio je sledeći: dejonizovana voda ( $0,84$ ) < sulfati ( $n=0,97$ ) < hloridi ( $n=1,01$ ) < fosfati ( $n=1,09$ ) < nitrati ( $n=1,37$ ).

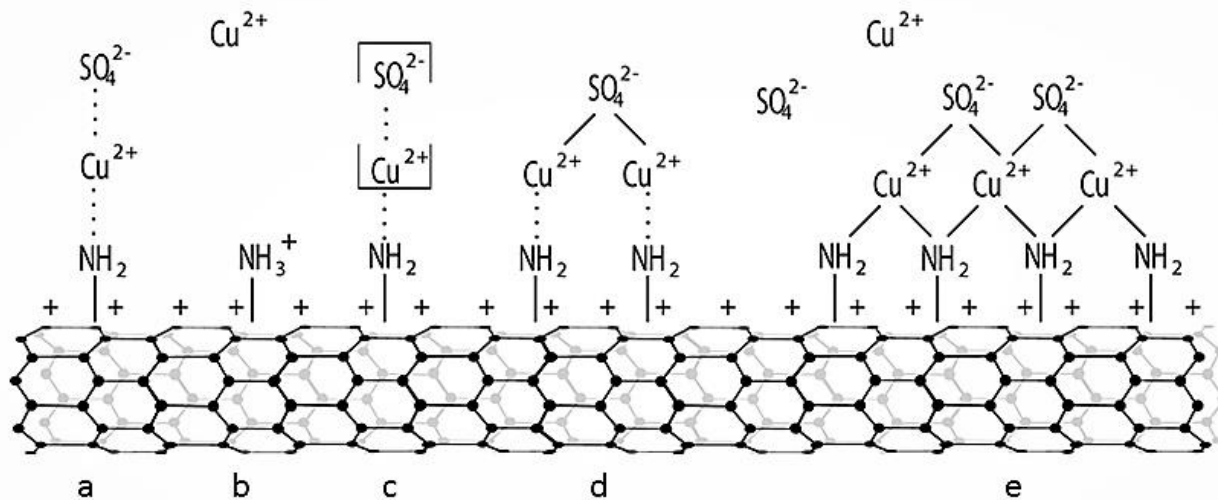
Adsorpcioni koeficijenti ( $K_F$ ) nalaze se u opsegu od 12,6 do 83,1 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>.  $K_d$  vrednosti za tri ravnotežne koncentracije metala, date su u tabeli 4.8. Dobijene  $K_d$  vrednosti u prisustvu anjona pokazuju rastući trend sa povećanjem ravnotežne koncentracije za sve odabrane anjone, osim za sulfate.

Poređenjem  $K_d$  vrednosti, pri ravnotežnoj koncentraciji od 0,1 mg L<sup>-1</sup>, uočava se da je prisustvo hlorida i sulfata imalo pozitivan uticaj na proces uklanjanja Cu(II), pri čemu su  $K_d$  vrednosti iznosile 81,2 L g<sup>-1</sup> odnosno 35,4 L g<sup>-1</sup> redom, u odnosu na 18,2 L g<sup>-1</sup> u dejonizovanoj

vodi. Prisustvo fosfata i nitrata negativno je uticalo na proces uklanjanja Cu(II) u oblasti niskih koncentracija ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ). U oblasti viših ravnotežnih koncentracija Cu(II) ( $C_e = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  i  $C_e = 3 \text{ mg L}^{-1}$ ), uočeno je povećanje afiniteta za adsorpciju Cu(II) u prisustvu svih ispitivanih anjona.

Bakar se na eksperimentalnoj pH nalazio u obliku Cu(II) jona, tako da se uklanjanje iz vodenih rastvora može tumačiti ili kompeticijom Cu(II) za slobodna adsorpciona mesta na površini MWCNT-NH<sub>2</sub> sa H<sup>+</sup> jonima ili građenjem kompleksa. Kako je površina adsorbenta MWCNT-NH<sub>2</sub> pozitivno naelektrisana na pH 4,5, prisutne su repulsione elektrostatičke interakcije između protonovanih amino grupa i Cu(II). Međutim, prisustvo Cl<sup>-</sup> može dovesti do smanjenja odbojnih interakcija i porasta adsorpcije jona metala. Porast adsorpcije mogao bi se objasniti postojanjem privlačnih elektrostatičkih interakcija između same površine adsorbenta odnosno, protonovanih amino grupa i Cl<sup>-</sup>, kao i mogućnošću građenja različitih vrsta kompleksa ([Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> i [CuCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> za n=1 do n=12) (Xia *et al.*, 2010). Važnu ulogu igra i kompeticija između Cl<sup>-</sup> jona i molekula vode za koordinaciju Cu(II) koja utiče na specijalne osobine na taj način nastalog složenog sistema CuCl<sub>2</sub>-MCl<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>O. Sa porastom koncentracije Cl<sup>-</sup>, molekuli vode iz koordinacione sfere Cu(II) se postepeno zamenjuju hloridnim jonima, što ima za posledicu porast aktivnosti molekula vode, a smanjenje aktivnosti Cu(II) jona (Xia *et al.*, 2010). Konstante stabilnosti kompleksa bakra sa hloridnim jonima [CuCl<sub>2</sub>], [CuCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> i [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> redom iznose  $3 \cdot 10^5$ ,  $5 \cdot 10^5$  i  $4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  (Anon, 2017a; 2017b). Na osnovu izloženog, može se pretpostaviti da dolazi do građenja kompleksnih jedinjenja, kao što je npr. [CuCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ili [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> koji će se adsorbovati kao spoljašnje-sferni kompleksi zahvaljujući uspostavljanju elektrostatičkih interakcija sa pozitivno naelektrisanom površinom adsorbenta (Sparks, 1995). Naime, dodavanjem NaCl smanjuje se zeta potencijal na pH < pH<sub>zpp</sub>, tako da koordinacija može biti glavni mehanizam za adsorpciju Cu(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> na pH vrednostima manjim od 6. Smanjenjem zeta potencijala adsorbenta smanjuju se repulzije između čestica, odnosno elektrostatičke odbojne sile između pozitivnih jona Cu(II) i pozitivno naelektrisane površine MWCNT-NH<sub>2</sub>, usled čega se stvaraju povoljniji uslovi za adsorpciju jona Cu<sup>2+</sup> kroz formiranje koordinativno kovalentne veze. Do istih saznanja došli su i Hu *i sar* (2015a) koji su ispitivali uklanjanje Cu(II) u prisustvu NaCl, NaClO<sub>4</sub> i NaNO<sub>3</sub> na amino Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/grafen oksidu (eng. aminated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide, AMGO). Prisustvo anjona uslovalo je pad zeta potencijala i građenje koordinativno kovalentne veze Cu(II) sa površinom AMGO.

Pozitivan efekat sulfata na adsorpciju Cu(II) može se objasniti pomoću niza mehanizama koji su predložili *Lam i sar. (2008)* za adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  u prisustvu sulfata, a koji su prikazani na slici 4.17.



**Slika 4.17** Šematski prikaz predloženih mehanizama za adsorpciju Cu(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u prisustvu  $\text{SO}_4^{2-}$  (slika prilagođena iz *Lam et al., 2008*)

Jedan od mehanizama ukazuje da  $\text{SO}_4^{2-}$  jon stabilizuje adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  na individualnim mestima na površini MWCNT sa amino grupama (slika 4.17a). Druga mogućnost je da  $\text{SO}_4^{2-}$  anjoni direktno reaguju sa pozitivno naelektrisanom površinom MWCNT-NH<sub>2</sub>, što je prikazano na slici 4.17b. Na istoj slici 4.17(c-e) predloženo je još potencijalnih mehanizama putem kojih prisustvo  $\text{SO}_4^{2-}$  jona može dovesti do adsorpcije Cu(II) jona, uključujući i adsorpciju  $[\text{CuSO}_4]^0$  kompleksa na izolovanim mestima na površini MWCNT-NH<sub>2</sub> (slika 4.17c). Isti pozitivan efekat sulfatnih jona na adsorpciju jona bakra na amino  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /grafen oksidu uočili su *Hu i sar. (2015a)*. Oni su pretpostavili da je uticaj  $\text{SO}_4^{2-}$  na adsorpciju Cu(II) povezan sa promenom zeta potencijala usled adsorpcije anjona. Smanjenjem elektrostatičkog potencijala na površini adsorbenta poboljšava se adsorpcija Cu(II) na amino  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /grafen oksidu, zbog smanjenja elektrostatičkog odbijanja između pozitivno naelektrisane površine adsorbenta i Cu(II).

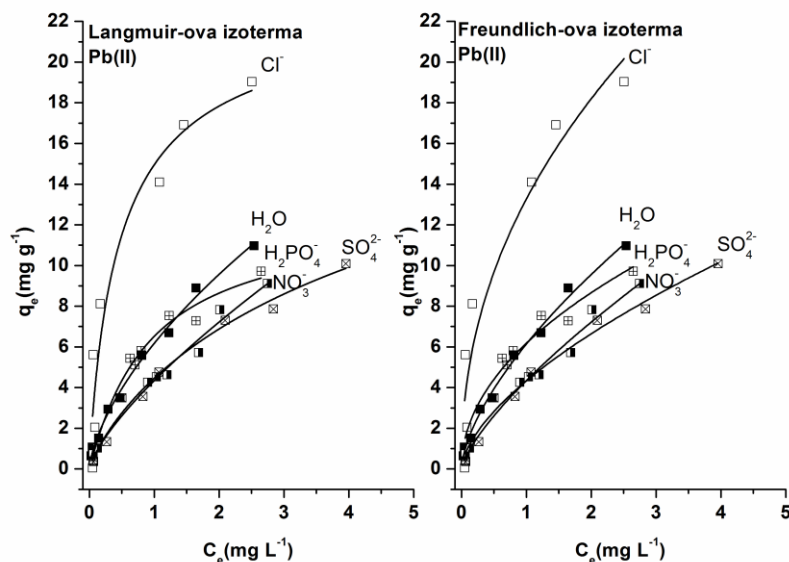
Nitrati su, u ovoj studiji, imali negativan uticaj na proces uklanjanja Cu(II) iz rastvora, pri ravnotežnoj koncentraciji Cu(II) od  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , dok je pri višim ravnotežnim koncentracijama taj uticaj bio pozitivan. *Han i sar. (2006)* su došli do istog zaključka da prisustvo  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  u rastvoru značajno smanjuje efikasnost uklanjanja Cu(II) sa peskom presvučenim

mangan oksidom (eng. manganese oxide coated sand, MOCS). Smanjenje uklanjanja bakra u prisustvu  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  može se pripisati kompetiji između  $\text{Cu}(\text{II})$  i katjona iz soli za slobodna raspoloživa mesta na površini adsorbenta. Do istih zaključaka su došli i *Phuengprasop i sar. (2011)*, koji su uočili da prisustvo  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,01 M i 0,5 M) takođe značajno smanjuje efikasnost uklanjanja  $\text{Cu}(\text{II})$ . Sa povećanjem koncentracije soli, učinak se dodatno smanjuje. Dobijeni rezultati mogu se objasniti kompeticijom između metalnih jona od interesa i drugih katjona za adsorpciju na površini gvožđe oksida.

U prisustvu fosfata, pri ravnotežnoj koncentraciji od  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , adsorpcija  $\text{Cu}(\text{II})$  bila je smanjena, dok se sa porastom ravnotežne koncentracije ( $C_e = 0,5$  i  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ) taj uticaj menjao. Na pH vrednosti na kojoj je izveden eksperiment (pH 4,5) adsorbent je bio pozitivno naelektrisan ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ttn}}$ ), što omogućava lakšu adsorpciju negativno naelektrisanog dihidrogen fosfatnog jona na adsorbentu. Dodatno, koncentracija jona dihidrogen fosfata je mnogo veća u odnosu na koncentraciju jona bakra, pa postoji veći koncentracioni gradijent  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  jona koji će se pri tim uslovima verovatnije u većoj meri vezivati na površini adsorbenta nego joni bakra. S obzirom da su fosfati dodati u rastvor u obliku  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , joni kalijuma mogu dovesti do nakupljanja pozitivnog naelektrisanja oko nanomaterijala, što dodatno može negativno da utiče na adsorpciju dvovalentnih metala (*Kosa et al., 2012*). *Li i sar. (2006a)*, su došli do istih saznanja kada je u pitanju adsorpcija jona bakra na prirodnom hematitu. Naime, rezultati su pokazali da je efekat prisutan u širokom opsegu koncentracija katjona i pH vrednosti rastvora. Fosfati grade unutrašnje-sferne komplekse na površini minerala i samim tim zauzimaju dostupna adsorpciona mesta za vezivanje teških metala. *Hu i sar. (2015a)* su došli do suprotnih saznanja (u odnosu na ravnotežnu koncentraciju  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  u ovoj studiji) kada je u pitanju uklanjanje  $\text{Cu}(\text{II})$  sa amino  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / grafen-oksidi adsorbentom, kao i *Tiberg i sar. (2013)*, kada se radi o ferihidratu. Međutim, rezultati poslednje dve studije su u skladu sa rezultatima ove studije dobijenim na višim ravnotežnim koncentracijama. Pozitivan efekat pri višim  $C_e$  može se tumačiti smanjenjem zeta potencijala  $\text{MWCNT-NH}_2$  u rastvoru sa prisutnim  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  u odnosu na dejonizovanu vodu. Naime,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zauzimaju adsorpciona mesta na površini  $\text{MWCNT-NH}_2$  i grade unutrašnje-sferne komplekse, usled čega dolazi do pada električnog potencijala u blizini čvrste površine.

### 4.5.3 Uticaj anjona na adsorpciju olova na MWCNT-NH<sub>2</sub>

Na slici 4.18 prikazane su Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme za adsorpciju Pb(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu ispitivanih anjona. Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela dati su u tabeli 4.9.



Slika 4.18 Langmuir-ove i Freundlich-ove adsorpcione izoterme za adsorpciju Pb(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

Tabela 4.9 Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela za adsorpciju Pb(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

<i>Pb(II)</i>											
Rastvor	<i>Langmuir</i>					<i>Freundlich</i>					
	$C_0$ (mgL <sup>-1</sup> )	$K_L$ (Lmg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mgg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mgg <sup>-1</sup> )/ (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	$n$	$K_d$ (Lg <sup>-1</sup> )			$R^2$
								0,1 (mgL <sup>-1</sup> )	0,5 (mgL <sup>-1</sup> )	3 (mgL <sup>-1</sup> )	
d H <sub>2</sub> O*	0,05-3	0,50	19,37	0,98-0,41	0,985	6,14	0,64	14,1	7,88	4,13	0,993
0,01 M Cl <sup>-</sup>	0,05-2,5	2,65	21,03	0,88-0,13	0,921	13,3	0,46	46,1	19,3	7,35	0,900
0,01 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1-3	0,21	25,17	0,98-0,61	0,974	4,34	0,73	8,08	5,23	3,23	0,981
0,01 M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05-4,5	0,40	15,83	0,98-0,36	0,980	4,33	0,62	10,4	5,63	2,85	0,978
0,01 M H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,05-3	1,02	12,87	0,95-0,25	0,972	6,18	0,49	20,0	8,80	3,53	0,941

\*dH<sub>2</sub>O - dejonizovana voda

Na osnovu koeficijenata determinacije može se zaključiti da oba modela podjednako dobro opisuju adsorpciju jona olova na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona. Sve dobijene izoterme su bile nelinearne, a koeficijenti nelinearnosti su se kretali u opsegu od 0,46 do 0,73. Dobijeni poredak nelinearnosti za adsorpciju Pb(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona bio je sledeći: hloridi (n=0,46) < fosfati (n=0,49) < sulfati (n=0,62) < dejonizovana voda (0,64) < nitrati (n=0,73).

Adsorpcioni koeficijenti ( $K_F$ ) nalaze se u opsegu od 4,33 do 13,3(mg g<sup>-1</sup>)/(mg L<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>, a najveći afinitet za adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub> joni olova su pokazali u prisustvu jona hlorida.

Poređenjem  $K_d$  vrednosti, na sve tri ravnotežne koncentracije ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_e = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  i  $C_e = 3 \text{ mg L}^{-1}$ ) može se zaključiti da je prisustvo hlorida imalo jasan pozitivan uticaj na adsorpciju Pb(II), fosfati su povećali afinitet površine ka jonima olova jedino u oblasti niskih koncentracija, dok je prisustvo nitrata i sulfata negativno uticalo na uklanjanje posmatranog metala. Parametri Langmuir-ovog modela dovode do istih zaključaka kada se posmatra uticaj hlorida, sulfata i fosfata. Neslaganje se uočava jedino kod uticaja nitrata čije prisustvo je dovelo do blagog povećanja adsorpcionog kapaciteta,  $q_m$ , u odnosu na adsorpciju u odsustvu anjona.

Olovo se na eksperimentalnoj pH nalazi u obliku Pb(II), shodno tome, a i činjenici da je površina MWCNT-NH<sub>2</sub> pozitivno naelektrisana na posmatranoj pH, prisutne su odbojne elektrostatičke interakcije između površine adsorbenta i Pb(II). Međutim, prisustvo Cl<sup>-</sup> može dovesti do njihovog smanjenja i porasta adsorpcije jona metala. Naime, u prisustvu Cl<sup>-</sup> dolazi do smanjenja zeta potencijala kada je pH < pH<sub>zpp</sub> (što su bili uslovi u ovom radu), čime se smanjuju odbojne sile između pozitivnih jona Pb(II) i pozitivno naelektrisane površine MWCNT-NH<sub>2</sub> i istovremeno stvaraju povoljniji uslovi za adsorpciju jona Pb<sup>2+</sup> kroz formiranje koordinativno kovalentne veze. U tim uslovima formiranje kompleksa može biti glavni mehanizam za adsorpciju Pb(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub>. Naime, u prisustvu Cl<sup>-</sup> i ostalih halogena (X), joni Pb(II) mogu da grade različite komplekse kao što su PbX<sup>+</sup>, PbX<sub>3</sub><sup>-</sup> itd. (Bradl, 2004) što sveukupno doprinosi porastu adsorpcije jona olova na posmatranom adsorbentu. Do istih zaključaka došli su i Ferro-Garcia i sar. (1999) kada je u pitanju uticaj hlorida na adsorpciju Pb(II) na aktivnom

uglju. Oni su takođe pretpostavili da je za pozitivan učinak odgovorno građenje kompleksa Pb(II) sa anjonima koji na taj način favorizuju adsorpciju.

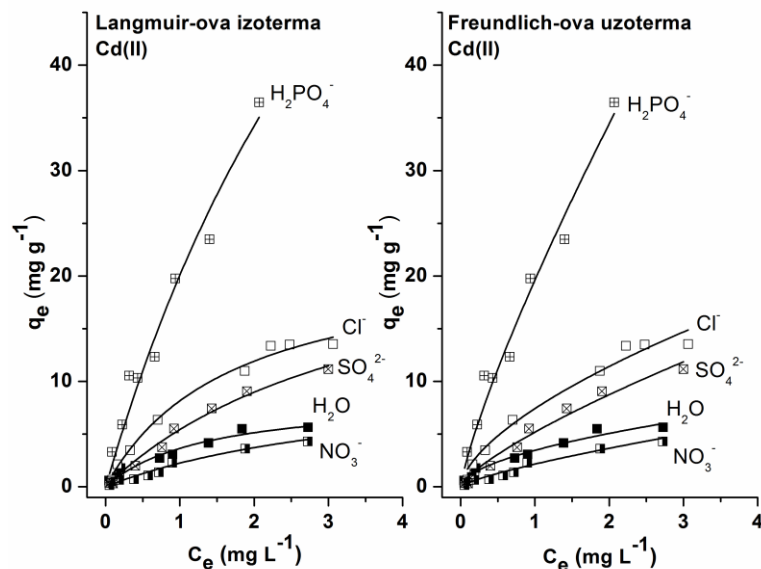
Pozitivan uticaj fosfata u oblasti nižih koncentracija ( $< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), mogao bi se eventualno tumačiti na osnovu HSAB koncepta. Naime, po HASAB teoriji, Pb(II) koje se nalazi “na granici” između tvrdih i mekih kiselina (može preferirati vezivanje s tvrdim bazama ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) i u osnovi graditi jonske komplekse i na taj način doprineti većem stepenu uklanjanja Pb(II) u prisustvu fosfata. Dobijeni rezultat je u skladu sa istraživanjem *Tiberg-a i sar. (2013)*, koji su ispitivali uticaj fosfata na adsorpciju jona Pb(II) i Cu(II) na ferihidratu. Istraživanje je pokazalo da prisustvo fosfata višestruko poboljšava adsorpciju pomenutih metala na ferihidratu na pH vrednostima manjim od 6, pri čemu je mnogo bolji efekat postignut za jone olova.

Iako prema HSAB teoriji (vidi poglavlje 2.10.2), Pb(II) može preferirati vezivanje s tvrdim bazama  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  ovde je građenje jonskih kompleksa verovatno izostalo. Negativan uticaj  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  na adsorpciju Pb(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub>, objašnjava se činjenicom da se pri pH 4,5 olovo dominantno nalazi u obliku Pb(II), pa će se shodno tome negativno naelektrisani  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  joni lakše adsorbovati na pozitivno naelektrisanju površini adsorbenta. Kada su u pitanju sulfatni joni, karakterizacija hemijskih vrsta u sistemu  $\text{Pb}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  je vrlo komplikovana usled uticaja različitih faktora i formiranja spoljašnje-sfernih kompleksa. Istraživanja su pokazala da neki metali grade sisteme  $\text{M}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  i formiraju komplekse višeg reda, dok kod nekih metala ovakvi oblici izostaju. Postojanje  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  je kontroverzno (*Powell et al., 2009; Nyholm and Wikmark, 1989; Lieser et al., 1965*). Konkretno, u ovom radu njegovo postojanje nije potvrđeno, jer bi u suprotnom njegovo formiranje uticalo pozitivno na adsorpciju Pb(II) jona. Dodatno, sulfat je dodat u obliku magnezijum sulfata, pa i magnezijumovi joni mogu stupiti u kompeticiju za slobodna adsorpciona mesta. Dobijeni rezultati nisu u skladu s literaturnim podacima, gde se pokazalo da je uticaj  $\text{NO}_3^-$  na adsorpciju Pb(II) vrlo slab, praktično zanemarujući kada su u pitanju oksidovane-MWCNT (*Xu et al., 2008*). Pojedini autori (*Kosa et al., 2012*) su pokazali da dodatak kalijum-nitrata u koncentraciji od 0,01 M povećava adsorpciju metala kao što je olovo, dok dalji porast jonske jačine ima negativan uticaj na adsorpciju zbog osobina kalijumovih jona da akumuliraju pozitivan naboj oko površine ugljeničnih nanomaterijala.



#### 4.5.4 Uticaj anjona na adsorpciju kadmijuma na MWCNT-NH<sub>2</sub>

Na slici 4.19 prikazane su Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme za adsorpciju Cd(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu ispitivanih anjona. Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela dati su u tabeli 4.10.



Slika 4.19 Langmuir-ove i Freundlich-ove adsorpcione izoterme za adsorpciju Cd(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

Tabela 4.10 Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela za adsorpciju Cd(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

Rastvor	Cd(II)										
	Langmuir					Freundlich					
	$C_0$ (mgL <sup>-1</sup> )	$K_L$ (Lmg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mgg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mgg <sup>-1</sup> )/ (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	$n$	$K_d$ (Lg <sup>-1</sup> )			$R^2$
							0,1	0,5	3		
							(mgL <sup>-1</sup> )				
d H <sub>2</sub> O*	0,05-3	0,73	8,631	0,97-0,31	0,989	3,46	0,55	27,5	4,73	2,11	0,962
0,01 M Cl <sup>-</sup>	0,1-3,5	0,58	22,11	0,94-0,33	0,989	7,42	0,62	42,7	9,66	4,89	0,975
0,01 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,05-3	0,32	8,933	0,98-0,51	0,967	2,15	0,76	6,49	2,54	1,65	0,968
0,01 M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05-3,5	0,27	25,84	0,99-0,51	0,989	5,19	0,75	16,4	6,17	3,94	0,975
0,01 M H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,05-3,5	0,21	115,6	0,99-0,58	0,972	19,6	0,81	47,0	22,4	15,9	0,977

\*dH<sub>2</sub>O - dejonizovana voda

Oba modela podjednako dobro opisuju adsorpciju jona Cd(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona ( $R^2=0,962-0,977$ ). Sve izoterme su nelinearne, a Freundlich-ov koeficijent nelinearnosti je bio u opsegu od 0,55 do 0,81. Dobijeni poredak nelinearnosti za adsorpciju Cd(II) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona bio je sledeći: dejonizovana voda ( $n=0,55$ ) < hloridi ( $n=0,62$ ) < sulfati ( $n=0,75$ ) < nitrati ( $n=0,76$ ) < fosfati ( $n=0,81$ ).

Adsorpcioni koeficijenti ( $K_F$ ) nalaze se u opsegu od 2,15 do 19,6 ( $\text{mgg}^{-1}/(\text{mgL}^{-1})^n$ ), a najveći afinitet za adsorpciju na MWCNT-NH<sub>2</sub> joni kadmijuma su pokazali u prisustvu fosfatnih jona.

Poređenjem  $K_d$  vrednosti, za sve tri ravnotežne koncentracije ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  i  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ), uočava se da su hloridi i fosfati jasno pozitivno uticali na adsorpciju kadmijum-jona u celom ispitivanom koncentracionom opsegu, dok je prisustvo nitrata imalo jasan negativan uticaj, pri čemu se negativni uticaj značajno smanjivao kako je koncentracija jona kadmijuma u sistemu rasla. Uticaj sulfata se menjao sa porastom ravnotežne koncentracije od blago negativnog u oblasti niskih koncentracija jona Cd(II) do blago pozitivnog uticaja pri koncentracijama preko  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Kada se posmatraju podaci Langmuir-ovog modela, može se zaključiti da je adsorpcioni kapacitet u rastvoru fosfata bio višestruko veći nego u njihovom odsustvu (čak 13 puta), dok je u prisustvu hlorida i sulfata on bio veći oko 2,5-3 puta. Prisustvo nitrata u rastvoru nije značajnije uticalo na ukupni kapacitet za adsorpciju.

Razlog uočenog pozitivnog efekta fosfata na efikasnost uklanjanja Cd(II) dobijenog u eksperimentalnim uslovima u ovom radu, ne može se objasniti na osnovu raspoloživih podataka i bez dodatnih istraživanja. Naime, ranija istraživanja su pokazala da se pri niskim pH vrednostima više od polovine rastvorenog kadmijuma u prisustvu fosfata javlja u obliku  $\text{CdH}_2\text{PO}_4^+$ , dok se na višim pH vrednostima, 98% jona kadmijuma taloži u obliku  $\text{CdHPO}_4$ , a na izuzetno visokim pH vrednostima dominantan oblik je  $\text{CdPO}_4^-$  (Ayati and Madsen, 2001). Eksperimentalni uslovi u ovom radu pogoduju formiranju vodorastvorljivog  $\text{CdH}_2\text{PO}_4^+$  koji je pritom i pozitivno naelektrisan, pa ne bi trebao da pokazuje ni povećan afinitet ka površini adsorbenta koja je u uslovima eksperimenta (pH 4,5) bila takođe pretežno pozitivno naelektrisana. Prema tome, u ovom momentu na osnovu dobijenih rezultata, a bez dodatnih istraživanja, ne može se objasniti

višestruko povećanje kapaciteta i afiniteta za adsorpciju kadmijuma u prisustvu fosfata u ispitivanim uslovima.

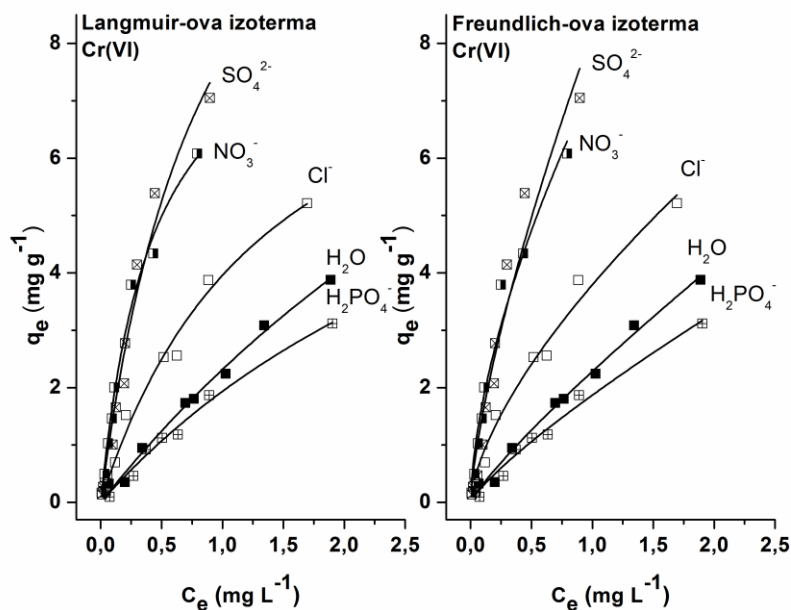
Pozitivan efekat hlorida na adsorpciju Cd(II) mogao bi se objasniti formiranjem kompleksa  $\text{Cd}^{2+}$  sa  $\text{Cl}^-$  u obliku  $\text{CdCl}_2^0$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CdCl}_5^-$ , itd. (*Hiemstra and Van Riemsdijk, 2006*), gde se  $\text{Cl}^-$  joni ponašaju kao ligandi, a kompleksi kadmijuma kao unutrašnje sferni kompleksi koji mogu interagovati sa pozitivno naelektrisanom površinom MWCNT-NH<sub>2</sub>. Konstanta stabilnosti kompleksa Cd sa  $\text{Cl}^-$  jonima iznosi  $\log K=1,98$  (*Benaissa and Benguella, 2004*). Dodatno, kao i kod Cu(II) i Pb(II) dodavanjem NaCl smanjuje se zeta potencijal na  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpp}}$ , tako da koordinacija i u ovom slučaju može biti glavni mehanizam za adsorpciju Cd(II) jona na MWCNT-NH<sub>2</sub> u uslovima eksperimenta ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpp}}$ ). U literaturi se, međutim, mogu naći i studije u kojima je prisustvo  $\text{Cl}^-$  imalo zanemarljiv uticaj na adsorpciju Cd(II) (*Benaissa i Benguella, 2004*).

Nitrati su u ovoj studiji, imali negativan uticaj na stepen uklanjanja Cd(II) iz vodenog rastvora. Naime, nitrati mogu da grade rastvorljive metal-anjon komplekse u vodi, kao što je  $\text{CdNO}_3^+$  (*Hu et al., 2014*), čije prisustvo u rastvoru neće doprineti povećanju adsorpcije Cd(II), već će dodatno doprineti repulSIONIM ELEKTROSTATIČKIM interakcijama sa pozitivnom površinom MWCNT-NH<sub>2</sub>. Ranija istraživanja su pokazala da različiti pozadinski elektrolitni anjoni mogu imati različit uticaj na uklanjanje Cd(II). Tako npr. prisustvo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{ClO}_4^-$  značajno inhibira uklanjanje Cd(II) na MGO-SA (eng. magnetic graphene oxide-supported sulfanilic acid) na različitim pH vrednostima pri čemu je uticaj anjona na istoj pH bio sledeći  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ . Ova pojava se uglavnom pripisuje formiranju metal-anjon kompleksa i kompeticiji  $\text{Na}^+$  jona sa Cd(II) za dostupna mesta na površini MGO-SA.  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NO}_3^-$  mogu formirati metal-anjon komplekse sa Cd(II) (npr.  $\text{CdCl}^+$  i  $\text{CdNO}_3^+$ ), i na taj način smanjiti elektrostatičko privlačenje između pozitivno naelektrisanog Cd(II) i negativno naelektrisane površine MgO-SA, i inhibirati adsorpciju Cd(II) (*Hu et al., 2014*). U ovom radu, uticaj hloridnih jona je bio pozitivan, pa se može pretpostaviti da eksperimentalni uslovi u ovom radu pogoduju formiranju kompleksa  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$  i  $\text{CdCl}_5^-$ , koji pak doprinose uklanjanju kadmijuma kako je to prethodno objašnjeno.

Uticaj sulfata se menjao sa porastom ravnotežne koncentracije jona kadmijuma od blago negativnog u oblasti niskih koncentracija jona Cd(II) do blago pozitivnog uticaja pri koncentracijama preko  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Negativan doprinos uklanjanja kadmijum-jona na niskim koncentracijama, mogao bi biti posledica ostvarivanja privlačnih elektrostatičkih interakcija između  $\text{SO}_4^{2-}$  jona i pozitivno naelektrisane površine MWCNT-NH<sub>2</sub>. Suprotno, pozitivan doprinos uklanjanju Cd(II) pri koncentracijama preko  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  mogao bi se tumačiti građenjem kompleksa između jona Cd(II) i  $\text{SO}_4^{2-}$  anjona ( $\log K=2,4$ ) (Benaisa and Benguella, 2004). Naime, postoji mogućnost formiranja unutrašnje-sfernih kompleksa pomenutih entiteta sa površinom adsorbenta što doprinosi pozitivnom uklanjanju kadmijumovih jona iz vodenog rastvora, čime se objašnjava blago pozitivan učinak pri višim koncentracijama Cd(II). Pretežno pozitivan efekat sulfata u oblasti viših koncentracija, potvrđuje i adsorpcioni kapacitet dobijen iz Langmuir-ovog modela koji je u prisustvu sulfata i do 3 puta veći u odnosu na dejonizovanu vodu.

#### 4.5.5 Uticaj anjona na adsorpciju hroma na MWCNT-NH<sub>2</sub>

Na slici 4.20 prikazane su Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme za adsorpciju Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima ispitivanih anjona. Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela dati su u tabeli 4.11.



**Slika 4.20** Langmuir-ove i Freundlich-ove adsorpcione izoterme za adsorpciju Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

**Tabela 4.11** Parametri Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela za adsorpciju Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u 0,01 M rastvorima hlorida, nitrata, sulfata i fosfata

Cr(VI)											
Rastvor	Langmuir					Freundlich					
	$C_0$ (mgL <sup>-1</sup> )	$K_L$ (Lmg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mgg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mgg <sup>-1</sup> )/ (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	$n$	$K_d$ (Lg <sup>-1</sup> )			$R^2$
								0,1 (mgL <sup>-1</sup> )	0,5 (mgL <sup>-1</sup> )	3 (mgL <sup>-1</sup> )	
d H <sub>2</sub> O*	0,05-3	0,16	17,05	0,99-0,68	0,991	2,28	0,86	3,15	2,51	1,95	0,991
0,01 M Cl <sup>-</sup>	0,05-3	0,39	13,85	0,98-0,46	0,962	3,79	0,65	8,48	4,83	2,58	0,980
0,01 M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,05-2	2,30	9,322	0,90-0,18	0,988	7,27	0,61	17,8	9,53	4,74	0,968
0,01 M SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05-2,5	1,13	14,56	0,95-0,75	0,972	8,19	0,72	15,6	9,94	6,02	0,941
0,01 M H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,05-2,5	7,19	10,02	0,73-0,05	0,967	1,87	0,82	2,83	2,12	1,53	0,983

\*dH<sub>2</sub>O - dejonizovana voda

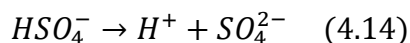
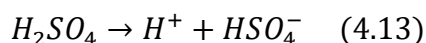
Oba modela podjednako dobro opisuju adsorpciju jona Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona ( $R^2=0,941-0,991$ ). Sve izoterme su nelinearne, a Freundlich-ov koeficijent nelinearnosti je bio u opsegu od 0,61 do 0,86. Dobijeni poredak nelinearnosti za adsorpciju Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u dejonizovanoj vodi i u prisustvu anjona bio je sledeći: nitrati ( $n=0,61$ ) < hloridi ( $n=0,65$ ) < sulfati ( $n=0,72$ ) < fosfati ( $n=0,82$ ) < dejonizovana voda (0,86).

Adsorpcioni koeficijenti ( $K_F$ ) nalaze se u opsegu od 1,87 do 8,19 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>, a veće vrednosti za afinitet adsorpcije Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u odnosu na dejonizovanu vodu su dobijene u prisustvu nitratnih, sulfatnih i hloridnih anjona. Poređenjem  $K_d$  vrednosti, pri ravnotežnim koncentracijama od 0,1 mg L<sup>-1</sup>; 0,5 mg L<sup>-1</sup> i 3 mg L<sup>-1</sup> uočava se da je prisustvo hlorida, sulfata, i nitrata imalo pozitivan efekat na proces uklanjanja Cr(VI) u posmatranom koncentracionom opsegu. Prisustvo fosfata je imalo veoma slabo izražen negativan uticaj na adsorpciju Cr(VI) u uslovima u ovom radu, što se može uočiti i poređenjem adsorpcionih kapaciteta izračunatih iz Langmuir-ovog modela.

U vodenom rastvoru joni hromata su na niskim pH vrednostima dominantno prisutni u obliku HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> jona ( $pK_a = 6,49$ ) i eventualno u obliku H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ( $pK_a = 0,74$ ). U intervalu pH

vrednosti između 1 i 6, dominantna vrsta su  $\text{HCrO}_4^-$ , dok na pH vrednostima višim od 7 u rastvoru postoji samo  $\text{CrO}_4^{2-}$  jon (King, 2001). Poređenjem jonskih radijusa  $\text{Cl}^-$  (1,72-1,81 Å) i dominantnog  $\text{HCrO}_4^-$  anjona (2,40 Å) na ispitivanoj pH 4,5, trebalo bi očekivati lakše prodiranje hloridnih jona kroz granični sloj i veći afinitet ka adsorpciji na površini MWCNT-NH<sub>2</sub>. Međutim, poređenjem energija hidratacija za pomenute jone, veća vrednost za  $\text{Cl}^-$  u odnosu na energiju hidratacije  $\text{HCrO}_4^-$  (-378 kJ mol<sup>-1</sup> i -185 kJ mol<sup>-1</sup>), govori u prilog činjenici da su hloridni joni više vezani za molekule vode od hromatnih jona, što bi značilo i selektivnije uklanjanje hromatnih jona u odnosu na hloride, što se u ovom radu i pokazalo. Suprotno ovom istraživanju, Di Natale i sar. (2007) su pokazali da hloridi negativno utiču na adsorpciju Cr(VI) na aktivnom uglju kao adsorbentu.

Sulfatni joni mogu supstituisati Cr(VI) pošto su im veličine jonskih radijusa vrlo slične. Veličina jonskog radijusa sulfatnog jona kreće se u opsegu od 0,029 nm do 0,034 nm, dok Cr(VI) joni imaju jonske radijuse u opsegu od 0,0325 nm do 0,052 nm. Ovo je važno, jer sulfatni joni,  $\text{SO}_4^{2-}$ , mogu zameniti  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  anjone (Guertin et al., 2004). S obzirom na to da je površina adsorbenta pozitivno naelektrisan na posmatranoj pH vrednosti rastvora, kao i činjenica da se Cr(VI) nalazi u obliku  $\text{HCrO}_4^-$  na pH 4,5 i da su prisutni  $\text{SO}_4^{2-}$  joni, može se očekivati pojava kompeticije za slobodna adsorpciona mesta na površini MWCNT-NH<sub>2</sub>. Anjon  $\text{SO}_4^{2-}$  ima nešto manji jonski radijus u odnosu na  $\text{HCrO}_4^-$ , što mu stvara mogućnost lakšeg prolaska kroz granični sloj. Na pH 4,5 hrom se nalazi u obliku  $\text{HCrO}_4^-$ , dok je postojanje  $\text{HSO}_4^-$  anjona onemogućeno reakcijama:



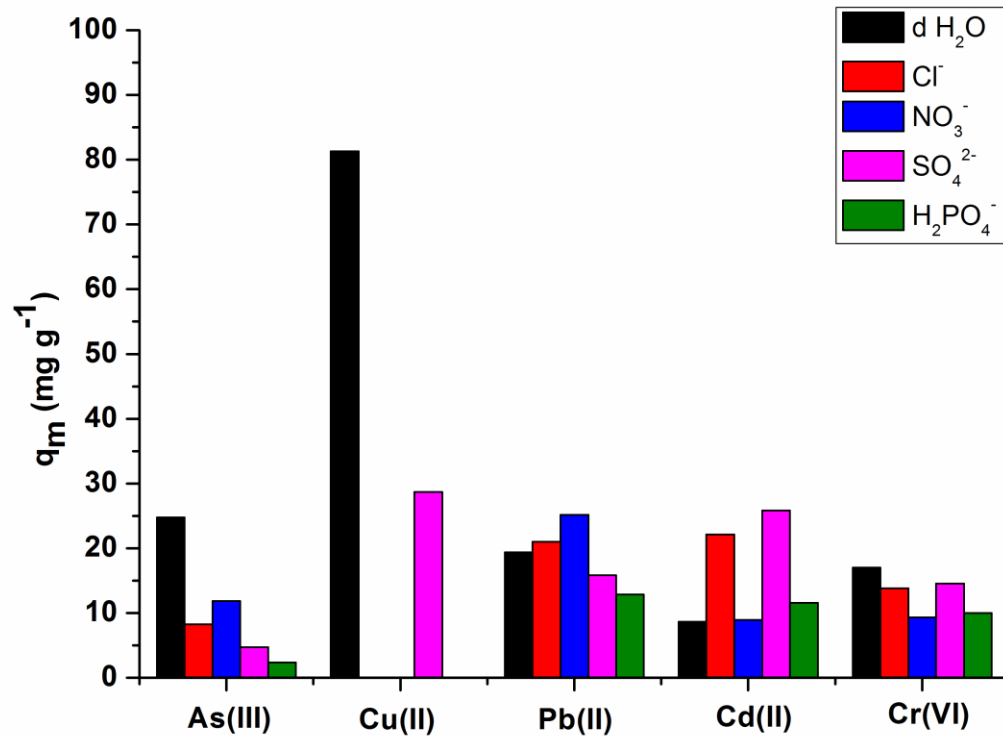
koje su u potpunosti pomerene u desno ( $pK_{a2}=1,99$ ) (Anon, 2017e), tako da se sulfat u rastvoru nalazi u obliku  $\text{SO}_4^{2-}$ , koji može reagovati sa pozitivno naelektrisanom površinom adsorbenta. Suprotno, poređenjem hidratacionih energija sulfata i hromata (-1035 kJ mol<sup>-1</sup>; -185 kJ mol<sup>-1</sup>, redom) zaključuje se da su sulfatni joni više vezani za molekule vode od hromatnih jona, što dovodi do bolje adsorpcije hromatnih anjona kao posledica slabije hidratacije (Venditti et al., 2010) što je u skladu sa rezultatima dobijenim u ovom istraživanju. Rezultati ovog istraživanja se ne poklapaju sa saznanjima do kojih su došli Misaelides i sar. (2008) koji su ukazali na negativan

uticaj prisustva  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na uklanjanje  $\text{Cr(VI)}$  sa prirodnim zeolitima. Još jedna studija je potvrdila, negativan uticaj sulfata na adsorpciju  $\text{Cr(VI)}$  na amorfnom aluminijum oksidu. Adsorpcija je bila smanjena za čak 75% u prisustvu  $\text{SO}_4^{2-}$  na nižim pH vrednostima. Dobijeni rezultati mogu biti povezani sa nižim  $pK_{a2}$  od sulfata (1,9) u odnosu na  $pK_{a2}$  od hromata (6,49) (Alvarez-Ayuso *et al.*, 2007). Međutim, postoje i istraživanja koja nisu primetila da prisustvo  $\text{SO}_4^{2-}$  može uticati na adsorpciju jona  $\text{Cr(VI)}$  (Chowdhury and Yanful, 2010). Svi ovi radovi su rađeni na adsorbentima značajno drugačijih osobina, pa otuda može da potiče i razlika u uočenim efektima u odnosu na ovaj rad.

Ako se uporede hidratacione energije za  $\text{HCrO}_4^-$  ( $-185 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i  $\text{NO}_3^-$  ( $-314 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), trebalo bi očekivati bolju adsorpciju hromata u odnosu na nitratne jone, što se i pokazalo u ovom radu u oblasti nižih i viših koncentracija. Uticaj nitrata na uklanjanje  $\text{Cr(VI)}$  je ispitan upotrebom modifikovanih prirodnih zeolitnih materijala, pri čemu je uočen pozitivan efekat nitrata na uklanjanje  $\text{Cr(VI)}$  (Misaelides *et al.*, 2008), što nije u skladu sa rezultatima ove studije, ali treba uzeti u obzir da su eksperimenti rađeni na različitim materijalima, pa otuda mogu poticati neslaganja.

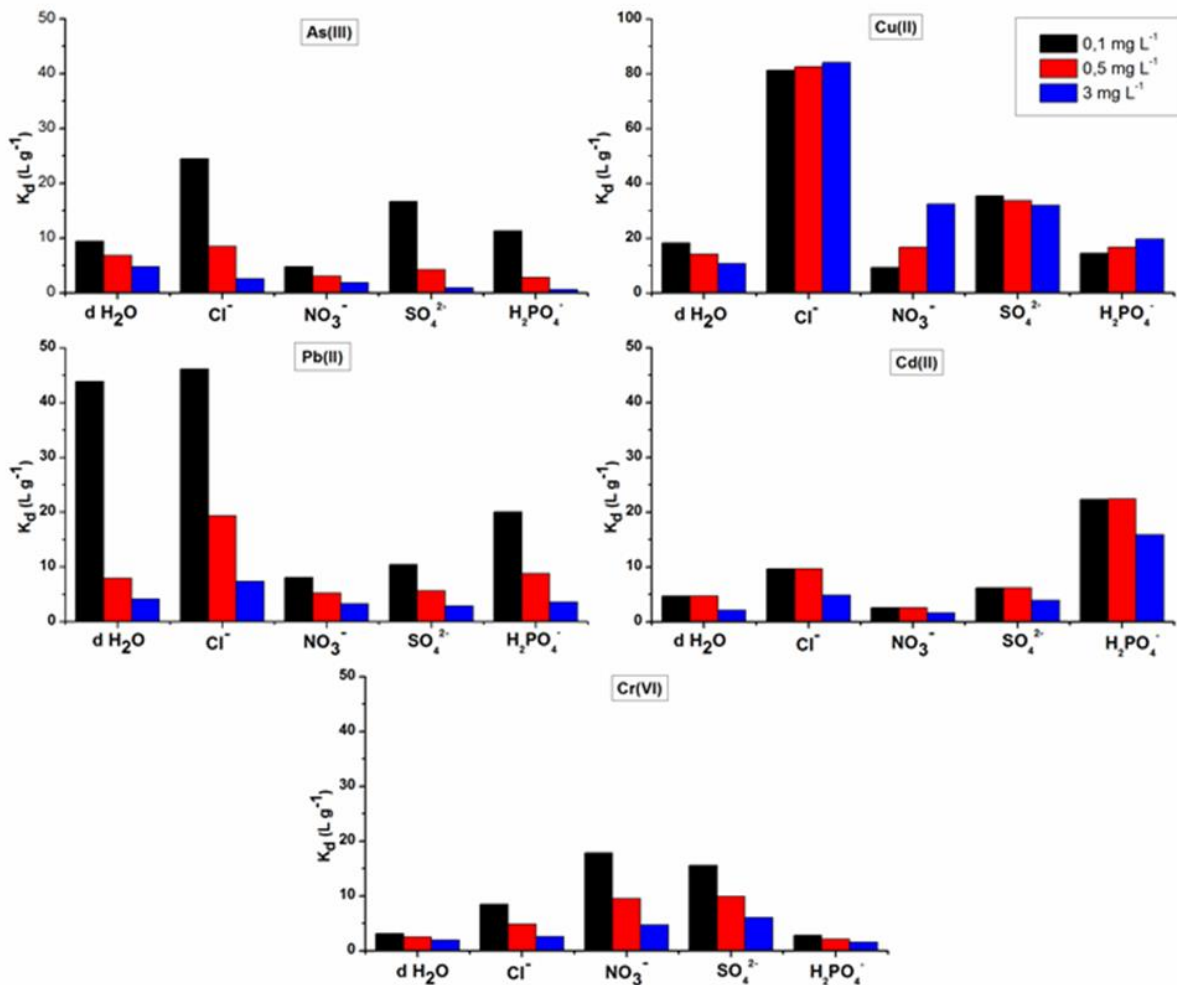
Fosfat se na eksperimentalnoj pH nalazi u obliku  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Zbog slične veličine  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HCrO}_4^-$  anjona (2 Å i 2,4 Å, redom) i njihovog istog naelektrisanja, joni dihidrogen fosfata mogu stupiti u kompeticiju za adsorpciona mesta na MWCNT-NH<sub>2</sub> pa je očekivano da dihidrogen fosfat ima snažan negativan uticaj na adsorpciju  $\text{HCrO}_4^-$  anjona. Dodatno, koncentracija  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  u rastvoru je znatno veća od koncentracije  $\text{HCrO}_4^-$ , pa postoji veća verovatnoća zauzimanja slobodnih adsorpcionih mesta od strane jona fosfata, a samim tim i smanjenja procenta uklanjanja  $\text{Cr(VI)}$  iz vodenog rastvora. Suprotno očekivanom, prisustvo dihidrogen fosfatnih jona nije imalo velikog i jasno izraženog negativnog uticaja na adsorpciju  $\text{Cr(VI)}$  pri ispitivanim uslovima, već je uočen blago negativni efekat u celom koncentracionom opsegu. Chowdhury i Yanful (2010) su ispitivali uticaj fosfata na adsorpciju  $\text{Cr(VI)}$ , a rezultati su pokazali pad adsorpcije  $\text{Cr(VI)}$  za 90% na mešovitom (magnetit i maghemit) nanoadsorbentu iz vodenog rastvora, kao i da se procenat uklanjanja  $\text{Cr(VI)}$  smanjuje sa porastom koncentracije fosfata.

Dobijeni rezultati istraživanja uticaja prisustva anjona u vodenom rastvoru na adsorpciju arsena i jona metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> prikazani u poglavljima 4.5.1-4.5.5 su objedinjeni i grafički prikazani na slikama 4.21 i 4.22.



**Slika 4.21** Uticaj prisustva hlorida, nitrata, sulfata i fosfata na  $q_m$  vrednosti za adsorpciju As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub>





**Slika 4.22** Uticaj prisustva hlorida, nitrata, sulfata i fosfata na  $K_d$  vrednosti za adsorpciju As(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub>

Na osnovu grafički prikazanih rezultata može se zaključiti:

- Prisustvo hlorida, nitrata, sulfata i fosfata pretežno negativno utiče na proces uklanjanja As(III) iz vodenih rastvora u oblasti viših koncentracija (na osnovu  $K_d$  vrednosti), što su dodatno potvrdili i adsorpcioni kapaciteti dobijeni iz Langmuir-ovog modela koji su u prisustvu anjona bili od 2 do 10 puta manji u odnosu na dejonizovanu vodu. Pozitivan efekat anjona uočen je u prisustvu sulfata i hlorida pri ravnotežnoj koncentraciji As(III) od 0,1 mg L<sup>-1</sup>, i u prisustvu hlorida pri ravnotežnoj koncentraciji As(III) od 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

- Prisustvo fosfata i nitrata negativno je uticalo na proces uklanjanja Cu(II) u oblasti niskih koncentracija ( $C_e = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), dok je u oblasti viših ravnotežnih koncentracija Cu(II) ( $C_e > 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), uočeno povećanje afiniteta za adsorpciju Cu(II) u prisustvu svih ispitivanih anjona. U oblasti viših ravnotežnih koncentracija afinitet površine ka Cu(II) u prisustvu svih anjona bio je od 2 do 8 puta veći u odnosu na dejonizovanu vodu.
- Prisustvo hlorida imalo je jasan pozitivan uticaj na adsorpciju Pb(II) na sve tri ravnotežne koncentracije. Afinitet površine ka Pb(II) jonima u prisustvu hlorida je bio i do 3 puta veći u odnosu na dejonizovanu vodu. Fosfati su povećali afinitet površine ka jonima olova jedino u oblasti niskih koncentracija, dok je prisustvo nitrata i sulfata negativno uticalo na uklanjanje posmatranog metala. Parametri Langmuir-ovog modela dovode do istih zaključaka kada se posmatra uticaj hlorida, sulfata i fosfata. Neslaganje se uočava jedino kod uticaja nitrata čije prisustvo je dovelo do blagog povećanja adsorpcionog kapaciteta,  $q_m$ , u odnosu na adsorpciju u odsustvu anjona.
- Poređenjem  $K_d$  vrednosti, za sve tri ravnotežne koncentracije, uočava se da su hloridi i fosfati jasno pozitivno uticali na adsorpciju kadmijum-jona u celom ispitivanom koncentracionom opsegu, dok je prisustvo nitrata imalo jasan negativan uticaj, pri čemu se negativni uticaj značajno smanjivao kako je koncentracija jona kadmijuma u sistemu rasla. Uticaj sulfata se menjao sa porastom ravnotežne koncentracije od blago negativnog u oblasti niskih koncentracija jona Cd(II) do blago pozitivnog uticaja pri koncentracijama preko  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Kada se posmatraju podaci Langmuir-ovog modela, može se zaključiti da je adsorpcioni kapacitet u rastvoru fosfata bio višestruko veći nego u njihovom odsustvu (čak 13 puta), dok je u prisustvu hlorida i sulfata on bio veći oko 2,5-3 puta. Prisustvo nitrata u rastvoru nije značajnije uticalo na ukupni kapacitet za adsorpciju.
- Veće vrednosti za afinitet adsorpcije Cr(VI) na MWCNT-NH<sub>2</sub> u odnosu na dejonizovanu vodu su dobijene u prisustvu nitratnih, sulfatnih i hloridnih anjona. Poređenjem  $K_d$  vrednosti uočava se da je prisustvo hlorida, sulfata, i nitrata imalo pozitivan efekat na proces uklanjanja Cr(VI) u celom posmatranom

koncentracijom opsegu. Prisustvo fosfata je imalo veoma slabo izražen negativan uticaj na adsorpciju Cr(VI) u uslovima u ovom radu, što se može uočiti i poređenjem adsorpcionih kapaciteta izračunatih iz Langmuir-ovog modela.

- Generalno, prisustvo hlorida povećava afinitet površine MWCNT-NH<sub>2</sub> ka jonima arsena i svih metala u oblasti niskih koncentracija, dok prisustvo hlorida, nitrata, sulfata i fosfata pozitivno utiče na afinitet površine MWCNT-NH<sub>2</sub> ka Cu(II) u oblasti viših koncentracija. Najmanji uticaj anjona na afinitet površine ka vezivanju, primećen je kod jona hroma.

## 5 ZAKLJUČAK

Jedan od najznačajnijih problema današnjice jeste zagađenje vodnih resursa različitim zagađujućim materijama, među kojima su teški metali jedna od najčešće detektovanih klasa polutanata. Adsorpcija se pokazala kao efikasan i ekonomski prihvatljiv tretman za zagađene vode pre ispuštanja u recipijente, čime se postiže bolja kontrola ispuštanja zagađujućih materija, a samim tim se obezbeđuje bolja zaštita i olakšava dugotrajan proces revitalizacije prirodnih vodotokova.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je ispitivanje adsorpcionog ponašanja As(III) i odabranih metala (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI)) na amino-funkcionalizovanom ugljeničnom nanomaterijalu, MWCNT-NH<sub>2</sub>, na četiri odabrane pH vrednosti (3; 4,5; 6 i 11) i pri različitim sastavima vodenog rastvora (prisustvo hlorida, nitrata, sulfata i fosfata), a u cilju ispitivanja mogućnosti primene MWCNT-NH<sub>2</sub> za uklanjanje arsena i jona metala iz vodenih rastvora u oblasti njihovih relativno niskih koncentracija (0,01-3 mg L<sup>-1</sup>). Fokus ove doktorske disertacije je bio na utvrđivanju mehanizma procesa adsorpcije u ispitivanim uslovima.

Nanomaterijal koji je korišćen kao adsorbent u ovom radu sintetizovan je na Univerzitetu u Segedinu, a njegova karakterizacija je urađena u laboratorijama Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine. Karakterizacija nanomaterijala je obuhvatila određivanje funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, određivanje specifične površine, karakterizaciju i određivanje zapremine pora, kao i tačke nultog naelektrisanja, važnog parametra za karakterizaciju osobina površine pri različitim pH vrednostima. Sprovedena istraživanja su pokazala sledeće:

- Ispitivani nanomaterijal, MWCNT-NH<sub>2</sub>, imao je specifičnu površinu 181,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> i srednji prečnik pora 14,64 nm. Ukupna zapremina pora određena BJH metodom iznosila je 1,31 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, dok mikropore nisu detektovane primenjenim t-testom. Tačka nultog naelektrisanja je iznosila 6,4. Sve prikazane vrednosti za ispitivani materijal su u opsegu vrednosti karakterističnim za ovu vrstu materijala.

Ispitivanje adsorpcije je sprovedeno u nekoliko koraka. Prvo su izvedeni eksperimenti ispitivanja brzine adsorpcionog procesa kako bi se dobili podaci o mogućem mehanizmu procesa adsorpcije, kao i o brzini odvijanja procesa, odnosno vremenu neophodnom za uspostavljanje adsorpcione ravnoteže. Potom je sprovedeno ispitivanje adsorpcije u ravnotežnim uslovima, i to na četiri odabrane pH vrednosti, kako bi se odredili adsorpcioni kapaciteti i afiniteti adsorbenta prema ispitivanim jonima i na taj način dobili dodatni podaci neophodni za objašnjavanje mehanizma adsorpcije. I na kraju, na jednoj pH vrednosti, ispitan je uticaj prisustva četiri anjona na kapacitet i afinitet adsorpcije arsena i jona metala, a dobijeni podaci su poslužili za dodatno objašnjenje mehanizma adsorpcije.

Ispitivanje kinetike adsorpcionog procesa je pokazalo sledeće:

- Kinetika adsorpcionog procesa se odvija u dve faze. Posle početnog brzog perioda (oko 4 h) sledi sporiji period uspostavljanja adsorpcione ravnoteže, koja se u svim ispitivanim slučajevima i na svim ispitivanim pH vrednostima uspostavila posle 48 h.
- Procena uticaja pH vrednosti na brzinu procesa pokazala je da pH vrednost, u ispitivanom opsegu, ima najveći uticaj na efikasnost adsorpcije Cu(II) i Cr(VI), a najmanji na uklanjanje Cd(II).
- Efikasnost adsorpcije za arsen i većinu metala, ostvaruje se u kiseloj sredini (i do 96%), ali se na osnovu dobijenih rezultata ne može izdvojiti jedna pH vrednost koja obezbeđuje optimalno uklanjanje svih ispitivanih metala i arsena. U okviru iste pH vrednosti, najbolji stepen uklanjanja postiže se za jone As(III) i Cr(VI), a najmanji za jone Cd(II), za većinu ispitivanih pH vrednosti.
- Brzina adsorpcije je u svim ispitivanim slučajevima (svi adsorbati i sve pH vrednosti) najbolje bila opisana reakcionim modelom pseudo-drugog reda, što ukazuje na uspostavljanje hemijskih interakcija između adsorbata i vezivnih mesta na površini adsorbenta

- Primena Weber Morris-ovog modela, pokazala je da se adsorpcija odvija u dva koraka, difuzijom jona metala kroz rastvor prema spoljašnoj površini nanomaterijala (eksterna/spoljašnja difuzija) i difuzijom adsorbata unutar pora i intersticijskih kanala adsorbenta (unutarčestična difuzija). Rezultati su ukazali na to da unutarčestična difuzija, iako sporiji korak od eksterne difuzije, nije jedini ograničavajući korak u procesu adsorpcije (na šta ukazuje vrednost odsečka  $C_i$  različita od nule), već su za to odgovorne i interakcije ispitivanih jona sa vezivnim mestima na površini adsorbenta.

Ispitivanje adsorpcije u ravnotežnim uslovima dovelo je do sledećih zaključaka:

- Modelovanje podataka za adsorpciju u ravnotežnim uslovima na svim ispitivanim pH vrednostima pokazalo je da se podjednako dobro mogu koristiti Langmuir-ov i Freundlich-ov adsorpcioni model. Vrednosti Langmuir-ovog adsorpcionog koeficijenta  $K_L$  nalaze se u opsegu od 0,05 do 17,0 L mg<sup>-1</sup>, dok se  $q_m$  vrednosti kreću u opsegu od 10,9 do 40,2 mg g<sup>-1</sup> za As(III), od 3,61 do 84,7 mg g<sup>-1</sup> za Cu(II), od 26,1 do 200 mg g<sup>-1</sup> za Pb(II), od 8,41 do 42,1 mg g<sup>-1</sup> za Cd(II) i od 4,79 do 27,5 mg g<sup>-1</sup> za Cr(VI) u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.  $K_F$  vrednosti Freundlich-ovog modela za sve ispitivane metale na različitim pH vrednostima kreću se u opsegu od 2,02 do 32,9 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>. Najviše  $K_F$  vrednosti dobijene su za Pb(II) na pH 11 (32,9 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>) i za As(III) na pH 3 (19,9 (mgg<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>).  $K_d$  vrednosti ne pokazuju jasan trend sa porastom pH vrednosti za većinu metala, osim u slučaju Cd(II) gde  $K_d$  vrednosti beleže trend rasta (od pH 3 do pH 11) na svim ravnotežnim koncentracijama  $C_e$ .

Ispitivanje kapaciteta i mehanizma adsorpcije u zavisnosti od pH vrednosti rastvora, pokazalo je:

- U slučaju As(III)  $q_m$  vrednost opada sa porastom pH vrednosti rastvora u sledećem nizu: pH 3 > pH 4,5 ≈ pH 6 > pH 11. Potencijalni mehanizam uklanjanja jona As(III) na nižim pH vrednostima (pH 3-6) je proces kompleksiranja sa prisutnim amino grupama na površini MWCNT i građenje monodentatnih kompleksa, kao i ostvarivanje disperzionih interakcija između nepolarnog molekula [H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>]<sup>0</sup> i π-elektrona grafenskog sloja. Na pH 11 adsorpcija As(III) je najmanja, usled postojanja odbojnih elektrostatičkih interakcija između negativno naelektrisane površine adsorbenta i H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> jona, kao i usled kompeticije između H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> i OH<sup>-</sup> jona za vezivanje za ista adsorpciona mesta.

- Divalentni metali se nisu ponašali u skladu sa očekivanjima hemije površine i hemije samih metala. Step en uklanjanja metala bio je neočekivano veći u kiseloj sredini. Sorpcija jona teških metala na CNT može biti ostvarena zahvaljujući  $\pi$ -elektronima iz grafenskog sloja. Delokalizovani  $\pi$ -elektronski sistem na površini CNT ponaša se kao Lewis-ova baza u vodenim rastvorima i može da gradi elektron donor-akceptor komplekse sa jonima teških metala koji se ponašaju kao Lewis-ove kiseline.
- Kapacitet adsorpcije za Cr(VI) raste sledećim redom  $\text{pH } 11 < \text{pH } 6 < \text{pH } 3 < \text{pH } 4,5$ . Dobijeni rezultati su u skladu sa očekivanjima hemije površine i hemije samog metala.

Ispitivanje uticaja prisustva anjona na uklanjanje arsena i metala pokazalo je da:

- Postoji pretežno negativan efekat većine anjona u oblasti viših koncentracija na uklanjanje As(III) iz vodenih rastvora, pri čemu su adsorpcioni kapaciteti u prisustvu anjona bili su od 2 do 10 puta manji u odnosu na dejonizovanu vodu. Prisustvo hlorida povećalo je afinitet površine MWCNT-NH<sub>2</sub> ka jonima arsena i svih metala u oblasti niskih koncentracija, dok je prisustvo hlorida, nitrata, sulfata i fosfata pozitivno uticalo na afinitet površine (od 2 do 8 puta veći u odnosu na dejonizovanu vodu) MWCNT-NH<sub>2</sub> ka Cu(II) u oblasti viših koncentracija. Najmanji uticaj anjona na afinitet površine ka vezivanju metala primećen je kod hroma.

Poređenje kapaciteta MWCNT-NH<sub>2</sub> sa kapacitetima CNT, NMO, AC i “low-cost” adsorbenata za uklanjanje arsena i jona metala, dovelo je do sledećeg zaključka:

- MWCNT-NH<sub>2</sub> su pokazale bolji adsorpcioni kapacitet u odnosu na: krečnjak, glinu, tanin, “izvorne CNT” i TiO<sub>2</sub> za Cd(II); krečnjak, hematit, morske alge i piljevinu, TiO<sub>2</sub> i “izvorne CNT” za Cu(II); krečnjak, zeolite, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> i tanin za Pb(II); krečnjak, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanin, zeolite, glinu, AC za Cr(VI). MWCNT-NH<sub>2</sub> se odlikuje značajno većim kapacitetom adsorpcije u odnosu na mnoge “low-cost” adsorbente (muskovit, crveni mulj, biomasa, kosti ribe, modifikovane zeolite, kalcijum alginat, itd.) upotrebljenih za uklanjanje arsena.

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da se ispitivani adsorbent, MWCNT-NH<sub>2</sub>, može koristiti za uklanjanje teških metala iz vode na različitim pH vrednostima i u prisustvu anjona, kao i da može konkurisati komercijalnim adsorbentima kada se poredi kapacitet adsorpcije pri ispitivanim uslovima u ovom radu sa dostupnim podacima iz literature.



## 6 LITERATURA

- Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Bagheri, H. (2010): Simultaneous removal of heavymetal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4- dinitrophenylhydrazine. *J. Hazard. Mater.* **181**, 836–844.
- Agbaba, J., Dalmacija, B. Maletić, S., Rončević, S., Božović, Lj. (2008): Neoganske komponente u sistemu voda-sediment. U: *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi* (Urednici: Dalmacija, B. i Agbaba, J.). Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju i Centar izvrsnosti za hemiju okoline i procenu rizika, Novi Sad.
- Aggarawal, D., Goyal, M., Bansal, R.C. (1999): Adsorption of Chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon.* **37**, 1989-1997.
- Agoubordea, L. and Navia, R. (2009): Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. *J. Hazard. Mater.* **167**, 536-544.
- Ahn, C.K., Park, D., Woo, S.H., Park, J.M. (2009): Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. *J. Hazard. Mater.* **164**, 1130-1136.
- Aksetijević, S., Kiurski, J., Aćimović-Pavlović, Z. (2013): Olovo u otpadnim vodama metaloprerađivačke industrije Zapadne Srbije. *Zaštita materijala.* **54** (2), 175-178.
- Allouche, H. and Monthieux, M. (2005): Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon onto carbon nanotubes. Part II-Structure and texture. *Carbon.* **43**, 1265-1278.
- Al-Rashdi, B.A.M., Johnson, D.J., Hilal, N. (2013): Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination.* **315**, 2–17.
- Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tumen, F., Bildik, M. (2002): Arsenic adsorption for aqueous solution by activated red mud. *Waste Manage.* **22**, 357-363.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X. (2007): Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide. *J. Hazard. Mater.* **142**, 191-198.
- Alyüz, B. and Veli, S. (2009): Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* **167**, 482-488.
- Ambedkar, G. and Muniyan, M. (2012): Analysis of heavy metals in water, sediments and selected freshwater fish collected from Gadilam river. Tamilnadu. India. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2** (2), 25–30.
- Anon (1999) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. glasnik SRJ, br. 42/98 i 44/99)

- Anon (2000) Okvirna Direktiva o Vodama 2000/60/EC dostupno na <http://www.rdvode.gov.rs/doc/dokumenta/direktive-eu/1.%20Direktiva%20o%20vodama%202000-%20tekst%20i%20anex%20I-X-prec.tekst.pdf>
- Anon (2017a) Dostupno na [http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/Complex\\_Ions\\_Constants.htm](http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/Complex_Ions_Constants.htm); pristup 26.05.2017.
- Anon (2017b) Dostupno na <http://www.chemguideforcie.co.uk/2016section12/learning12p5.html>, pristup 26.05.2017.
- Anon (2017c) Dostupno na [http://www4.ncsu.edu/~franzen/public\\_html/CH201/data/Solubility\\_Product\\_Constants.pdf](http://www4.ncsu.edu/~franzen/public_html/CH201/data/Solubility_Product_Constants.pdf), pristup 26.05.2017.
- Anon (2017d) Dostupno na [https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility\\_table](https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table), pristup 27.5.2017.
- Anon (2017e) Dostupno na [http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/pKa\\_compilation-1-Williams.pdf](http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/pKa_compilation-1-Williams.pdf), pristup 27.05.2017.
- Anon. (2012a) Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje. Sl. list RS, br. 67/2011 i 48/2012.
- Aoshima, K. (2012): Itai-itai disease: cadmium-induced renal tubular osteomalacia. *Nihon Eiseigaku Yasshi*. **67** (4), 455-463.
- Aquel, A., Kholoud, M.M., El-Nour, A., Ammar, R.A.A., Al-Warthan, A. (2012): Carbon nanotubes, science and technology part (I): structure, synthesis and characterization. *Arabian J. Chem.* **5**, 1-23.
- Atieh, M.A., Bakather, O.Y., Al-Tawbini, B., Bukhari, A.A., Abuilaiwi, F.A., Fettouhi, M. B. (2010): Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water. *Bio. Chem. Appl.* **9**.
- ATSDR (2002): Toxicological profile for copper (draft for public comment). Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Subcontract No. ATSDR-205-1999-00024).
- Augustine, A.A., Orike, B.D., Edidiong, A.D. (2007): Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava wastes. *EJEAF Chem.* **6** (4), 2221-2234.
- Ayati, M. and Madsen, H.E.L. (2001): Solubility Product of the Cadmium Phosphate  $Cd_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$  at 37 °C. *J. Chem. Eng. Data.* **46**, 113-116.
- Aziz, H.A., Adlan, M.N., Ariffin, K.S. (2008): Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone. *Bioresour. Technol.* **99**, 1578–1583.
- Bailey, S.E., Olinb, T.B., Brickab, R.M., Adriana, D.D. (1999): A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* **33** (11), 2469-2479.
- Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., Wong, S.S. (2005): Covalent surface chemistry of singlewalled carbon nanotubes. *Advanced Materials.* **17**, 17–29.
- Banhart, F. (2009): Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials. *Nanoscale.* **1**, 201-213.
- Barakat, M.A. (2011): New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian J. Chem.* **4** (4), 361–377.
- Benaissa, H. and Benguella, B. (2004): Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by chitin: experimental studies and modeling. *Environ. Pollut.* **130**, 157-163.

- Betancur, M., Bonelli, P.R., Velásquez, J.A., Cukierman, A.L. (2009): Potentiality of lignin from the Kraft pulping process for removal of trace nickel from wastewater: effect of demineralization. *Bioresour. Technol.* **100**, 1130-1137.
- Beukes, J.P., Pienaar, J.J., Lachmann, G. (2000): The reduction of hexavalent chromium by sulfite in wastewater. *Water SA.* **26** (3), 393-395.
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. (2008): Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **140**, 114-131.
- Bodek, I., Lyman, W.F., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (1998): *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*. Pergamon Press, New York, USA.
- Bouchard, D., Zhang, W., Powell, T., Rattanaudompol, U. S. (2012): Aggregation kinetics and transport of single-walled carbon nanotubes at low surfactant concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **46** (8), 4458-4465.
- Bradl, H. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. *J. Colloid Interf. Sci.* **277**, 1-18.
- Brown, M.A., Goel, A., Abbas, Z. (2016): Effect of Electrolyte Concentration on the Stern Layer Thickness at a Charged Interface. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3790–3794.
- Burde, J.T. and Calbi, M.M. (2007): Physisorption kinetics in carbon nanotube bundles. *J. Phys. Chem. C.* **111**, 5057–5063.
- Byl, O., Kondratyuk, P., Forth, S.T., FitzGerald, S.A., Chen, L., Johnson, J.K., Yates Jr., J.T. (2003): Adsorption of CF<sub>4</sub> on the internal and external surfaces of opened single-walled carbon nanotubes: a vibrational spectroscopy study. *JACS.* **125**, 5889–5896.
- Byrne, M.T. and Gunko, Y.K. (2010): Recent advances in research on carbon nanotube–polymer composites. *Adv. Mater.* **22**, 1672–1688.
- Cao, C.Y., Cui, Z.M., Chen, C.Q., Song, W.G., Cai, W. (2010): Ceria hollow nanospheres produced by a template-free microwave-assisted hydrothermal method for heavy metal ion removal and catalysis. *J. Phys. Chem. C.* **114**, 9865–9870.
- Cao, C.Y., Qu, J.Q., Wei, F., Liu, H., Song, W.G. (2012): Super Adsorption Capacity and Mechanism of Flowerlike Magnesium Oxide Nanostructures for Lead and Cadmium Ions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4283-4287.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., Charlet, L. (2007): Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *J. Colloid Interf. Sci.* **309** (2), 392.
- Chan, B.K.C. and Dudeney, A.W.L. (2008): Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates. *Miner. Eng.* **21**, 272-278.
- Chang, H. and Wu, H. (2013): Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3483-3507.
- Chang, Q. and Wang, G. (2007): Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chem. Eng. Sci.* **62**, 4636-4643.
- Charerntanyarak, L. (1999): Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Sci. Technol.* **39** (10-11), 135–138.
- Chatterjee, A., Das, D., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Chakraborty, D. (1995): Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 1. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst.* **120**, 643–656.

- Chen, B., Zhu, Z., Ma, J., Qui, Y., Chen, J. (2013): Surfactant assisted Ce-Fe mixed oxide decorated multiwalled carbon nanotubes and their arsenic adsorption performance. *J. Mater. Chem. A.* **1** (37), 11081-11484.
- Chen, C. and Wang, X. (2006): Adsorption of Ni(II) from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 9144-9149.
- Chen, C.Y., Chiang, C.L., Chen, C.R (2007a): Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups. *Sep. Purif. Technol.* **54** (3), 396-403.
- Chen, C.Y., Chiang, C.L., Huang, P.C. (2006): Adsorptions of heavy metal ions by a magnetic chelating resin containing hydroxy and iminodiacetate groups. *Sep. Purif. Technol.* **5** (1), 15–21.
- Chen, F Y.H. and Li, A. (2010): Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nanophotocatalysts. *J. Colloid Interface Sci.* **347**, 277–281.
- Chen, G.H. (2004): Electrochemicals technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* **38** (1), 11–41.
- Chen, J., Chen, W., Zhu, D. (2008): Adsorption of Nonionic Aromatic Compounds to Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Aqueous Solution Chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **42** (19), 7225-7230.
- Chen, J., Hamon, M.A., Hu, H., Chen, Y., Rao, A.M., Eklund, P.C., Haddon, R.C. (1998): Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science.* **282** (5386), 95-98.
- Chen, K.L. and Elimelech, M. (2007): Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **309** (1), 126-134.
- Chen, R.J., Zhang, Y., Wang, D., Dai, H. (2001): Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *JACS.* **123**, 3838-3839.
- Chen, W., Duan, L., Zhu, D.Q. (2007b): Adsorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 8295-8300.
- Choudhary, V. and Gupta, A. (2011): Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. U: *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites* (Ed.: Siva Yellampalli). InTech, Rijeka, dostupno na: DOI: 10.5772/18423
- Chowdhury, S.R. and Yanful, E. (2010): Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manage.* **91**, 2238–2247.
- Chowdhury, T.R., Basu, G.K., Mandal, B.K., Biswas, B.K., Samanta, G., Chowdhury, U.K., Chanda, C.R., Lodh, D., Roy, S.L., Saha, K.C., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D. (1999): Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature.* **401**, 545–546.
- Collins, C.R., Ragnarsdottir, K.V., Sherman, D.M. (1999): Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **63**, 2989-3002.
- Cotton, F. and Wilkinson, G. (1972): *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley and Sons, New York, USA.
- Crichton, R.R. (2008): *Biological Inorganic Chemistry – An Introduction*. Elsevier, Amsterdam.
- Crini, G., and Badot, P. M. (2010): *Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional adsorbents for pollutant removal from wastewaters*, Universite de Franche Comte, Besançon.
- Ćuk, M., Todorović, M., Stojković, J. (2012): Arsen u podzemnim vodama za vodosnabdevanje Vojvodine. XIV SRPSKI SIMPOZIJUM O HIDROGEOLOGIJI. ZBORNIK RADOVA. Zlatibor, p. 611-615.

- Dalmacija, B. (2008): Monitoring arsena u vodi bunara za vodosnabdevanje stanovništva na području Južnog Banata. dostupno na <http://www.ekourb.vojvodina.gov.rs/wpcontent/uploads/2013/01/str%206027/juzni%20banat%20arsen%202008.pdf>
- Dalmacija, B., Ugarčina, S., Petrović, O., Tamaš, Z. (2008): Kvalitet voda i akvatični ekosistemi. U: *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi* (Urednici: Dalmacija, B., Agbaba, J.). Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju i Centar izvrsnosti za hemiju okoline i procenu rizika, Novi Sad., Novi Sad.
- Dang, Z.M., Wang, L., Zhang, L.P. (2006): Surface functionalization of multiwalled carbon nanotube with trifluorophenyl. *J. Nanomater.* **2006**, 1-5.
- Di, Z.C., Li, Y.H., Luan, Z.K., Liang, J. (2004): Adsorption of chromium(VI) ions from water by carbon nanotubes. *Adsorpt. Sci. Technol.* **22**, 467–474.
- Dimkić, M., Brauch, H.J., Kavanaugh, M. (2008): *Groundwater Management in Large River Basins*. IWA Publishing, London, UK.
- Di-Natale, F., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D. (2007): Removal of chromium ions from aqueous solution by activated carbon and char. *J. Hazard. Mater.* **145**, 381-390.
- Dizge, N., Keskinler, B., Barlas, H. (2009): Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *J. Hazard. Mater.* **167** (1), 915- 926.
- Dobrowolski, R. and Stefaniak, E. (2000): Study of chromium (VI) adsorption from aqueous solution on to activated carbon. *Adsorpti. Sci. Technol.* **18** (2), 97–106.
- Doula, M.K. and Ioannou, A. (2003): The effect of electrolyte anion on Cu adsorption - desorption by clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* **58**, 115–130.
- Dragišić, V. i Stevanović, Z. (1997): *Opšta hidrogeologija*. Rudarsko-geološki fakultet, Institut za hidrogeologiju, Beograd.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A. (2004): Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 247-278.
- Eguez, H. E. and Cho E. H. (1987): Adsorption of arsenic on activated charcoal. *Journal of Metals.* **38**, 38-41.
- Engates, K.E. and Shipley, H.J. (2011): Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Nitro titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **18**, 386–395.
- Esumi, K.; Ishigami, M.; Nakajima, A.; Sawada, K., Honda, H. (1996): Chemical treatment of carbon nanotubes. *Carbon.* **34**, 279–281.
- Farré, M., Gajda-Schranz, K., Kantiani, L., Barceló, D. (2009): Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Anal. Bioanal. Chem.* **393**, 81–95.
- Faust, S.D. and Aly, O.M. (2013): *Adsorption Processes for Water Treatment*. Elsevier, Amsterdam.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju Y.H. Indraswati, N., Ismadiji, S. (2009): Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* **162** (3), 616-645.
- Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Mingorance, M.D. (1999): Removal of lead from water by activated carbons. *Carbon.* **28** (4), 545-552.
- Figaro, S., Avril, J.P., Brouers, F., Ouensanga, A., Gaspard, S., (2009): Adsorption studies of molasses wastewaters on activated carbon: modeling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models. *J. Hazard. Mater.* **161**, 649–659.
- Filipović, I. i Lipanović, S. (1987): *Opća i anorganska kemija*. Školska knjiga, Zagreb.

- Floroiu, R.M., Davis, A.P., Torrents, A. (2001): Cadmium Adsorption on Aluminum Oxide in the Presence of Polyacrylic Acid. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 348-353.
- Foo, K.Y. and Hameed B.H. (2010): Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10.
- Frey, H. and Khan, H.R. (2015): *Handbook of Thin Film Technology*. Springer Science & Business Media, Heidelberg, Germany.
- Fu, F. and Wang, Q. (2011): Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **92**, 407-418.
- Fujiwara, A., Ishii, K., Suematsu, H., Kataura, H., Maniwa, Y., Suzuki, S., Achiba, Y. (2011): Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **336**, 205–211.
- Gao, Y., Wahi, R., Kan, A.T., Falkner, J.C., Colvin, V.L., Tomson, M.B. (2004): Adsorption of Cadmium on Anatase Nanoparticles-Effect of Crystal Size and pH. *Langmuir.* **20**, 9585-9593.
- Gao, Z., Bandosz, T.J., Zhao, Z., Han, M., Qiu, J. (2009): Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *J. Hazard. Mat.* **167**, 357-365.
- Garg, P., Alvarado, J. L., Marsh, C., Carlson, T.A., Kessler, D.A., Annamalai, K. (2009): An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids. *Int. J. Heat. Mass. Tran.* **52**, 5090–5101.
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., Chattopadhyaya, M. C. (2014): Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 239–259.
- Ge, F., Li, M.M., Ye, H., Zhao, B.X. (2012): Effective removal of heavy metal ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions by polymer-modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **211 - 212**, 366-372.
- Ge, Y., Li, Z., Xiao, D., Xiong, P., Ye, N. (2014): Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for the removal of copper (II) from aqueous solutions. *J. Ind Eng. Chem.* **20**, 1765–1771.
- Ghimire, K.N., Inoue, K., Makino, K., Miyajima, T. (2002): Adsorptive Removal Of Arsenic Using Orange Juice Residue. *Sep. Sci. Technol.* **37** (12), 2785-2799.
- Gielar, A., Rybicka, E.H., Moller, S., Einax, J.W. (2012): Multivariate analysis of sediment data from the upper and middle Odra River (Poland). *Appl. Geochem.* **27**, 1540–1545.
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. (1974): A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid. Interf. Sci.* **47**, 755–765.
- Gimenez, J., Martinez, M., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L. (2007): Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *J. Hazard. Mater.* **141**, 575-580.
- Goyal, M., Rattan, V.K., Aggarwal, D., Bansal, R.C. (2001): Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **190**, 229-238.
- Gržetić, I. (1996): *Fizička hemija u geologiji: Fizička hemija ležišta mineralnih sirovina*. Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Guan, X., Dong, H., Ma, J., Jiang, L. (2009): Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As(III) removal in  $\text{KMnO}_4$ -Fe(II) process. *Water Res.* **43**, 3891–3899.
- Guertin, J., Jacobs, J. A., Avakian, C. P. (2004): *Chromium(VI) Handbook*. CRC Press, New York.
- Gunatilake, S.K. (2015): Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *JMESS.* 1 (1), 20-18.

- Gupta, S.S. and Bhattacharyya, K. (2012): Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6698-6723.
- Gupta, V.K., Moradi, O., Tyagi, I., Agarwal, S., Sadegh, H., Ghoshekandi, R.S., Makhlof, A.S.H., Goodarzi, M., Garshabi, A. (2016): Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: effect of the surface modification: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **46** (2), 93-118.
- Gurgel, L.V.A., Karnitz, O., Gil, R.P.F., Gil, L.F. (2008): Adsorption of Cu(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresour. Technol.* **99**, 3077-3083.
- Haddon, R. C. (1993): Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science*. **261**, 1545-1550.
- Haluska, M., Hulman, M., Hirsch, M., Becher, M., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P. (2001): Hydrogen storage in mechanically treated single wall carbon nanotubes. *AIP Conference Proceedings (Electronic Properties of Molecular Nanostructures)* **591**, 603-608.
- Hamada, N., Sawada, S. I., Oshiyama, A. (1992): New one dimensional conductor, graphite microtubules. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579-1581.
- Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., Yang, J. (2006): Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand; I. Characterization and kinetic study. *J. Hazard. Mater.* **137**, 384-395.
- Hao, Y.M., Chen, M., Ho, Z.B. (2010): Effective removal of Cu (II) from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **184**, 392-399.
- Henry, F. T. and Thorpe, T. M. (1980): Determination of arsenic (III), arsenic (V), monomethylarsonate and dimethylarsinate by differential pulse polarography after separation by ion exchange chromatography. *Anal. Chem.* **52**, 80-83.
- Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W. H. (2006): On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **301**, (1), 1-18.
- Hilding, J., Grulke, E.A., Zhang, Z. G., Lockwood, F. (2003): Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *J. Disper. Sci. Technol.* 2003, **24**, 1-41.
- Hirsch, A. (2002): Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew Chem. Int.Ed.* **41**, (11), 1853-1859.
- Ho, Y.S. (2006): Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mat.* **136** (3), 681-689.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999): Pseudo-second order model for adsorption processes. *Process Biochem.* **34**, 451-465.
- Hu, J. Chen, G.H. Lo, I.M.C. (2005): Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* **39**, 4528-4536.
- Hu, J., Chen, C., Zhu, X., Wang, X. (2009): Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **162**, 1542-1550.
- Hu, J., Chen, G.H., Lo, I.M.C. (2006): Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms. *J. Environ. Eng.-ASCE.* **132**, 709-715.

- Hu, X.J., Liu, L.G., Zeng, G.M., You, S.H., Wang, H., Hu, X., Guo, Y.M., Tan, X.F., Guo, F.Y. (2014): Effects of background electrolytes and ionic strength on enrichment of Cd(II) ions with magnetic graphene oxide-supported sulfanilic acid. *J. Colloid Interf. Sci.* **435**, 138–144.
- Hu, X.J., Liu, Y.G., Wang, H., Zeng, G.M., Hu, X., Guo, Y.M., Li, T.T., Chen, A.W., Jiang, L.H. (2015b): Adsorption of copper by magnetic graphene oxide-supported  $\beta$  cyclodextrine: Effects of pH, ionic strength, background electrolytes, and citric acid. *Chem. Eng. Res. Data.* **93**, 675–683.
- Hu, X.J., Liu, Y.G., Zeng, G.M., Wang, H., You, S.H., Hu, X., Tan, X.F., Chen, A.W., Guo, F.Y. (2015a): Effect of inorganic electrolyte anions on enrichment of Cu(II) ions with aminated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide: Cu(II) speciation and surface charge measurement. *Chemosphere.* **127**, 35–41.
- Hu, Z., Lei, L., Li, Y., Ni, Y. (2003): Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* **31** (1), 13–18.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. (2012): Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 317–331.
- Huang, C. P. and Fu, P. (1984): Treatment of As(V)-containing water by activated carbon process. *J. Water Pollut. Control Fed.* **56**, 233–242.
- Huang, S.H. and Chen, D.H. (2009): Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **163**, 174–179.
- Huang, Z. Zheng, X. Lv, W. Wang, M. Yang, Q. Kang, F. (2011): Adsorption of lead(II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets. *Langmuir.* **27**, 7558–7562.
- Hubbard, A.T. (2010): *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. CRC Press, New York, p. 386.
- Igwe, J.C. and Abia, A.A. (2007): Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Ecl. Quimi.* **32** (1), 33–42.
- Ihsanullah, A.A., Al-Amer A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M., Ali Atieh, M. (2016b): Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* **157**, 141–161.
- Ihsanullah, F.A.A., Al-Khalidi, F.A., Abusharkh, B., Khaled, M., Atieh, M.A., Nasser, M.S., Laoui, T., Saleh, T. A., Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K. (2015): Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acidmodified carbon-based adsorbents. *J. Mol. Liq.* **204**, 255–263.
- Ihsanullah, F.A.A., Khalidi, B.A., Sharkh, A.M., Abulkibash, M.I., Qureshi, T., Laoui, M.A. (2016a): Atieh, Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr (VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. *Desalin. Water Treat.* **57** (16), 7232–7244.
- Iijima, S. (1991): Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* **354**, 56–58.
- Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P. (2005): The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals. *Sep. Purif. Technol.* **46**, 202–207.
- Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P. (2003): Simultaneous removal of metals Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> with anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> using clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* **61**, 167–172.
- Irgolic, K. J. (1988): Arsenic compounds in marine and terrestrial organisms: Analytical, chemical and biochemical aspects. *Appl. Organomet. Chem.* **2**, 303–307.
- Islam, S., Ahmed, K., Raknuzzaman, M., Mamun, H. A., Islam, M. K. (2015): Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol. Indic.* **48**, 282–291.



- Jain, C.K. and Ali, I. (2000): Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res.* **34**, 4304-4312.
- Jakobsen, M.R., Rasmussen, J.F., Nielsen, S., Ottosen, L.M. (2004): Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge. *J. Hazard. Mater.* **106** B, 127–132.
- Jiang, M.Q., Jin, X.Y., Lu, X.Q., Chen, Z.L. (2010): Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination.* **252**, 33–39.
- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S.J., Oh, J., Ryu, J., Yoon, Y. (2013): Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* **106**, 63-71.
- Kabbashi, N.A., Atieh, M.A., Al-Mamun, A., Mirghami, M.E.S., Alam, M.D.Z., Yahya, N. (2009): Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution. *J. Environ. Sci.* **21** (4), 539–544.
- Kandah, M.I. and Meunier, J.L. (2007): Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **146** (1-2), 283-288.
- Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., Kwon, S.H., (2008): Sorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *J. Ind. Eng. Chem.* **14**, 131-135.
- Karadede, H. and Ünlü E. (2000): Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere.* **41** (9), 1371-1376.
- Karnitz, O., Gurgel, L.V.A., Melo, J.C.P., Botaro, V.R., Melo, T.M.S., Gil, R.P.F., Gil, L.F. (2007): Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* **98**, 1291-1297.
- Khalidi, F.A.A., Sharkh, B.A., Abulkibash, A.M., Atieh, M.A. (2015): Cadmium removal by activated carbon, carbon nanotubes, carbon nanofibers, and carbon fly ash: a comparative study. *Desalin. Water Treat.* **53**, 1417–1429.
- Khezami, L. and Capart, R. (2005): Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* **123** (1–3), 223–231
- Kim, S.W., Kim, T., Kim, Y.S., Choi, H.S., Lim, H.J., Yang, s.J., Park, C.R. (2012): Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon.* **50**, 3-33.
- King, R.B. (2001): *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley, New York.
- Koby, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M. (2005): Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Biores. Technol.* **96**, 1518–1521.
- Koivula, R., Pakarinen, J., Sivenius, M., Sirola, K., Harjula, R., Paatero, E. (2009): Use of hydrometallurgical wastewater as a precursor for the synthesis of cryptomelane-type manganese dioxide ion exchange material. *Sep. Purif. Technol.* **70**, 53–57.
- Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P., (2009): Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark. *J. Ind. Eng. Chem.* **15**, 465-470.
- Kosa, S.A., Al-Zhrani, G. Abdel-Salam, M. (2012): Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chem. Eng. J.* **181–182**, 159–168.
- Koshio, A., Yudasaka, M., Iijima, S. (2001): Thermal degradation of ragged single-wall carbon nanotubes produced by polymer-assisted ultrasonication. *Chem. Phys. Lett.* **341** (5-6), 461-466.

- Kragulj, M. (2013): Uticaj ugljeničnih nanomaterijala na ponašanje odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima, doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu. Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Kragulj, M., Tričković, J., Kukovecz, A., Jović, B., Molnar, J., Rončević, S., Konya, Z., Dalmacija, B. (2015): Adsorption of chlorinated phenols on multiwalled-carbon nanotubes. *RSC Adv.* **5**, 24920-24929.
- Ku, Y. and Jung, I.L. (2001): Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* **35** (1), 135- 142.
- Kukovecz, A., Konya, Z., Nagaraju, N., Willems, I., Tamási, A., Fonseca, A., Nagy, J.B., Kiricsi, I. (2000): Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol-gel silica-aluminas. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3071-3076.
- Kukučka, Đ. i Kukučka, M. (2013): *Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S. (2006): Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* **118**, 83–98.
- Lam, K.F., Chen, X., McKay, G., Yeung, K.L. (2008): Anion Effect on Cu<sup>2+</sup> Adsorption on NH<sub>2</sub>-MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 9376–9383.
- Lazarević, S. (2012): Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita, doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J.R., Mendoza-Baron, J., Fuentes-Rubio, L. Guerrero-Coronado, R.M. (1997): Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Wat. Sci. Technol.* **35**, 205-211.
- Li, A., Jianping, L., Xu, W., Pan, T. (2014): Arsenic removal of high-arsenic wastewater from gallium arsenide semiconductor production by enhanced two-stage treatment. *Desalin. Water Treat.* **55** (5), 1285–1292.
- Li, Q.L., Xie, B., Hwang, Y.S., and Xu, Y.J. (2009): Kinetics of C-60 fullerene dispersion in water enhanced by natural organic matter and sunlight. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3574–3579.
- Li, W., Zhang, S., Jiang, W., Shan, X.Q. (2006a): Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite. *Chemosphere.* **63**, 1235–1241.
- Li, Y.H., Di, Z., Ding, J., Wu, D., Luan, Z., Zhu, Y. (2005): Adsorption thermodynamics, kinetic and desorption studies of Pb<sup>2+</sup> on carbon nanotubes. *Water Res.* **39**, 605–609.
- Li, Y.H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wu, D., Wei, B. (2003a): Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, **41**, 2787–2792.
- Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z. (2010): Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *J. Hazard. Mater.* **177**, 876–880.
- Li, Y.H., Luan, Z., Xiao, X., Zhou, X., Xu, C., Wu, D., Wei, B. (2003b): Removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by carbon nanotubes. *Adsorpt. Sci. Technol.* **21**, 475–485.
- Li, Y.H., Wang, S.G., Wei, J.Q., Zhang, X.F., Xu, C.L., Luan, Z.K., Wu, D.H., Wei, B.Q. (2002): Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **357**, 263–266.
- Li, Y.H., Zhu, Y., Zhao, Y., Wu, D., Luan, Z. (2006b): Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution. *Diamond Relat. Mater.* **15**, 90-94.

- Li, Y.J., Zeng, X.P., Liu, Y.F., Yan, S.S., Hu, Z.H., Ya-Ming (2003c): Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. *Sep. Purif. Technol.* **31**, 91–95.
- Liang, J., Liu, J., Yuan, X., Dong, H., Zeng, G., Wu, H., Wang, H., Liu, J., Hua, S., Zhang, S., Yu, Z., He, X., He, Y. (2015): Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene. *Chem. Eng. J.* **273**, 101–110.
- Liang, P. Shi, T.Q. Li, J. (2004): Nanometer-size titanium dioxide separation /preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **84**, 315–321.
- Lieser, K.H., Beyer, G., Lakatos, E. (1965): Radiochemische Messung der Löslichkeit von Bleisulfat. *Z. Anorg. Chem.* **339**, 3-4, 208-213.
- Lim, S.F. and Chen, J.P. (2007): Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants. *Appl. Surface Sci.* **253** (13), 5772-5775.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthe, V., Krimissa, M. (2007): Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* **22**, 249–275.
- Lin, D.H., Liu, N., Yang, K., Xing, B., Wu, F. (2010): Different stabilities of multiwalled carbon nanotubes in fresh surface water samples. *Environ. Pollut.* **158** (5), 1270-1274.
- Lin, D.H., Tian, X.L., Li, T.T., Zhang, Z.Y., He, X., Xing, B.S. (2012): Surface-bound humic acid increased  $Pb^{2+}$  sorption on carbon nanotubes. *Environ. Pollut.* **167**, 138-147.
- Lorenzen, L., van Deventer, J. S. J., Landi, W. M. (1995): Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. *Miner. Eng.* **8**, 557-569.
- Lu, C. and Chiu, H. (2006): Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 1138–1145.
- Lu, C. and Liu, C. (2006): Removal of Nickel(II) from aqueous solution by carbon nanotubes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81**, 1932-1940.
- Lu, C., Chiu, H., Liu, C. (2006): Removal of Zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: kinetics and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2850–2855.
- Lu, C., Liu, C. T., Rao, G.P. (2008): Comparisons of sorbent cost for the removal of  $Ni^{2+}$  from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon. *J Hazard. Mater.* **151**(1), 239-246.
- Lu, C.Y., Liu, C.T., Su, F.S. (2009): Sorption kinetics, thermodynamics and competition of  $Ni^{2+}$  from aqueous solutions onto surface oxidized carbon nanotubes. *Desalination.* **249**, 18–23.
- Lu, K.L., Lago, R.M., Chen, Y.K., Green, M.L.H., Harris, P.J.F., Tsang, S.C. (1996): Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon.* **34**, 814–816.
- Lundh, M., Jönsson, L., Dahlquist, J. (2000): Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation. *Water Res.* **34**, 21-30.
- Lybchik, S.I., Lyubchik, A.I., Galushko, O.L., Tikhonova, L.P., Vital, J., Fonseca, I.M., Lyubchik, S.B. (2004): Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from commingled wastes. *Colloids Surf. A.* **242**, 151-158.
- Machida, M., Mochimaru, T., and Tatsumoto, H. (2006): Lead(II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution. *Carbon.* **44**, 2681-2688.
- Malešev, D. (2003): *Odabrana poglavlja fizičke hemije*, Dr. Dušan Malešev, Beograd.
- Mandal, B.K. and Suzuki, K.T. (2002): Arsenic round the world: a review. *Talama.* **58**, 201-235.
- Manku, G.S. (1980): *Theoretical Principles of Inorganic Chemistry*. Tata McGraw-Hill Education. Hill Publishing Company Limited. New Delhi. str. 102
- Marques, P.A.S.S., Rosa, M.F., Pinheiro, H.M. (2000): pH effects on the removal of  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solution by waste brewery waste. *Bioprocess Eng.* **23**, 135–141.

- Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z., Harwell, J.H., Balzano, L., Resasco, D.E. (2003): Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. *J. Phys. Chem. B.* **107**, 13357–13367.
- McBride, M.B., (1994): *Chemisorption and precipitation of inorganic ions. Environmental Chemistry of Soils.* Oxford University Press, New York, pp. 121-168.
- McKay, G., Ho, Y.S., Ng, J.C.P (1999): Biosorption of copper from waste waters: A review. *Sep. Purif. Met.* **28** (1), 87-125.
- McNeil M.B. and Little, B.J. (1992): Corrosion Mechanisms For Copper And Silver Objects In Near-Surface Environments. *JAIC.* **31** (3), 355-366.
- Medina, B.Y., Torem, M.L., de Mesquita, L.M.S. (2005): On the kinetics of precipitate flotation of Cr(III) using sodium dodecylsulfate and ethanol. *Miner. Eng.* **18**, 225-231.
- Mirbagheri, S.A. and Hosseini, S.N. (2005): Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination.* **171** (1), 85-93.
- Misaelides, P., Zamboulis, D., Sarridis, P., Warchol, J., Godelitsas, A. (2008): Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* **108**, 162-167.
- Mishra, K. and Ramaprabhu, S. (2010): Magnetite Decorated Multiwalled Carbon Nanotube Based Supercapacitor for Arsenic Removal and Desalination of Seawater. *J. Phys. Chem. C.* **114**, 2583–2590.
- Moghaddam, H.K. and Pakizeh, M. (2015): Experimental study on mercury ions removal from aqueous solution by MnO<sub>2</sub>/CNTs nanocomposite adsorbent. *J. Indus. Eng. Chem.* **21**, 221–229.
- Mohan D. and Pittman C.U. (2007): Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *J. Hazard. Mater. B* **142**, 1-53.
- Mohan, D. and Chander, S. (2006): Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using ligniteda low cost sorbent. *J. Hazard. Mater.* **137**, 1545-1553.
- Mohan, D. and Pitman, C.U. (2006): Activated carbon and low cost adosrbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazar. Mater.* **137**, 762-811.
- Mohiuddin, K.M., Otomo, K., Ogawa, Y., Shikazono, N. (2012): Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan. *Environ. Monit. Assess.* **184**, 265–279.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H. (2007): Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination.* **217**, 276-281.
- Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N.R (2007): Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Biores. Technol.* **98**, 954-957.
- Moradi, O. (2011): The removal of ions by functionalized carbon nanotube: equilibrium, isotherms and thermodynamic studies. *Chem. Biochem. Eng. Quart.* **25**, 229–240.
- Mukhopadhyay, K., Dwivedi, C.D., Mathur, G.N. (2002): Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. *Carbon.* **40**, 1373–1376.
- Muris, M., Pavlovsky, N.D., Bienfait, M., Zeppenfeld, P. (2011): Where are the molecules adsorbed on single-walled nanotubes?. *Surf. Sci.* **492**, 67–74.
- Nakayama-Ratchford, N., Bangsaruntip, S., Sun, X.M., Welsher, K., Dai, H.J. (2007): Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by fluorescein-polyethylene glycol: Supramolecular conjugates with pH-dependent absorbance and fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2448–2449.

- Niu, L., Deng, S., Yu, G., Huang, J. (2010): Efficient removal of Cu (II), Pb (II), Cr (VI) and As (V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Chem. Eng. J.* **165**, 751-757.
- Noh, J.S. and Schwarz, J.A. (1990): Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon.* **28**, 675-682.
- Ntim, S.A. and Mitra, S. (2011): Removal of trace arsenic to meet drinking water standards using iron oxide coated multiwall carbon nanotubes. *J. Chem. Eng. Data.* **56**, 2077–2083.
- Ntim, S.A. and Mitra, S. (2012): Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube zirconia nanohybrid for potential drinking water purification. *J. Colloid. Interf. Sci.* **375**, 154–159.
- Nyholm, L. and Wikmark, G. (1989): Precise polarographic determination of the stability constants of cadmium and lead with oxalate and sulphate. *Anal. Chim. Acta.* **223**, 429-440.
- Owlad, M., Aroua, M.K., Wan Daud, W.A., Baroutian, S. (2009): Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut.* **200**, 59–77.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., Türkmenler, H. (2008): Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chem. Eng. J.* **143** (1), 32-42.
- Pakarinen, J., Koivula, R., Laatikainen, M., Laatikainen, K., Paatero, E. Harjula, R. (2010): Nanoporous manganese oxides as environmental protective materials – effect of Ca and Mg on metals sorption. *J. Hazard. Mater.* **180**, 234–240.
- Park, C. M., Chu, K. H., Heo, J., Her, N., Jang, M., Son, A., Yoon, Y. (2016). Environmental behavior of engineered nanomaterials in porous media: a review. *J. Hazard. Mater.* **309**, 133–150.
- Park, H.G., Kim, T.W., Chae, M.Y., Yoo, I.K., (2007): Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochem.* **42**, 1371-1377.
- Paulino, A.T., Minasse, F.S.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniy, E.C., Nozaki, J. (2006): Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *J. Colloid. Interface Sci.* **301**, 479-487.
- Perez, S., Farre, M., Barcelo, D. (2009): Analysis, behavior and ecotoxicity of carbon-based nanomaterials in the aquatic environment. *TrAC*, **28** (6), 820-832.
- Perez-Aguilar, N.V., Muñoz-Sandoval, E., Diaz-Flores, P.E., Rangel-Mendez, J.R., (2010): Adsorption of cadmium and lead onto oxidized nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes in aqueous solution: equilibrium and kinetics. *J. Nanopart. Res.* **12** (2), 467-480.
- Persson, I. (2010): Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* **82** (10), 1901–1917.
- Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M., Tufenkji, N. (2010). Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6532–6549.
- Phuengprasop, T., Sittiwong, J., Unob, F. (2011): Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* **186** (1), 502-507.
- Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J. (2009): Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **166**, 1067-1075.
- Pilon, L., Wang, H., Entremont, A. (2015): Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **162** (5), 5158-5178.

- Pokhrel, D. and Viraraghavan, T. (2008): Arsenic Removal from Aqueous Solution by Iron Oxide-Coated Biomass: Common Ion Effects and Thermodynamic Analysis. *Sep. Sci. Technol.* **43**, 3545–3562.
- Povey, M.J.W. and Mason, T.J. (1998). *Ultrasound in Food Processing*. Blackie Academic and Professional: Glasgow, Scotland.
- Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.K., Sjöberg, S., Wanner, H. (2009): Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **81**, 2425–2476.
- Qureshi, M. and Varshney, K.G. (1991): *Inorganic Ion Exchangers in Chemical Analysis*. CRC Press, Boca Raton.
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2001): Carbon materials as adsorbent in aqueous solution. In: *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 27. New York: Marcel Dekker. pp 227–405.
- Rahaman, M.S., Basu, A., Islam, M.R. (2008): The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresour. Technol.* **99**, 2815–2823.
- Rai, D., Eary, L.E., Zachara, J.M. (1989): Environmental Chemistry of Chromium. *Sci. Total. Environ.* **86**, 15–23.
- Raj, G. (2012): *Advanced Inorganic Chemistry: Volume II*. Krishna Prakashan Media. New Delhi.
- Rao, G.P., Lu, C., Su, F. (2007): Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Sep. Purif. Technol.* **58**, 224–231.
- Rawat, D.S., Calbi, M.M., Migone, A.D. (2007): Equilibration time: kinetics of gas adsorption on closed- and open-ended single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **111**, 12980–12986.
- Recillas, S., Colon, J., Casals, E., Gonzalez, E., Puentes, V., Sanchez, A., Font, X. (2010): Chromium VI adsorption on cerium oxide nanoparticles and morphology changes during the process. *J. Hazard. Mater.* **184**, 425–431.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andrecs, Y., Cloirec, P. (2002): Adsorption of Several Metal Ions onto Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Wquilibrium Studies. *Environ. Sci. Technol.* **36** (9), 2067–2073.
- Reilly, R.M. (2007): Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. *J. Nucl. Med.* **48** (7), 1039–1042.
- Ren, X., Chena, C., Nagatsu, M., Wang, X. (2011a): Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chem. Eng. J.* **170**, 395–410.
- Ren, X.M., Shao, D.D., Zhao, G.X., Sheng, G.D., Hu, J., Yang, S.T., Wang, X.K. (2011b): Plasma induced multiwalled carbon nanotube grafted with 2-vinylpyridine for preconcentration of Pb(II) from aqueous solutions. *Plasma Process Polym.* **8** (7), 589–598.
- Rether, A. and Schuster, M. (2003): Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble N-benzoylthiourea modified PAMAM polymers. *React. Funct. Polym.* **57**, (1), 13–21.
- Richard, F.C. and Bourg, A.C.M. (1991): Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Res.* **25** (7) 807–816.
- Ritter, S. (2003): Hard and soft acids and bases. *Science and Technology.* **81** (7), 50.
- Rivera-Utrilla, J. and Sanchez-Polo, M. (2003): Adsorption of Cr(III) on ozonised activate carbon. Importance of C–cation interactions. *Water Res.* **37**, 3335–3340.
- Robinson, L.N. (2008): *Water Resources Research Progress*. Nova Science Publishers, Inc. New York.
- Salam, M.A. (2013): Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **10**, 677–688.

- Salam, M.A., Al-Zhrani, G., Kosa, S.A. (2014): Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxquinoline: Kinetic study. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 572-580.
- Saleh, N.B., Pfefferle, L.D., Elimelech, M., (2008): Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: measurements and environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* **42** (21), 7963-7969.
- Sattler, K.D. (2010): *Handbook of Nanophysics: Nanotubes and Nanowires*. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton.
- Savage, N. and Diallo, M.S. (2005): Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *J. Nanopart. Res.* **7**, 331-342.
- Sayed, F.B. and Suresh, c.H. (2012): Accurate prediction of cation-pi interaction energy using substituent effects. *J. Phys.Chem. B.* **116**, 5723-5732.
- Sen Gupta, A.K. (2007): *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. Taylor and Francis Group, New York, str. 178.
- Sheng, G.D., Li, J.X., Shao, D.D., Hu, J., Chen, C.L., Chen, Y.X., Wang, X.K. (2010): Adsorption of copper(II) on multi-walled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids. *J. Hazard. Mater.* **178**, 333-340.
- Shi, L.N., Zhang, X., Chen, Z.L. (2011): Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Res.* **45** (2), 886-892.
- Sin, S.N., Chua, H., Lo, W., Ng, L.M. (2001): Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. *Environ. Int.* **26**, 297-301.
- Sing, K.S.W., Everet, D. H., Haul, R. A. Moscou, L., Pierotti, R. A. Rouquerol, J. (1985): Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57** (4), 603-619.
- Singh, K.P., Malik, A., Sinha, S., Singh, V.K., Murthy, R.C. (2005): Estimation of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti River (India) using principal component analysis. *Water Air Soil Pollut.* **166**, 321-341.
- Sinnott, S.B. (2002): Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes. *J. Nanosc. Nanotechnol.* **2**, 113-123.
- Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., Gagor, A., Feist, B., Wrzalik, R. (2013): Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using grapheme oxide. *Dalton Trans.* **42**, 5682-5689.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**, 517-568.
- Smedley, P.L., Zhan, M., Zhang, G., Luo, Z. (2003): Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Appl Geochem.* **18** (9), 1453-1477.
- Smith, D.B. (2015): *Synthetic Receptors for Biomolecules: Design Principles and Applications*. Royal Society of Chemistry.
- Smith, D.W. (1977): Ionic hydration enthalpies. *J.Chem. Educ.* **54**, 540.
- Sparks D.L. (1995): *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press Inc., San Diego, CA.
- Sposito, G. (1989): *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Srivastava, S. (2013): Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages: A review. *Adv. Mat. Lett.* **4** (1), 2-8.

- Stafiej, A. and Pyrzynska, K. (2007): Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* **58**, 49–52.
- Stephenson, R.L. and Blackburn, J.B. (1997): *The Industrial Wastewater Systems Handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Stohs, S.J. and Bagchi, D. (1995): Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biol. Med.* **18** (2), 321–336.
- Strawn, D.G., Bohn, H.L., Strawn, D.G., O'Connor, G.A. (2015): *Soil Chemistry*. 4th edition. John Wiley & Sons, Wiley Blackwell, Oxford, UK. p. 33.
- Su, Q., Pan, B.C., Wan, S.L., Zhang, W.M., Lv, L. (2010): Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water. *J. Colloid Interface Sci.* **349**, 607–612.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. (2008): Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions e a review. *Bioresour. Technol.* **99**, 6017–6027.
- Šljivić-Ivanović, M. Z. (2012): doktorska disertacija: Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)- jona neorganskim sorbentima. Univerzitet u Beogradu. TMF
- Takeo, N. (2005): *Atlas of Eh-pH Diagrams*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep Geological Environments.
- Tan, Y., Chen, M., Hao, Y. (2012): High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particle. *Chem. Eng. J.* **191**, 104–111.
- Tanaka, K., Yamabe, T., Fukui, K. (1999): *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. 1. edition. Elsevier, Amsterdam.
- Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., Prato, M. (2006): Chemistry of carbon nanotubes. *Chem. Rev.* **106**, 1105–1136.
- Tawabini, B.S., Khaldi, S.F.A., Khaled, M.M., Atieh, M.A. (2011): Removal of arsenic from water by iron oxide nanoparticles impregnated on carbon nanotubes. *J. Environ. Sci. Health A Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng.* **46**, 215–223.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003): *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, Third edition, McGraw-Hill, Boston.
- Tersoff, J. and Ruoff, R.S. (1994): Structural properties of a carbon-nanotube crystal. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 676–679.
- Tian, Y., Gao, B., Morales, V.L., Wu, L., Wang, Y., Carpena, R.M., Cao, C. Huang, Q., Yang, L. (2012): Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals. *Chem. Eng. J.* **210**, 557–563.
- Tiberg, C., Sjosted, C., Persson, I., Gustafsson, J.P. (2013): Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **120**, 140–157.
- Tofighy, M.A. and Mohammadi, T. (2011): Adsorption of divalent metal ions from water using carbon nanotube sheets. *J. Hazard. Mater.* **185**, 140–147.
- Tričković J. (2009): Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda, doktorska disertacija: Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Tzanetakis, N., Taama, W.M., Scott, K., Jachuck, R.J.J., Slade, R.S., Varcoe, J. (2003): Comparative performance of ion exchange membrane for electrodialysis of nickel and cobalt. *Sep. Purif. Technol.* **30**, 113–127.



- Ucun, H., Bayhana, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F. (2003): Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Desalination*. **154** (3), 233-238.
- Ulbricht, H., Kriebel, J., Moos, G., Hertel, T. (2002): Desorption kinetics and interaction of Xe with single-wall carbon nanotube bundles. *Chem. Phys. Lett.* **363**, 252–260.
- Veličković, Z., 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 CNT. *Chem. Eng. J.* **181-182**, 174- 181.
- Venditti, F., Cuomo, F., Ceglie, A., De Leonardis, A., Macciola, V., Lopez, F. (2010): Effects of sulfate ions and slightly acidic pH conditions on Cr(VI) adsorption onto silica gelatin composite. *J. Hazard. Mater.* **173**, 552-557.
- Vidić, R. (2005): *Hemija vode*. Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
- Vuković, G. (2010b): Sinteza, karakterizacija i primena funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi, doktorska disertacija: Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Vuković, G., Marinković, A., Čolić, M., Ristić, M., Aleksić, R., Perić-Grujić, A., Uskoković, P. (2010a): Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* **157**, 238-248.
- Vuković, G., Marinković, A.D., Škapin, S., 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. *Chem. Eng. J.* **173**, 855-865.
- Waddington, T.C. (1959): *Advances in organic chemistry and radiochemistry* (vol 1). Accademic Press, London, p. 180.
- Wallace, G.G., Teasdale, P.R., Spinks, M.G., Kane-Maguire, I.A.P. (2003): *Conductive electroactive polymers*. CRC Press, London.
- Wan Ngah, S.W. and Hanafiah, M.A.K.M. (2008): Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresour. Technol.* **99**, 3935-3948.
- Wang, H., Yan, N., Li, Y., Zhou, X.H., Chen, J., Yu, B.X., Gong, M., Chen, Q.W. (2012): Fe-nanoparticle-functionalized multi-walled carbon nanotubes: one-pot synthesis and their applications in magnetic removal of heavy metal ions. *J. Mater. Chem.* **22**, 9230–9236.
- Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Chen, L.F. (2007c): Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution. *Mater. Sci. Eng. A* **466**, 201–206.
- Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J. (2007a): Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). *J. Colloid Interface Sci.* **316**, 277–283.
- Wang, J. and Chen, C. (2006): Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a Review. *Biotechnol. Adv.* **24**, 427–451.
- Wang, L., Feng, S., Zhao, J., Zhenga, J., Wanga, Z., Li, L., Zhua, Z. (2010): A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6060-6064.
- Wang, P., Shi, Q.H., Liang, H.J., Steuerman, D.W. Stucky, G.D., Keller, A.A. (2008): Enhanced environmental mobility of carbon nanotubes in the presence of humic acid and their removal from aqueous solution. *Small*. **4**, 2166–2170.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2006): Occurrence of arsenic contamination in Canada 3127 sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.* **366**, 701-721.
- Wang, S.G., Gong, W.X., Liu, X.W., Yao, Y.W., Gao, B.Y., Yue, Q.Y. (2007b): Removal of lead (II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* **58**, 17–23.

- Wang, X.B., Cai, W.P., Lin, Y.X., Wang, G.Z., Liang, C.H. (2010): Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation. *J. Mater. Chem.* **20**, 8582–8590.
- Webber, T.W. and Chakkravorti, R.K. (1974): Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal.* **20**, 228-238.
- WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality – 4 th ed., Geneva.
- Worch, E. (2012): *Adsorption technology in water treatment—fundamentals, processes and modeling*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.
- Wu, C.H. (2007): Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto as-produced and modified carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 338–346.
- Wu, F., Tseng, R., Juang, R. (2009): Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems. *Chem. Eng. J.* **150**, 366-373.
- Wu, W., He, Q., Jiang, C. (2008): Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 397.
- Xia, F.F., Yi, H.B., Zeng, D. (2010): Hydrates of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{CuCl}^+$  in Dilute Aqueous Solution: A Density Functional Theory and Polarized Continuum Model Investigation. *J. Phys. Chem. A.* **114**, 8406–8416.
- Xiao B. and Thomas K.M. (2004): Competitive Adsorption of Aqueous Metal Ions on an Oxidized Nanoporous Activated Carbon. *Langmuir.* **20** (11), 4566–4578.
- Xin, X., Wei, Q., Yang, J., Yan, L., Feng, R., Chen, G., Du, B., Li, H., (2012): Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **184**, 132-140.
- Xu, D., Tan, X.L., Chen, C.L., Wang, X.K. (2008): Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard Matter.* **154**, 407-416.
- Yang, K. and Xing, B.S. (2007): Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials from water. *Environ. Pollut.* **145**, 529-537.
- Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., Wang, X. (2009): Adsorption of Ni(II) on multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *J. Hazard. Mater.* **166**, 109-116.
- Yang, S.T., Sheng, G.D., Guo, Z.Q., Tan, X.L., Xu, J.Z., Wang, X.K. (2012): Investigation of radionuclide  $^{63}\text{Ni}(\text{II})$  sequestration mechanisms on mordenite by batch and EXAFS spectroscopy study. *Sci. China Chem.* **42**, 844-855.
- Yang, Y., Grulke, E.A., Zhang, Z .G., Wu, G. (2006): Thermal and rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions. *J Appl Phys.* **99** (11), 114307.
- Yu, J., Grossiord, N., Koning, C. E, Loos., J. (2007): Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon.* **45**, 618–623.
- Yu, J.G., Zhao, X.H., Yu, L.Y., Jiao, F.P., Jiang, J.H., Chen, X.Q. (2014): Removal, recovery and enrichment of metals from aqueous solutions using carbon nanotubes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **299**, 1155–1163.
- Yuan, X.Z., Meng, Y.T., Zeng, G.M., Fang, Y.Y., Shi, J.G. (2008): Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloid Surf.* **317**, 256-261.
- Yusof, A.M. and Malek, N.A. (2009): Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *J. Hazard. Mater.* **15**, 162 (2-3),1019-1024.

- Zhang, L., Peterson, E.J., Huang, Q. (2011): Phase distribution of  $^{14}\text{C}$ -Labeled multiwalled carbon nanotubes in aqueous systems containing model solids: peat. *Environ. Sci. Technol.* **45** (4), 1356-1362.
- Zhang, L.N., Wu, Y.J., Qu, X.Y., Li, Z.S., Ni, J.R. (2009): Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of  $\text{Cu}^{2+}$  polluted water body. *J. Environ. Sci.* **21**, 764-769.
- Zhao, X.W., Jia, Q., Song, N.Z., Zhou, W.H., Li, Y.S. (2010): Adsorption of Pb(II) from an aqueous solution by titanium dioxide/carbon nanotube nanocomposites: kinetics, thermodynamics and isotherms. *J. Chem. Eng. Data.* **55**, 4428-4433.
- Zhao, Z., Yanga, Z., Huc, Y., Li, J., Fana, X. (2013): Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups. *Appl. Surf. Sci.* **276**, 476-481.
- Zhu, X, Nanny, M.A. Butler, E.C. (2007): Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite. *J. Photochem. Photobiol. A*, **185**, 289-294.
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., Shi, J., (2006): Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide zeolite in batch mode, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* **279**, 238-246.,



## *Biografija*

Aleksandra Šućurović je rođena 22.12.1975. godine u Beogradu. Osnovnu i srednju školu završila je u Zrenjaninu. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, upisuje školske 1994/95 godine koji uspešno završava i stiče zvanje diplomiranog fiziko-hemičara. Odmah nakon toga, upisuje poslediplomske studije na istom fakultetu. Magistarsku tezu pod nazivom "Fizičko-hemijska svojstva i oksidativna stabilnost ulja dobijenog iz liofiliziranog semena maline i jagode" odbranila je 2010. godine i stekla zvanje magistra fizičko-hemijskih nauka. Dalje obrazovanje nastavlja na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, gde 2011. godine upisuje doktorske studije Zaštite životne sredine.

Prvo radno iskustvo stiče u Srednjoj ekonomsko-trgovačkoj školi u Zrenjaninu kao profesor fizike. Nakon toga, radni odnos zasniva u Industriji ulja i margarina AD "Dijamant" u Zrenjaninu, najpre kao pripravnik, a potom i kao analitičar u instrumentalnoj laboratoriji. Jedan deo radnog staža stiče i u Beogradu na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo, kao istraživač. Od 2010. godine radi na Visokoj tehničkoj školi strukovnih studija u Zrenjaninu kao samostalni saradnik gde realizuje vežbe iz predmeta Fizička hemija i Instrumentalne analize. Zvanje predavača stiče 2013. godine.

Autor i koautor je tri rada u časopisima od međunarodnog značaja i više radova i saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama.

Srećno je udata i majka je dve devojčice Ive i Elene.

Novi Sad, 30.05.2017

---

Aleksandra Šućurović

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

***KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA***

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: Aleksandra Šućurović

AU

Mentor: dr Jelena Tričković, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Kinetika i mehanizam uklanjanja odabranih metala iz vode adsorpcijom na aminofunkcionalizovanom ugljeničnom nanomaterijalu

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2017.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (6 / 189 / 344 / 21 / 38 / - / -)

(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: hemija

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: adsorpcija, teški metali,  
višeslojne ugljenične nanocevi, pH, anjoni

PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod: Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je ispitivanje adsorpcionog ponašanja As(III) i odabranih metala (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI)) na amino-funkcionalizovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima, MWCNT-NH<sub>2</sub>, na četiri odabrane pH vrednosti (3; 4,5; 6 i 11) i pri različitim sastavima vodenog rastvora (prisustvo hlorida, nitrata, sulfata i fosfata), a u cilju ispitivanja mogućnosti primene MWCNT-NH<sub>2</sub> za uklanjanje arsena i jona metala iz vodenih rastvora u oblasti relativno niskih koncentracija (0,01-3 mg L<sup>-1</sup>). Fokus ove doktorske disertacije je bio na utvrđivanju mehanizma procesa adsorpcije u ispitivanim uslovima. Adsorpciju arsena i metala na MWCNT-NH<sub>2</sub> najbolje je opisao reakcioni model pseudo-drugog reda što znači da adsorpcija može biti pripisana uspostavljanju hemijskih interakcija između adsorbata i vezivnih grupa na površini adsorbenta. Modelovanje brzine Weber Morris-ovim difuzionim modelom ukazalo je na to da unutarčestična difuzija, iako sporiji korak od eksterne difuzije, nije jedini ograničavajući korak u procesu adsorpcije, već su za to odgovorne i interakcije ispitivanih jona sa vezivnim mestima na površini adsorbenta. U ravnotežnim uslovima, na različitim pH

vrednostima, adsorpcija se mogla opisati Langmuir-ovim i Freundlich-ovim adsorpcionim modelima. Kapacitet i afinitet adsorbenta, kao i sam mehanizam adsorpcije, značajno su bili uslovljeni pH vrednošću rastvora, kako zbog karakteristika površine ispitivanog adsorbenta uslovljenih pH vrednošću, tako i zbog uticaja pH vrednosti rastvora na pojavne hemijske oblike u kojima se arsen i metali nalaze. Ispitivanje uticaja anjona pokazalo je da je prisustvo hlorida povećalo afinitet površine MWCNT-NH<sub>2</sub> ka jonima arsena i svih metala u oblasti niskih koncentracija, dok je prisustvo hlorida, nitrata, sulfata i fosfata pozitivno uticalo na afinitet površine (od 2 do 8 puta veći u odnosu na dejonizovanu vodu) MWCNT-NH<sub>2</sub> ka Cu(II) u oblasti viših koncentracija. Najmanji uticaj anjona na afinitet površine ka vezivanju metala primećen je kod hroma. Pretpostavljeni mehanizmi uklanjanja arsena i odabranih metala u prisustvu anjona uključuju reakcije građenja različitih vrsta spoljašnje- i unutrašnje-sfernih kompleksa, jonske izmene, kao i elektrostatičke interakcije koje se ostvaruju između pozitivno naelektrisane površine MWCNT-NH<sub>2</sub> i anjona, na pH vrednostima manjim od 6,4, a koje menjaju afinitet površine ka jonima arsena i metala. Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se ispitivani adsorbent, MWCNT-NH<sub>2</sub>, može koristiti za uklanjanje arsena i teških metala iz vode u prisustvu različitih anjona i da, svojim adsorpcionim karakteristikama, može konkurisati komercijalnim i ekonomski pristupačnim adsorbentima.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 28.05.2015.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu, predsednik

Član: dr Jelena Tričković, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Jasmina Agbaba, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu, član

Član: dr Marina Šćiban, redovni profesor TMF-a u Novom Sadu, član

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCES  
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Aleksandra Šućurović, Mr.

AU

Mentor: dr Jelena Tričković, Associate Professor

MN

Title: The kinetics and mechanism of removal of selected metals from water by adsorption on amino functionalized carbon nanomaterials

XI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2017

PY

Publisher: Author's reprint



PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (6/ 189 / 344 / 21 / 38 / - / -)

(Chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental Protection

SD

Subject/Key Words: adsorption, heavy metal ions, multiwalled carbon nanotubes, pH, anions

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note:

N

Abstract: The subject of this doctoral thesis was the examination of the adsorption behaviour of As(III), and selected metals (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI)) on the amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes, MWCNT-NH<sub>2</sub>, at four pH values (3, 4.5, 6, and 11) with different compositions of aqueous solutions (in the presence of chlorides, nitrates, sulphates and phosphates), in order to examine the possibilities of applying MWCNT-NH<sub>2</sub> in removal of arsenic and metal ions from aqueous solutions in relatively low concentration (0,01- 3mg L<sup>-1</sup>). The focus of this doctoral thesis was to establish the mechanism of adsorption process in given conditions. Arsenic and metal adsorption on MWCNT-NH<sub>2</sub> were best described with the pseudo-second order kinetic model, which assumes that adsorption can be attributed to the establishment of chemical reactions between the adsorbate, and the binding groups at the surface of adsorbent. The Weber - Morris diffusion model indicated that intercellular diffusion, although being a slower step than external diffusion, is not the only limiting step in the adsorption process, but also that the interactions of ions with the adsorbent surface binding sites, are responsible. In

equilibrium, at different pH values, the adsorption could be described by the Langmuir and Freundlich adsorption models. The capacity and affinity of the adsorbent, and adsorption mechanism, were considerably determined by the pH value of the solution, either because of the characteristics of the surface of the investigated adsorbent depending on pH value, or the effect of the solution's pH value on the chemical forms of arsenic and other metals. Investigation of the influence of the anion showed that the presence of chloride increased affinity of the surface of MWCNT-NH<sub>2</sub> to arsenic ions and to all metals in low concentration ranges, while presence of chlorides, nitrates, sulphates and phosphates had a positive impact on the affinity of the surface (2 or 8 times greater than for deionized water) MWCNT-NH<sub>2</sub> for Cu(II) in high concentration ranges. The smallest impact of anions to affinity of the surface to bond metals was noticed for chromium. The assumed mechanisms of removing arsenic and selected metals in the presence of anions include reactions of forming various kinds of outer- and inner-spheric complexes, ionic exchange, as well as electrostatic interaction which occur between positively charged surface of MWCNT-NH<sub>2</sub> and anions, for pH < 6.4, and which change affinity of the surface towards arsenic and metal ions. Results of this doctoral thesis show that the investigated adsorbent, MWCNT-NH<sub>2</sub>, can be used for the removal of arsenic and heavy metals from water, in the presence of different anions, and that with its adsorbent characteristic it can compete with commercially, and economically more affordable adsorbents.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 28.05.2015.

ASB

Defended:

DE

Thesis defends board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr. Jelena Tričković, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Jasmina Agbaba, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Marina Šćiban, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad