

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Zvezdana P. Sandić

ISPITIVANJE UKLANJANJA ODABRANIH
TEKSTILNIH BOJA I TEŠKIH METALA IZ
OTPADNIH VODA POMOĆU
AMINO-FUNKCIONALIZOVANIH
MAKROPOROZNIH POLIMERA NA BAZI
GLICIDILMETAKRILATA

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Zvezdana P. Sandić

INVESTIGATION OF SELECTED TEXTILE
COLORS AND HEAVY METALS REMOVAL
FROM WASTE WATER USING AMINO-
FUNCTIONALIZED MACROPOROUS
POLYMERS BASED ON GLYCIDYL
METHACRYLATE

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentor:

Dr Aleksandar Popović, redovni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

Mentor:

Dr Aleksandra Nastasović, naučni savjetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Dragan Manojlović, redovni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr Jelena Penavin-Škundrić, redovni profesor u penziji
Prirodno-matematički fakultet
Univerzitet u Banjoj Luci

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Aleksandru Popoviću na razumijevanju, brzini i jednostavnosti kojom je rješavao sve poteškoće tokom izrade doktorske disertacije.

Najveću zahvalnost dugujem mentorki dr Aleksandri Nastasović. Od početne ideje, kroz eksperimentalni rad do pisanja teze, u svakom trenutku je, nepokolebljivo i požrtvovano, bila uz mene kao mentor i prijatelj.

Kolegama iz IHTM - Centra za katalizu, dr Aleksandri Milutinović-Nikolić, dr Mariji Žunić, dr Nataši Jović-Jovičić, dr Predragu Bankoviću i dr Dušanu Jovanoviću, zahvaljujem se na "međunarodnoj" saradnji i velikoj pomoći u eksperimentalnom radu i obradi podataka u dijelu rada o istraživanju sorpcije boja.

Zahvaljujem se dr Tatjani Maksin, dr Drini Janković i Aleksandru Vukadinoviću, iz Instituta za nuklearne nauke "Vinča" koji su vodili istraživanja vezana za sorpciju pertehnetata.

Posebnu zahvalnost, za pomoć i podršku, dugujem kolegici Bojani Ekmešćić, kao i kolegici Danijeli Maksin i njenoj porodici. Za grafičku obradu disertacije zahvaljujem Lilly Spasojević-Simurdić.

Svojoj porodici, prijateljima i kolegama, koji su me bodrili u trenucima nesigurnosti i kolebanja, od srca se zahvaljujem.

Ovu disertaciju posvećujem mom stricu, mom ocu, mom bratu – najsnažnijim nitima moje životne pređe, Eci, Damsi, Anji i Kaći, mojim meduljcima i pasuljcima.

Ispitivanje uklanjanja odabranih tekstilnih boja i teških metala iz otpadnih voda pomoću amino-funkcionalizovanih makroporoznih polimera na bazi glicidilmetakrilata

IZVOD

Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti praktične primjene umreženih makroporoznih amino-funkcionalizovanih kopolimera na bazi glicidilmetakrilata (GMA) kao sorbenta za uklanjanje različitih zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora.

Postupkom suspenzione kopolimerizacije su sintetisana dva osnovna uzorka kopolimera glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA), skraćeno: PGME. Modifikacijom osnovnih uzoraka kopolimera u reakcijama sa etilendiaminom (eda), dietilentriaminom (deta) i trietilentetraminom (teta), dobijeni su uzorci amino-funkcionalizovanih kopolimera: PGME-en, PGME-deta i PGME-teta.

Određen je elementarni sastav osnovnih i amino-funkcionalizovanih uzoraka umreženih makroporoznih PGME mikroanalizom, a zatim su okarakterisani infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Osnovni parametri poroznosti sintetisanih kopolimera - specifična zapremina pora, V_s , i prečnik pora koji odgovara polovini zapremine pora, $D_{V/2}$, određeni su metodom živine porozimetrije i pomoću tih vrijednosti je izračunata specifična površina pora, S_{Hg} .

U eksperimentima sorpcije odabranih zagađujućih supstanci ispitivana je efikasnost uklanjanja sintetičkih tekstilnih boja, teških metala i radionuklida iz vodenih rastvora.

Uzorak PGME-deta je izabran za ispitivanje sorpcije kisele boje Acid Orange 10 (AO10) i reaktivne boje Reactive Black 5 (RB5). Ispitan je uticaj mase sorbenta i pH vrijednosti rastvora boje na efikasnost sorpcije obe boje, kao i uticaj režima miješanja, da bi se odredili optimalni eksperimentalni uslovi. Zavisnost brzine sorpcije od koncentracije rastvora boje za AO10 je ispitivana u opsegu od 20-70 mg dm⁻³, a za RB5 u opsegu od 30-150 mg dm⁻³. Dobijeni kapaciteti sorpcije su bili

osnova za proučavanje kinetičkih i difuzionih modela sorpcije odabranih sintetičkih boja, takođe i adsorpcionih izoterma.

Da bi se ispitao mehanizam procesa sorpcije primjenjeni su modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, model unutarčestične difuzije i Mek Kejev model. Za analizu sorpcione ravnoteže korišćeni su Langmirov i Frojndlihov model izoterme. Selektivnost kopolimernog sorbenta je ispitivana iz binarnih rastvora boja AO10 i Bemacid Gelb, kao i AO10 i Bezaktiv Rot, a upoređena je efikasnost sorpcije boje AO10 na aktivnom uglju i PGME-deta. Uticaj temperature rastvora boje na kapacitet sorpcije je ispitana na četiri različite temperature za tri različite koncentracije RB5.

Sorpcija šestovalentnog hroma je ispitivana pomoću PGME-deta iz jednokomponentnih vodenih rastvora različitih koncentracija, binarnih rastvora jona hroma i bakra, kao i višekomponentne smješe jona hroma, bakra, kobalta i kadmijuma. Upoređena je brzina sorpcije Cr(VI), Cu(II), Co(II) i Cd(II) jona, izračunati kapaciteti sorpcije i dobijeni rezultati analizirani primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i modela unutarčestične difuzije.

Radi detaljnije analize uticaja pH vrijednosti na sorpciju metalnih jona pomoću PGME-deta u vodenom rastvoru izvedeni su eksperimenti sorpcije Cu(II) i Cd(II) jona bakra pri pH=4 i sorpcije Pb(II) jona, pri pH=2, na PGME-deta. Određeni su kapaciteti sorpcije, a zatim analizirani modelom pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kao i modelom unutarčestične difuzije. Uzorci kopolimera sa vezanim metalnim jonima su analizirani infracrvenom spektroskopijom (FTIR), snimljeni skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske disperzivne spektroskopijom x-zraka (SEM/EDX), a rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) je urađena da bi se otkrile promjene elementarnog hemijskog sastava osnovnog kopolimera i prisustvo funkcionalnih grupa na površini modifikovanog uzorka PGME-deta. Spektar visoke rezolucije (HRES) za C1s, N1s, Cd3d, Cu2p i Pb4f je snimljen da bi se ispitale interakcije između jona metala i amino grupa.

Vodeni rastvori pertenetatnog jona, $^{99m}\text{TcO}_4^-$, su korišćeni za uklanjanje radionuklida pomoću dva amino-funkcionalizovana uzorka kopolimera, PGME-en i PGME-teta. Ispitivan je uticaj pH vrijednosti na kapacitet sorpcije izotopa ^{99m}Tc , a

za analizu dobijenih rezultata su upotrebljeni modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

Ključne riječi: amino-funkcionalizovani makroporozni kopolimeri glicidilmetakrilata, sorpcija, sintetičke tekstilne boje, teški metali, pertehnetatni jon

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Primjenjena hemija

UDK broj:

Investigation of selected textile colors and heavy metals removal from waste water using amino-functionalized macroporous polymers based on glycidyl methacrylate

ABSTRACT

The goal of this doctoral dissertation was to investigate the possibility of practical application of macroporous crosslinked amino-functionalized copolymers based on glycidyl methacrylate (GMA) as a sorbent for the removal of various pollutants from aqueous solutions.

Two initial samples of copolymer glycidyl methacrylate and ethylene glycol (EGDMA) - abbreviated: PGME, were synthesized by suspension copolymerization. By modification of the basic copolymer samples in reactions with ethylene diamine (eda), diethylenetriamine (deta) and triethylenetetramine (teta), the samples of amino-functionalized copolymers were prepared: PGME-en , PGME-deta and PGME-teta.

The elemental composition of initial crosslinked macroporous PGME and amino-functionalized samples was determined by microanalysis, and the samples were further characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The porosity parameters of copolymers - specific pore volume, V_s , and the pore diameter corresponding to half the pore volume, $D_{V/2}$, were determined by mercury porosimetry and specific surface of pores, S_{Hg} , was calculated by using these values.

The removing efficiency of selected pollutants from aqueous solutions, such as synthetic textile dye, heavy metals and radionuclide, was investigated by sorption experiments.

Sample PGME-deta was selected for testing the sorption of acidic dye Acid Orange 10 (AO10) and reactive dye Reactive Black 5 (RB5). The influence of the mass of absorbent and pH value of the dye solution on the sorption efficiency of both dyes and the effect of mixing regimes was investigated in order to determine optimal experimental conditions. The dependence of the sorption rate on the concentration of the dye solution for AO10 is examined in the range of 20-70 mg

dm⁻³ and for RB5 in the range of 30-150 mg dm⁻³. The obtained sorption capacities for selected synthetic dyes were the basis for kinetic analysis with kinetics and diffusion sorption models, as well as adsorption isotherms.

Models of Pseudo-first-order (PFO) pseudo-second-order (PSO), intraparticle diffusion (IPD) and Mc Key models were applied for the sorption mechanism investigation. Langmuir and Freundlich model isotherms were used for the analysis of sorption equilibrium. Selectivity of copolymer sorbent is studied from the binary solutions, AO10-Bemacid Gelb and AO10-Bezaktiv Rot. The sorbent efficiency of active coal and PGME-deta for AO10 sorption were compared. The influence of dye solution temperature on the sorption capacity was examined at four different temperatures for three different concentrations of RB5.

The sorption of hexavalent chromium was studied using PGME-deta from one-component aqueous solutions of different concentrations, binary solution chromium and copper ions, and multicomponent mixtures of chromium, copper, cobalt and cadmium ions. The rate of sorption of Cr(VI), Cu(II), Co(II) and Cd(II) ions were compared and calculated sorption capacities were tested by using PFO, PSO and IPD models.

For the purpose of more detailed analysis of the pH influence on the metal ions sorption of the sorbent PGME-deta in an aqueous solution, the sorption experiments were performed for Cu(II) and Cd(II) ions at a pH=4 and the sorption of Pb(II) ions at pH=2. The sorption capacities were calculated, and tested with PFO and PSO models, as well as the intraparticle diffusion model. Copolymer samples with bound metal ions were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX). X-ray photoelectron spectroscopy XPS analysis was performed to detect changes in elemental chemical composition of the initial copolymers and the presence of functional groups on the surface of modified samples PGME-deta. The high resolution spectrum (HRES) for C1s, N1s, Cd3d, Cu2p and Pb4f was made to characterize the interaction between the metal ions and amino groups.

Removal of radionuclides from aqueous solutions and the pH effect on the sorption capacity of the isotope ^{99m}Tc was studied by sorption of pertechnetate

ions ($^{99m}\text{TcO}_4^-$) onto two copolymer samples: PGME-en and PGME-teta. The obtained results were analyzed by PFO and PFO models.

Key words: amino functionalized macroporous glycidyl methacrylate copolymers, sorption, synthetic textile dyes, heavy metals, pertechnetate ion

Scientific field: Chemistry

Field of Academic Expertise: Applied Chemistry

UDC:

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	
2.1. POLIMERNI MATERIJALI	4
2.2. UMREŽENI MAKROPOROZNI KOPOLIMERI	5
2.2.1. Suspenziona kopolimerizacija i stvaranje porozne strukture	8
2.3. UMREŽENI MAKROPOROZNI KOPOLIMERI NA BAZI GLICIDILMETAKRILATA	12
2.3.1. Uticaj umreživača i inertne komponente na poroznu strukturu makroporoznih kopolimera na bazi GMA	13
2.4. PARAMETRI POROZNE STRUKTURE UMREŽENIH MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA	15
2.5. FUNKCIONALIZACIJA UMREŽENIH MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA NA BAZI GMA	16
2.6. PRIMJENA UMREŽENIH MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA NA BAZI GMA	18
2.7. SINTETIČKE TEKSTILNE BOJE	19
2.7.1. Podjela i štetnost po žive organizme i ekosistem	19
2.7.2. Tekstilne boje u otpadnim industrijskim vodama	22
2.7.3. Metode uklanjanja sintetičkih boja iz otpadnih voda	23
2.8. TEŠKI METALI I RADIONUKLIDI	24
2.8.1. Hrom	25
2.8.1.1. Prirodni i antropogeni izvori hroma u životnoj sredini	25
2.8.1.2. Hrom - bioelement i(li) zagađivač	25
2.8.2. Kadmijum	26
2.8.2.1. Prirodni i antropogeni izvori kadmijuma u životnoj sredini	26
2.8.2.2. Kadmijum kao zagađujuća supstanca	27
2.8.3. Bakar	27
2.8.3.1. Prirodni i antropogeni izvori bakra u životnoj sredini	27
2.8.3.2. Bakar kao bioelement i zagađivač	28
2.8.4. Olovo	28
2.8.4.1. Prirodni i antropogeni izvori olova u životnoj sredini	28
2.8.4.1. Olovo kao zagađivač	29

2.8.5. Tehnecijum	29
2.8.5.1. Prirodni i antropogeni izvori tehnecijuma u životnoj sredini	29
2.8.5.2. Tehnecijum kao zagađivač	30
2.8.6. Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda	30
2.9. SORPCIJA ZAGAĐUJUĆIH SUPSTANCI	31
2.9.1. (Ad)sorpcija	31
2.9.2. Kinetika sorpcije	33
2.9.3. Reakcioni kinetički modeli	33
2.9.3.1. Model pseudo-prvog reda	33
2.9.3.2. Model pseudo-drugog reda	34
2.9.4. Difuzioni kinetički modeli	35
2.9.4.1. Model unutarčestične difuzije	35
2.9.4.2. Mek Kejev model	36
2.9.5. Adsorpcione izoterme	36
2.9.5.1. Frojndliхова adsorpciona izoterma	37
2.9.5.1. Langmirova adsorpciona izoterma	37
3. Eksperimentalni dio	39
3.1. MATERIJALI	39
3.1.1. Supstance korišćene za sintezu, prečišćavanje i funkcionalizovanje uzoraka makroporoznih kopolimera PGME	39
3.1.2. Supstance korišćene za ispitivanje sorpcije sintetičkih tekstilnih boja iz vodenih rastvora	40
3.1.3. Supstance korišćene za sorpciju hroma, bakra, kadmijuma i olova iz vodenih rastvora	41
3.1.4. Supstance korišćene za sorpciju tehnecijuma iz vodenih rastvora	42
3.2. METODE	43
3.2.1. Sinteza i amino-funkcionalizovanje makroporoznog kopolimera PGME	43
3.2.2. Mikroanaliza i FTIR – spektri	46
3.2.3. Određivanje pH pri nultom naelektrisanju funkcionalizovanih kopolimera (pHPZC)	47
3.2.4. Živina porozimetrija	47
3.2.5. SEM/EDX analiza	48

3.2.6. XPS analiza	48
3.2.7. Spektrofotometrijska analiza u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra (UV-VIS spektrofotometrija)	48
3.2.8. Plamena atomska apsorpciona spektroskopija (FAAS)	49
3.2.9. Optički emisijski spektrometar sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES)	49
3.2.10. Mjerenje emisije tehnecijuma	49
3.3. Ispitivanje sorpcije odabranih zagađujućih supstanci pomoću makroporoznih amino-funkcionalizovanog kopolimera PGME iz vodenih rastvora	50
3.3.1. Sorpcija sintetičkih tekstilnih boja	50
3.3.2. Sorpcija hroma, bakra, kadmijuma i olova	52
3.3.3. Sorpcija tehnecijuma	53
4. Rezultati i diskusija	55
4.1. SINTEZA, AMINO-FUNKCIONALIZOVANJE I KARAKTERIZACIJA UZORAKA UMREŽENOG MAKROPOROZNOG PGME	55
4.2. SORPCIJA SINTETIČKIH TEKSTILNIH BOJA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU PGME-deta	58
4.2.1. Sorpcija boje AO10 na PGME-deta	59
4.2.1.1. Uticaj mase sorbenta i pH rastvora na sorpciju AO10	59
4.2.1.2. Brzina sorpcije AO10 na PGME-deta	61
4.2.1.3. Kinetika sorpcije AO10 na PGME-deta	63
4.2.1.4. Adsorpcione izoterme AO10 na PGME-deta	65
4.2.2. Kompetitivna sorpcija	66
4.2.3. Poređenje efikasnosti SGE-10/12-deta i komercijalnog aktivnog uglja	68
4.2.4. Sorpcija RB5 na PGME-deta	69
4.2.4.1. Uticaj mase sorbenta i pH rastvora na sorpciju RB5 na PGME-deta	69
4.2.4.2. Uticaj režima miješanja	74
4.2.4.3. Zavisnost sorpcije RB5 na PGME-deta od vremena	75
4.2.4.4. Uticaj temperature	77
4.2.4.5. Kinetički modeli sorpcije RB5	79
4.2.4.6. Adsorpcione izoterme	85
4.2.4.7. Poređenje sa drugim sorbentima	84

4.2.4.8. Prividna energija aktivacije procesa sorpcije RB5	86
4.3. SORPCIJA TEŠKIH METALA I RADIONUKLIDA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU AMINO-FUNKCIONALIZOVANIH PGME	87
4.3.1. Sorpcija hroma na PGME-deta	88
4.3.1.1. Zavisnost sorpcije hroma od vremena u nekompetitivnim uslovima	88
4.3.1.2. Brzina sorpcije hroma u kompetitivnim uslovima	88
4.3.1.2.1. Sorpcija hroma iz binarnih rastvora	91
4.3.1.2.2. Sorpcija hroma iz višekomponentnih rastvora	93
4.3.1.3. Kinetički modeli za opisivanje sorpcije hroma	96
4.3.2. Sorpcija bakra, kadmijuma i olova na PGME-deta	99
4.3.2.1. Uticaj pH vrijednosti	101
4.3.2.2. Kinetički modeli za opisivanje sorpcije bakra, kadmijuma i olova	101
4.3.2.3. XPS analiza	106
4.3.3. Sorpcija tehnecijuma-99m iz vodenih rastvora pomoću makroporoznih amino-funkcionalizovanih PGME	110
4.3.3.1. Kinetika sorpcije pertehnetata	114
5. Zaključak	117
Literatura	121
Biografija	142

1. Uvod

Voda, jedinstveno jedinjenje od koga zavisi nastanak, opstanak, a možda i kraj života kakvog poznajemo na planeti Zemlji. Polarnost molekula vode je osnova svih metaboličkih procesa u živim bićima, ali je to isto svojstvo čini odličnim i lako dostupnim rastvaračem u brojnim ljudskim aktivnostima.

Razvoj civilizacije uveliko je potpomognut razvojem poljoprivrede, industrijske proizvodnje i postrojenja za proizvodnju energije, ali sve ove grane privrede postaju sve veća prijetnja baš onima koji su zaslužni za njihov nastanak. Upotreba sve brojnijih hemijskih preparata i ispuštanje otpadnih voda iz nebrojenih tehnoloških postrojenja uzrokuju zagađenje životne sredine. Posebnu opasnost predstavljaju zagađujuće supstance rastvorne u vodi, jer im hidrološki ciklus omogućava mobilnost i lako širenje. U ovu grupu podjednako spadaju hemijska jedinjenja mineralnog i organskog porijekla, koja su često toksična i otporna na biorazgradnju.

Sudeći prema literaturnim podacima, tri najčešće ispitivana tipa zagađujućih supstanci su: **sintetičke boje, teški metali** i različiti **derivati aromatičnih i fenolnih jedinjenja**. Neophodnost i obaveza da se opasne i toksične materije uklone iz životne sredine, posebno one rastvorljive u vodi, doveli su do razvoja brojnih fizičko-hemijskih metoda prečišćavanja koje uključuju: flokulaciju u kombinaciji sa flotacijom, membransku filtraciju, elektrodijalizu, koagulaciju, oksidaciju ozoniranjem, taloženje hemijskim reagensima, jonsku izmenu, adsorpciju. Neke od mana ovih metoda su: visoki troškovi za energiju, stvaranje nusproizvoda u oksidacionim metodama, velike količine proizvedenog mulja, formiranje velikih čestica u postupcima koagulacija/flokulacija, kratko poluvrijeme raspadanja ozona u postupku ozoniranja i proizvodnja koncentrisanog mulja kod membranskog filtriranja. U adsorpcionim procesima se ne stvaraju neželjeni nusproizvodi i imaju prednost u odnosu na druge metode za tretman otpadnih voda, u smislu jednostavnog dizajna i rada, kao i otpornosti na uticaj toksičnih materija.

Aktivni ugalj je, još od najranije istorije čovječanstva, bio u upotrebi kao adsorbent. On se, nesumnjivo, i sada smatra univerzalnim adsorbentom za uklanjanje različitih vrsta zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora, ali je njegova široka upotreba ograničena zbog visokih troškova. Zbog toga su brojni naučnici angažovani na pronalaženju jeftinijih, a jednako efikasnih adsorbenata. Potraga za novim materijalima

je posebno aktualna protekle tri i po decenije, tokom kojih su ispitivani brojni konvencionalni i nekonvencionalni sorbenti.

Sorbenti se najčešće svrstavaju u pet kategorija: prirodni materijali, tretirani prirodni materijali, sintetički materijali, poljoprivredni otpad i industrijski nusproizvodi i biosorbenti.

Porozni polimerni sorbenti su fizički i hemijski stabilni materijali, koji imaju velike specifične površine, uporedive sa onim kod aktivnog ugljenika. Pravilnim prilagođavanjem uslova njihove sinteze, može se kontrolisati proces stvaranja porozne strukture, a reakcijama modifikacije polimera različitim funkcionalnim grupama, mogu se stvoriti sorbenti selektivni za odabrane vrste hemijskih jedinjenja ili ciljane zagađujuće supstance u otpadnim vodama. Moguća je i regeneracija ovakvih sorbenata, a njihova stabilnost omogućava višekratnu upotrebu u neizmjenjenom obliku.

Sva nabrojana svojstva poroznih polimernih sorbenata, kao i rezultati prethodnih istraživanja sorpcije teških metala iz vodenih rastvora pomoću umreženih makroporoznih kopolimera na bazi glicidilmetakrilata, bili su osnova za ideju da se istraži uklanjanje još nekih vrsta polutanata, rastvorljivih u vodi, pomoću PGME.

Cilj ove doktorske disertacije bio je da se eksperimentalno utvrdi mogućnost praktične primjene umreženih makroporoznih amino-funkcionalizovanih kopolimera na bazi glicidilmetakrilata (GMA) kao sorbenta za izabrane sintetičke tekstilne boje, jone teških metala i radionuklide.

Rezultati, koji će biti diskutovani u okviru ove disertacije, su nastavak dugogodišnjeg studioznog rada grupe naučnika sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM - Centar za hemiju, Grupa za polimere) na polju sinteze i praktične primjene kopolimera na bazi glicidilmetakrilata (GMA). S obzirom da je u brojnim prethodno objavljenim radovima potvrđeno da su amino-modifikovani kopolimeri na bazi GMA dobri sorbenti za uklanjanje različitih metala iz vodenih rastvora, a neki od tih metala spadaju u polutante koji se mogu naći u otpadnim vodama različitih industrijskih postrojenja i predstavljaju ozbiljnu prijetnju za životnu sredinu, ideja je bila da se ispita mogućnost uklanjanja i zagađujućih supstanci organskog porijekla, kao i radioaktivnih izotopa. U okviru ovog rada urađena su detaljna ispitivanja sa ciljem da se izaberu uzorci koji imaju optimalna sorpciona svojstva, najpovoljnije parametre poroznosti i najefikasnije amino ligande za uklanjanje odabranih sintetičkih boja, metalnih jona i radioaktivnih izotopa iz vodenih rastvora.

Ovu doktorsku disertaciju čini pet zasebnih cjelina:

Prvi dio je uvod u kome su date osnovne činjenice o vrsti i rasprostranjenosti rastvorljivih zagađujućih supstanci u vodi, te opasnosti koju oni predstavljaju u životnoj sredini. Nabrojane su neke fizičko-hemijske metode prečišćavanja otpadnih voda, istaknute prednosti postupka sorpcije, zatim je dat pregled konvencionalnih i nekonvencionalnih sorbenata. Na kraju je objašnjen cilj i opisana struktura doktorske disertacije.

Drugi dio predstavlja teorijska razmatranja o makroporoznim polimernim materijalima, o sintezi i parametrima poroznosti kopolimera na bazi GMA, kao i o njihovoj funkcionalizaciji i praktičnoj primjeni. Ovdje su date osnovne karakteristike sintetičkih tekstilnih boja, nekih teških metala i tehnecijuma, kao zagađujućih supstanci, i matematička formulacija veličina koje opisuju proces sorpcije.

Eksperimentalni dio je treći po redu, u njemu su detaljno opisani korišteni materijali i uslovi pod kojima su izvedene sinteze i eksperimenti sorpcije. Navedene su sve metode i instrumenti kojima su okarakterisani sintetisani materijali i izvršena mjerenja.

U četvrtom dijelu su predstavljeni i diskutovani dobijeni rezultati. Prvo, o sintezi i modifikaciji uzoraka makroporoznih PGME sa aminima. Zatim su dati rezultati eksperimenata sorpcije kisele boje Acid Orange 10 i reaktivne boje Reactive Black 5, pomoću kojih su ispitani uticaji mase sorbenta, pH vrijednosti rastvora boje i režima miješanja. Određeni su kapaciteti sorpcije u zavisnosti od vremena i obrađeni pomoću kinetičkih i difuzionih modela sorpcije, zatim su diskutovani efikasnost, selektivnost i mogući mehanizmi sorpcije sintetičkih boja na PGME-deta. Svi eksperimenti sorpcije metalnih jona izvedeni su sa PGME-deta, a za tumačenje eksperimentalnih rezultata su upotrebljeni kinetički reaktivni i difuzioni modeli. Sorpcija šestovalentnog hroma je ispitivana u nekompetitivnim i kompetitivnim uslovima, dok su rezultati sorpcije bakra, kadmijuma i olova diskutovani u smislu uticaja pH vrijednosti na jone sorbata i naelektrisanost površine sorbenta, a samim tim i na interakciju između njih. Na kraju ovog dijela su dati rezultati sorpcije pertehnetatnih jona na uzorcima PGME-en i PGME-teta.

U petom dijelu su doneseni zaključci koji su izvedeni na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata.

2. Teorijski dio

2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Primjenu sintetičkih polimernih materijala u najrazličitijim područjima ljudske djelatnosti obezbjeđuju njihova dobra hemijska i mehanička svojstva i to što se tokom sinteze i/ili mogu oblikovati i prilagoditi za ciljanu upotrebu. Polimeri su, kao dodatak ili strukturni materijal, prisutni u svim oblastima industrijske proizvodnje, sve uspješnije mijenjaju druge vrste materijala i nemoguće ih je zaobići. Statistički podaci kažu da 50% stručnjaka iz hemijske industrije rade u razvoju, proizvodnji ili preradi polimera [1], a da je svjetska proizvodnja plastičnih materijala 2014. godine iznosila 311 miliona tona godišnje [2].

Pojam polimer (grč. πολΥ - mnogo i μεροξ - dio) u upotrebu je 1883. godine uveo švedski hemičar Jakob Berzelijus (Jacob Berzelius), a Herman Štaudinger (Hermann Staudinger) je 1922. godine definisao pojam makromolekula i dokazao njihovo postojanje [1] što se smatra početkom razvoja hemije makromolekula kao nove naučne discipline. Intenzivan razvoj industrijske proizvodnje i primjene polimernih materijala počinje polovinom 20. vijeka.

Internacionalna unija za čistu i primjenjenu hemiju - IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tretira pojmove makromolekul i polimerni molekul kao sinonime [3] i prema toj definiciji polimer je molekul velike relativne molekulske mase i strukture koja u suštini obuhvata višestruko ponavljanje jedinica (monomera) izvedenih, stvarno ili konceptijski, iz molekula niske relativne molekulske mase.

Posebno interesantnu grupu polimernih materijala čine funkcionalni polimeri, kod kojih su reaktivne funkcionalne grupe ugrađene u polimerni lanac ili bočne grupe. Te atomske grupe imaju sposobnost da stupaju u sukcesivne reakcije, pa mogu biti ligandi za metale ili polimerni reagens, aktivna mjesta za vezivanje enzima, organskih molekula ili drugih makromolekula, katalizatori za druge hemijske reakcije, itd [4]. Polimeri se mogu klasifikovati prema različitim kriterijumima (Tabela 2.1.).

Tabela 2.1. Klasifikacija polimera [1]

Podjela polimera prema:	Vrste polimera:	Primjeri:
PORIJEKLU	Prirodni polimeri	celuloza, škrob, prirodni kaučuk, svila, vuna, pamuk, biopolimeri (bjelančevine, nukleinske kiseline, hormoni)
	Sintetski polimeri	sintetički organski, sintetički neorganski, sintetički elementorganski, modifikovani sintetički
MEHANIZMU REAKCIJE POLIMERIZACIJE	Stupnjevita reakcija	polikondenzacija, poliadicija
	Lančana reakcija	radikalna polimerizacija, anjonska polimerizacija, katjonska polimerizacija, koordinaciona polimerizacija
VRSTI MONOMERA	Homopolimeri	jedna vrsta monomera
	Kopolimeri	dvije ili više vrsta monomera
OBLICIMA MAKROMOLEKULA	Linearni polimeri Razgranati polimeri Umreženi polimeri Ljestvičasti polimeri	
KARAKTERISTIČNIM SVOJSTVIMA I OBLASTIMA PRIMJENE	Termoplastični polimeri Termoočvršćavajući polimeri Elastomeri	

2.2. UMREŽENI MAKROPOROZNI KOPOLIMERI

U zavisnosti od reakcionih uslova, umreženi kopolimeri se mogu dobiti u obliku gela ili makroporoznih čestica [5]. Ukoliko se kopolimerizacija stirena (ST) i divinilbenzena (DVB) izvede na uobičajeni način, iz reakcione smeše koja sadrži smešu monomera i inicijator, dobija se umreženi kopolimer koji ograničeno bubri u rastvaračima za polistiren PS [6]. Ovakav kopolimer samo u nabubrelom stanju poseduje određenu poroznost koja se naziva prividna ili skrivena poroznost.

Međutim, ukoliko reakciona smeša pored monomera i inicijatora sadrži i inertnu komponentu (u literaturi se često naziva i porogen), koja se nakon završetka kopolimerizacije odstranjuje iz proizvoda, dobija se umreženi makroporozni kopolimer.

Ovakav kopolimer ima permanentnu poroznost, odnosno, poroznost u čvrstom nenabubrelom stanju.

Makroporozni polimerni materijali su u širokoj upotrebi, ne samo za dobijanje jonoizmenjivačkih smola, već i kao katalizatori, adsorbenti, nosači za organske sinteze i punjenja kolona za hromatografiju [7]. Dobro definisana struktura pora je značajan faktor u dizajniranju makroporoznih polimera. Na primjer, male pore i velike površine su od suštinskog značaja za nosače katalizatora i punjenja kolona za gasnu hromatografiju, dok su za razdvajanje nukleinskih kiselina ili imobilizaciju enzima neophodne znatno veće pore [7]. Osjetljiva zavisnost svojstava porozne strukture od parametara sinteze omogućava da se prilično precizno može dizajnirati makroporozni materijal za specifične primjene [8-12]. Osim prethodno nabrojanih primjena koje su poznate već decenijama, u bliskoj budućnosti se očekuje da primjena poroznih čestica pruži rješenja za aktuelne probleme našeg društva, poput onih u energetici, zdravstvu, izradi mikroreaktora i senzora, itd. [13].

Sinteza makroporoznih kopolimera se može izvesti polimerizacijom u masi, rastvoru ili gasnoj fazi (u homogenoj sredini) ili taložnom, suspenzionom, disperzionom i emulzionom polimerizacijom (u heterogenoj sredini) [1], a u novije vrijeme koriste se i tehnike membranskog i mikrokanalnog emulgovanja, kao i mikrofluidna polimerizacija [13]. Stvaranje čestica makroporoznog kopolimera je posljedica razdvajanja faza koja se dešava tokom kopolimerizacije u smješi monomera, umrežavajućeg komonomera i inertne komponente (porogena), dok unutrašnju strukturu makroporoznih čestica kopolimera kontrolišu parametri kao što su: vrsta i količina inertne komponente, koncentracija umreživača, temperatura kopolimerizacije i tip inicijatora.

U reakcijama umrežavanja, makromolekulski lanci stvaraju trodimenzionalne strukture nerastvornih i netopivih polimera. Vulkanizovana guma je najpoznati primjer umreženog kopolimera, a komercijalno važne umreženi materijal su: fenol-formaldehidne smole, epoksi i amino smole, poliuretani, nezasićeni poliestri, alkilne smole, silikoni, poliimidi i akrili [14].

Nije neophodno da makromolekule međusobno reaguju da bi se stvorila mreža. Umrežavanje se može izvesti i upotrebom sredstava za umrežavanje – umreživača. To su molekule koje imaju dvije ili više funkcionalnih grupa sposobnih da reaguju sa funkcionalnim grupama na polimernom lancu. Bilo koja hemijska reakcija, koja vodi stvaranju veze, može biti iskorišćena za umrežavanje polimera ako zadovoljava zahtjeve

prosječne funkcionalnosti po molekuli. U većini slučajeva, kopolimerizacija se izvodi kombinacijom vinilnih i divinilnih monomera.

Najopširne studije o stvaranju porozne strukture i makroporoznoj morfologiji objavljene su za umrežene kopolimere stirena (ST) i divinilbenzena (DVB) poli(ST-co-DVB) [8-11, 15, 16], ali sve što se tiče mehanizma nastajanja porozne strukture, kao i uticaja reakcionih uslova na parametre poroznosti kod poli(ST-co-DVB), važi uopšteno za sve umrežene makroporozne kopolimere. Ovi kopolimeri zauzimaju najznačajnije mjesto u grupi makroporoznih kopolimera zbog svojih izuzetnih svojstava i mogućnosti raznovrsne primjene - imaju nisku cijenu, dobra mehanička svojstva sintetisanih kopolimera (ne podliježu lako degradaciji na povišenim temperaturama, kao ni degradaciji hemijskim putem: oksidacijom i hidrolizom), veliki kapacitet izmjene (što se postiže uvođenjem jedne aktivne grupe po svakom aromatskom prstenu), a monomeri su lako dostupni.

Pored navedenog poli(ST-co-DVB), moguća je sinteza različitih kombinacija vinilnih i divinilnih monomera. Ilustracije radi, neki od monomera i porogena koji se često koriste za dobijanje makroporoznih kopolimera navedeni su u tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Neki monomeri i porogeni korišćeni za dobijanje makroporoznih kopolimera suspenzionom kopolimerizacijom [17]

Vinilni monomeri	Divinilni monomeri (umreživači)	Porogeni
Stiren (ST)	Divinilbenzen (DVB)	Benzil alkohol
Metilmetakrilat (MMA)	Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)	Cikloheksan/ol
Glicidilmetakrilat (GMA)	Trietilenglikoldimetakrilat (TEGDMA)	Dekan
2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA)	N,N'-Metilen(bis)akrilamid (MBAm)	n-Heptan
Metakrilna kiselina (MA)	Trimetilolpropantrimetakrilat (TRIM)	Pentanol
Akrlamid (AM)	Alkilen(bis)akrilamidi	Toluen

U literaturi je prikazano dobijanje mnoštva kopolimera sa različitim svojstvima i namjenama, npr. kopolimeri akrilamida i N,N'-Metilen(bis)akrilamida (AM/MBAm), glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata (GMA/EGDMA), 2-hidroksietilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata (HEMA/EGDMA), metakrilne kiseline i divinilbenzena (MA/DVB), metilmetakrilata i divinilbenzena (MMA/DVB), i glicidilmetakrilata i trimetilolpropantrimetakrilata (GMA/TMPTMA), metilmetakrilata i trimetilolpropantrimetakrilata (MMA/TMPTMA), itd. [15]. Kao inertna komponenta (porogen) za dobijanje hidrofobnih poroznih čestica koriste se alifatični i aromatični ugljovodonici, alkoholi, estri ili njihove smješe (tabela 2.2.).

2.2.1. Suspenzionna kopolimerizacija i stvaranje porozne strukture

Reakcionu smještu, iz koje suspenzionom kopolimerizacijom preko slobodnih radikala nastaju makroporozni kopolimeri, čine dvije faze – vodena i organska. Vodenu fazu predstavlja vodeni rastvor stabilizatora emulzije, dok organska faza uključuje: monovinilni monomer, divinilni monomer (umreživač), inicijator i inertnu komponentu (porogen). Raspadanjem (dekompozicijom) inicijatora stvaraju se slobodni radikali koji pokreću proces kopolimerizacije i reakciju umrežavanja. Nakon određenog reakcionog vremena, počinje da se formira trodimenzionalna mreža beskonačne veličine [18]. U tom trenutku je dostignuta tačka gela i reakcioni sistem, koji sadrži smještu monomer-rastvarač-inicijator-inertna komponenta, se mijenja od tečnog do skoro čvrstog stanja. Počinje izdvajanje jezgara kopolimera iz reakcione smješe u obliku sasvim nove faze, čime je ispunjen osnovni preduslov za nastajanje makroporozne strukture kod kopolimera koji se sintetišu suspenzionom kopolimerizacijom [19]. Trenutak u kome dolazi do izdvajanja nove faze zavisi od temperature reakcije, koncentracije umreživača, kao i od sastava inertne komponente i njenog udjela u organskoj fazi [12]. Naime, tokom reakcije kopolimer postaje nerastvoran što je posljedica velike molekulske mase i/li umrežavanja. U daljem toku procesa kopolimerizacije i reakcije umrežavanja, sa porastom gustine umreženja, smanjuje se količina rastvornih komponenti u reakcionom sistemu i poslije potpune konverzije monomera u kopolimer, preostaju samo umreženi kopolimer i rastvarač. Struktura i svojstva umreženih makroporoznih kopolimera će zavisiti od količine umreživača i inertne komponente.

Suspenziona kopolimerizacija se može uspješno izvesti samo u prisustvu stabilizatora emulzije. Oni sprečavaju koalescenciju (sljepljivanje) kapljica monomera i adheziju djelimično polimerizovanih čestica, da bi se dobile čvrste čestice u istom sfernom obliku u kom je monomer dispergovan u vodenoj fazi. Bez prisustva stabilizatora emulzije nastala bi nestabilna disperzija. Na osnovu hemijske strukture razlikujemo dvije grupe stabilizatora: vodorastvorne makromolekulske supstance - zaštitne koloide i stabilizatore nerastvorne u disperzionom sredstvu, najčešće neorganske prahove, tzv. Pikerling stabilizatore. Makromolekulski stabilizatori (zaštitni koloidi) su makromolekulske supstance rastvorne u vodi i nerastvorne u monomerima, adsorbuju se na granici faza voda/monomer i tako povećavaju stabilnost emulzije monomera u vodi. Kao makromolekulski stabilizatori mogu se koristiti prirodni polimeri (skrob, Na-alginat, agar-agar), modifikovani prirodni polimeri (karboksimetilceluloza, etri skroba), sintetički homopolimeri i kopolimeri (poli(vinilalkohol), djelimično hidrolizovani poli(vinilacetat), poli(akrilna kiselina), poli(vinilpirolidon), poli(vinilpiridin)), kalemljeni kopolimeri (kopolimer stirena i vinilalkohola), kao i proizvodi polikondenzacije (fenol-formaldehidne smole, alkidne smole), itd [20]. Efikasnost makromolekulskih stabilizatora se može poboljšati dodatkom površinski aktivnih materija (PAM) koje se koriste kao modulatori kontaktnog ugla kvašenja i dispergovanja stabilizatora u vodenoj fazi. Najčešće se koriste anjonske PAM kao što su soli viših masnih kiselina, natrijum-alkil-sulfati i natrijumove soli alkan- i alkil-aren-sulfonskih kiselina.

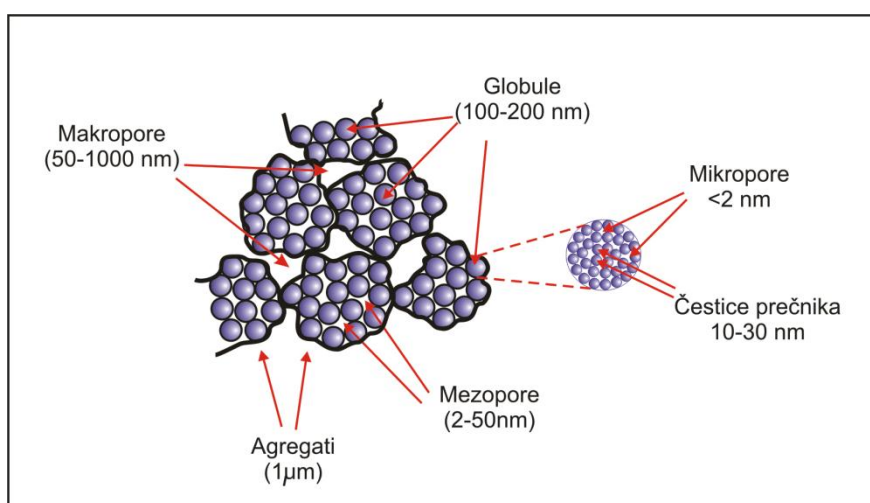
Monomerna faza je zbog miješanja, od početka suspenziona kopolimerizacije, izložena turbulentnom kolebanju (fluktuaciji) pod pritiskom ili viskoznim silama smicanja i oni je razbijaju u male kapljice koje uzimaju sferni oblik pod uticajem površinskog napona. Ove kapljice se stalno sudaraju (broj sudara $\geq 1s^{-1}$), a usljed tih sudara formiraju se parovi i grozdovi kapi koji koalesciraju u velike kapi. Ako su količina stabilizatora i brzina miješanja dovoljno velike, velike kapi će biti potpuno dispergovane. Veličina kapi je određena dinamičkom ravnotežom aglomeracije i koalescencije, dezaglomeracije sa jedne strane i dispergovanja sa druge strane.

Morfologija makroporoznih kopolimera je prilično kompleksna, jer ona nastaje povezanjem sferoidnim čestica ili mikroglobula koje čine tijelo kopolimera, a pore sačinjavaju nepravilne šupljine koje se nalaze između globula određenog agregata [19, 21,

22]. Ovakav strukturni model predložio je Gijo (Guyot) (na slici 2.1.) i nazvao ga je globularnom morfologijom.

Prema prijedlogu Kuna i Kunina (Kun & Kunin) [21], mehanizam nastajanja porozne strukture odvija se u tri faze:

1. stvaranje globula,
2. povezivanje globula u agregate i
3. ugrađivanje agregata u čestice.



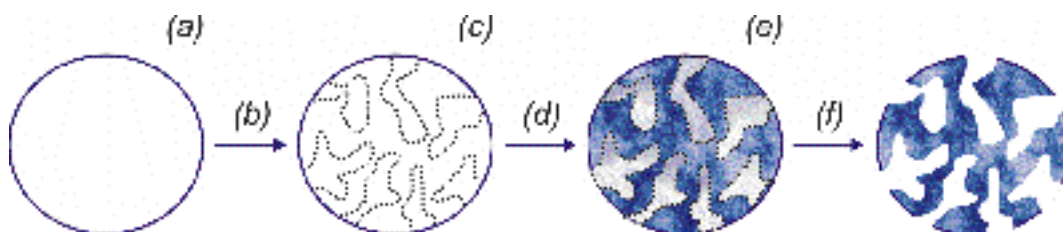
Slika 2. 1. Model makroporozne strukture čestica kopolimera

Pod uticajem stalnog miješanja vodene i organske faze, smješa monomera se raspršuje u kapi, koje zbog površinskog napona dobijaju sferni oblik. Nakon dostizanja tačke gela, nerastvorni kopolimer se izdvaja iz reakcione smješe u obliku nove faze. Čestice nastalog kopolimera imaju dimenzije kapljica monomera koje su formirane na početku kopolimerizacije. Usled umrežavanja (koje može biti intramolekulsko i intermolekulsko) i prisustva inertne komponente, lanci kopolimera sve manje bubre, sve više se prepliću i tako nastaju kompaktna primarna jezgara. U daljem toku kopolimerizacije, iz primarno nastalih jezgara kopolimera stvaraju se globule - osnovne morfološke jedinice makroporoznog kopolimera. Globule dalje rastu i povezuju se u agregate, a agregati ostaju dispergovani u tečnoj fazi koja je bogata inertnom komponentom i dalje se međusobno povezuju i povećavaju, pri čemu nastaje makroporozna struktura kopolimera. Na kraju kopolimerizacije, udio pora u makroporoznom kopolimeru je približno jednak zapreminskom udjelu inertne

komponente u početnoj reakcionoj smješi [22], uz pretpostavku da se inertna komponenta ne ugrađuje u kopolimer.

Uloga inertne komponente u stvaranju porozne strukture u makroporoznom polimeru šematski je prikazana na slici 2.2: (a) izotropni rastvor monomera, umreživača i inertne komponente na početku reakcije, (b) kopolimerizacija, (c) stvaranje umrežene strukture u kopolimeru, (d) faza odvajanja inertne komponente i nerastvornog umreženog kopolimera, (e) nastajanje pora usled prisustva inertne komponente i (f) inertna komponenta se uklanja dajući poroznu strukturu kopolimeru.

Uloga inertne komponente u stvaranju porozne strukture u makroporoznom kopolimeru šematski je prikazana na slici 2.2.:



Slika 2.2. Uloga inertne komponente u stvaranju porozne strukture makroporoznih kopolimera [16]

Na početku reakcije u reakcionom sudu se nalazi izotropna smeša monomera, umreživača i inertne komponente (a). Na temperaturi dekompozicije inicijatora nastaju slobodni radikali koji iniciraju reakciju kopolimerizacije (b), dolazi do stvaranja umrežene strukture u kopolimeru (c), zatim do razdvajanja faza na inertnu komponentu i umreženi kopolimer (d). Usled prisustva inertne komponente dolazi do nastajanja pora u umreženom kopolimeru (e), a nakon uklanjanja inertne komponente čestice umreženog kopolimera imaju makoporoznu strukturu (f).

Pore u poroznom kopolimeru se prema veličini po IUPAC-ovoj klasifikaciji dijele na: **makropore** (šupljine između agregata globula, prečnika preko 50 nm), **mezopore** (šupljine između globula određenog agregata, prečnika između 2 i 50 nm) i **mikropore** (šupljine između jezgara unutar jedne globule, prečnika manjeg od 2 nm) [23, 24].

Promjene pri izboru vrste monomera, umreživača, inertne komponente i njihovog međusobnog odnosa u reakcionoj smješi direktno utiču na sastav i morfologiju

makroporoznih kopolimera. Podešavanjem sastava smješe za kopolimerizaciju postižu se željeni parametri porozne strukture, dok temperatura na kojoj se izvodi reakcija kopolimerizacije, kao i koncentracija inicijatora u monomernoj smješi znatno manje utiču na parametre poroznosti.

Kontrola raspodjele veličina i postizanje uniformnosti čestica sintetisanog kopolimera je ključni problem pri izvođenju suspenziona polimerizacije. Osim očiglednog uticaja tipa monomera, vrste i koncentracije stabilizatora, veličina čestica dobijenih suspenzionom kopolimerizacijom i njihova raspodjela veoma zavise i od :

1. geometrijskih parametara reaktora: oblika i dimenzije reaktora, vrste mješalice, odnosa dimenzija reaktora i mješalice,
2. parametara procesa: broja obrtaja mješalice, vremena miješanja i trajanja kopolimerizacije, odnosa faza, nivoa punjenja reaktora i temperature i
3. svojstava disperzionog sistema: dinamičke viskoznosti disperzionog sredstva i dispergovane faze, njihove gustine i površinskog napona [25, 26].

2.3. UMREŽENI MAKROPOROZNI KOPOLIMERI NA BAZI GLICIDILMETAKRILATA

Molekul glicidilmetakrilata (GMA) karakteriše dvostruka funkcionalnost, on sadrži i epoksidnu i akrilnu grupu, i kao monomer daje maksimalnu slobodu i fleksibilnost u projektovanju strukture polimera. Polimeri izvedeni iz GMA su atraktivni kao reaktivni polazni materijali za dizajniranje čitavog niza novih jedinjenja sa različitim funkcionalnim grupama.

Zbog svojih specifičnih hemijskih svojstava, posebnu pažnju u grupi kopolimera na bazi GMA, privlače njegovi kopolimeri sa etilenglikolmetakrilatom (EGDMA). Češki naučnik Švec i njegovi saradnici su pioniri u sintetisanju poroznih polimernih perli na bazi metakrilata tehnikom klasične suspenziona polimerizacije [4, 26]. Oni su pripremili seriju makroporoznih kopolimera GMA/EGDMA korišćenjem smješe rastvarača lauril alkohol (LA)/cikloheksanol [26, 27]. Ovi kopolimeri imaju veliku specifičnu površinu, koja se značajno povećava sa povećanjem sadržaja umreživača EGDM, dok povećanje udjela LA u reakcionoj smješi dovodi do formiranja većih pora i manjih specifičnih površina [26]. Sintezu poroznih kopolimera GMA/EGDMA sa uniformnom raspodelom čestica veličine 10 μm su opisali Šmigol i saradnici [28, 29]. Švec i Horak su poredili

upotrebu različitih porogena – toluena kao dobrog rastvarača, dodekanola kao nerastvarača i polimernih porogena (polistiren u toluenu, 15 %), za sintezu kopolimera GMA i EGDMA. Specifična površina pora se smanji ispod $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$, dok veličine mikroglobula i ukupna zapremina pora rastu u redosljedu kako su porogeni navedeni [30].

Imajući u vidu da parametri porozne strukture makroporoznih kopolimera u najvećoj mjeri određuju njegova svojstva, oblast i način primjene, veliki broj naučnih radova posvećen je proučavanju zavisnosti parametara poroznosti makroporoznih kopolimera GMA sintetisanih sa različitim umreživačima i u prisustvu različitih porogena [31].

2.3.1. Uticaj umreživača i inertne komponente na poroznu strukturu makroporoznih kopolimera na bazi GMA

Promjena odnosa monovinilnog i divinilnog monomera (umreživača), ne samo da mijenja parametre porozne strukture, već dovodi i do stvaranja kopolimera različitog sastava. Ako se poveća udio divinilnog monomera u reakcionoj smješi, nastaće kopolimer sa većim stepenom umreženja, usljed čega do razdvajanja faza dolazi ranije tokom kopolimerizacije i nastaju globule i agregati manjih dimenzija.

U literaturi se mogu pronaći radovi u kojima se proučavanju zavisnosti parametara poroznosti makroporoznih kopolimera GMA dobijenih sa različitim umreživačima kao što su DVB, EGDMA i trimetilolpropantrimetakrilat (TMPTMA) [30-33].

Jovanović i saradnici su, takođe, ispitivali uticaj različitih umreživača na poroznost umreženih kopolimera na bazi GMA; korišćeni su: EGDMA, butandioldimetakrilat (BDDMA), heksandioldimetakrilat (HDDMA), dodekandioldimetakrilat (DDDMA) i bisfenol-A-dimetakrilat (BADMA), [34, 35]. Interesantno je da se umrežavanjem sa DDDMA i HDDMA, kod kojih su vinilne grupe u molekulima umreživača razdvojene fleksibilnim molekulskim lancima, ne dobijaju makroporozni kopolimeri. Povećanje dužine segmenta molekulskog lanca između dvostrukih veza, uzrokuje znatno smanjenje specifične zapremine pora i specifične površine. Na primjer, povećanje broja $-\text{CH}_2-$ grupa u molekulu umreživača sa dvije (u molekulu EGDMA) na četiri (u molekulu BDDMA), za posledicu ima smanjenje specifične

zapremine sintetisanih uzoraka za oko 50%. Međutim, umrežavanjem sa BADMA dobijeni kopolimer je makroporozan i ima istu specifičnu zapreminu kao i kopolimer sa EGDMA, iako EGDMA ima znatno kraće segmente između dvostrukih veza. Zaključeno je da na strukturu umreženih kopolimera na bazi GMA ne utiče samo gustina umreženja, već i dužina i pokretljivost molekulskog lanca između dvije dvostruke veze u umreživaču.

Inertna komponenta može biti supstanca niske molekulske mase ili linearni polimer, ali koja ne reaguje tokom kopolimerizacije i koja se na kraju lako može ukloniti iz nastalog kopolimera [36]. Interakcija između kopolimera i inertne komponente je glavni faktor koji utiče na raspodjelu veličine pora. Niskomolekulske supstance koje čine inertnu komponentu mogu biti [6, 37]:

- rastvarači za kopolimer,
- nerastvarači za kopolimer,
- binarna smješa rastvarača i nerastvarača.

Već je istaknuto da su Švec i saradnici među prvima izučavali sintezu umreženog makroporoznog kopolimera GMA i EGDMA (PGME) suspenzionom kopolimerizacijom. U smješu monomera i inicijatora dodali su inertnu komponentu, koja se sastojala od cikloheksanola (rastvarač za kopolimer) i dodekanola (nerastvarač za kopolimer) [27, 38]. Rezultati ovih eksperimenata su pokazali da najveći uticaj na poroznu strukturu PGME imaju količina umreživača EGDMA u monomernoj smješi, zatim količina inertne komponente u monomernoj fazi i količina dodekanola u inertnoj komponenti.

Polazeći od ovih rezultata, Jovanović i saradnici su dokazali da se dodekanol u inertnoj komponenti može uspješno zamjeniti nekim drugim alifatičnim alkoholom - tetradekanolom ili heksadekanolom [34, 35, 39-41]. Do značajnih promjena parametara porozne strukture dolazi posebno kada je maseni udio tetradekanola ili heksadekanola u inertnoj komponenti 15% ili 20%. Pokazalo se da je 30 masenih % umreživača (EGDMA) u smješi sa GMA i približno 58 masenih % inertne komponente u monomernoj fazi, dovoljno da omogući stvaranje makroporozne strukture kopolimera PGME. Moguće je, umjesto cikloheksanola u inertnoj komponenti, upotrijebiti ciklopentanol [42], pri čemu se, uz podešavanje ostalih reakcionih uslova, mogu dobiti uzorci PGME sa specifičnom površinom do $86,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Uticaj različitih niskomolekulskih i makromolekulskih jedinjenja u ulozi inertne komponente na parametre porozne strukture makroporoznih kopolimera ispitali su Horak i saradnici. Njihovi rezultati pokazuju da se u prisustvu: 2-butanona, 3-metil-2-butanona, dimetilftalata, ksilena, metilbenzoata, polidisiloksana dobijaju neporozni PGME kopolimeri [42]. Kopolimeri sintetisani uz prisustvu: *n*-butiletra, *n*-amilacetata, tetrahloretilena, 2,2,4-trimetil-1-pentanola, *n*-butilacetata i toluena kao inertne komponente su makroporozni i imaju globularnu strukturu.

Makroporozni kopolimeri GMA i TMPTMA dobijeni u prisustvu oktanona, *n*-butil acetata, *p*-ksilena, toluena i etil acetata imaju vrijednosti specifične površine veće i od $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [43].

2.4. PARAMETRI POROZNE STRUKTURE UMREŽENIH MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA

Poroznost je svojstvo čvrstih materijala, koje predstavlja odnos zapremine pora i šupljina prema ukupnoj zapremini koju zauzima čvrsta materija. Pore se, prema dostupnosti za molekule adsorbata, mogu podijeliti na zatvorene, otvorene samo na jednom kraju ili na oba kraja, mogu biti izolovane ili međusobno povezane [24, 44]. Pora se definišu na osnovu sličnosti njihovog oblika sa pojedinim geometrijskim oblicima - cilindri, prerezi, bočice za mastilo ili oblik lijevka, a raspodjela veličina pora odražava organizaciju globula i njihovih agregata unutar čestica makroporoznog kopolimera i zavisi od sastava reakcione smeše i uslova izvođenja reakcije kopolimerizacije.

Kvantitativno, poroznost makroporoznih kopolimera se može opisati sljedećim parametrima porozne strukture: specifičnom zapreminom pora, raspodjelom zapremine pora po veličini njihovih prečnika, specifičnom i unutrašnjom površinom i ukupnom poroznošću.

Specifična zapremina pora, V_S (m^3g^{-1}) i krive raspodjela zapremine pora po veličini njihovih prečnika se određuju metodom živine porozimetrije [45]. Osnovni princip metode sastoji se u tome da se u pore uzorka, uz postepeno povišavanje pritiska, utiskuje supstanca koja ne kvasi zidove pora. Uporedo se mjeri količina ispitivane supstance srazmjerna otvoru pora u koje je, pri datom pritisku, moguće utisnuti upotrebljeni fluid. Živa ne kvasi veliki broj materijala, a pogodna je za rukovanje i zbog

niza drugih svojstava. Živinom porozimetrijom se živa u pore utiskuje pod pritiscima do $2 \cdot 10^8$ Pa (2000 bara), pri čemu je moguće odrediti zapremine pora prečnika od 7,5 do 15000 nm. To znači da je ova metoda sasvim pogodna za ispitivanje makroporoznih supstanci i komplementarna metodama zasnovanim na korišćenju adsorpcionih izotermi. Grafičkim diferenciranjem integralne krive dobija se neposredno kriva raspodjele zapremine pora po efektivnom poluprečniku.

Srednji prečnik pora, $d_{V/2}$ (nm), poroznih materijala predstavlja prečnik koji odgovara polovini zapremine pora i određuje se sa krivih raspodjele zapremine pora po veličini njihovih prečnika. Druga mogućnost je izračunavanje iz odnosa specifične zapremine pora i specifične površine određene adsorpcionom metodom, pomnoženog faktorom koji se odnosi na oblik pora.

Specifična površina, S_s (m^2g^{-1}) po definiciji je odnos ukupne površine i mase čestica. Specifična površina se može odrediti na više načina, pomoću metoda kao što su adsorpciona, živina porozimetrija, mikroskopska, difrakciona, rezonantno-magnetna, termografska, elektrolitička i druge.

Unutrašnja površina, S_i ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) je površina zidova pora, kapilara, naprslina i pukotina sfernih poroznih čestica (tj. površina unutrašnjosti pora).

Ukupna poroznost, P , definiše se kao odnos zapremine pora i zapremine uzorka, uključujući i pore. Ovaj parametar ne daje podatke o raspodjeli površine i zapremine pora po prečniku pora koji su od bitnog značaja za opisivanje svojstava poroznih materijala. Dosta podataka o poroznoj strukturi pruža kriva raspodele koja daje zavisnost između veličine i relativne učestalosti pora.

2.5. FUNKCIONALIZACIJA UMREŽENIH MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA NA BAZI GMA

Uvođenje različitih funkcionalnih grupa u kopolimer naziva se hemijskom modifikacijom [46], a kopolimeri, koji u svom sastavu sadrže strukturne jedinice sa funkcionalnim grupama sposobnim za dalje reagovanje, nazivaju se reaktivnim kopolimerima [26].

Reaktivni kopolimeri se mogu dobiti naknadnom hemijskom modifikacijom već sintetisanih kopolimera [14], ali se za dobijanje reaktivnih polimera sve više koristi

direktna sinteza kopolimera iz monomera koji u svom molekulu već imaju željenu grupu ili vrlo reaktivnu grupu koja se može modifikovati u samo jednom stupnju. Kod makroporoznih kopolimera reakcije na funkcionalnim grupama odvijaju se na velikoj unutrašnjoj površini i obično ne zavise od termodinamičkog kvaliteta rastvarača u kome se reakcija izvodi. Dostupnost reaktivnih grupa za molekule reaktanta je bitan faktor koji utiče na mehanizam i kinetiku reakcija na funkcionalnim grupama umreženih makroporoznih kopolimera [14]. Naime, neke od funkcionalnih grupa se nalaze na spoljašnjoj površini čestice i lako su dostupne molekulima reaktanta, dok se druge grupe nalaze unutar pora i samim tim su prilično nedostupne za reakciju.

Mehanizam i kinetika reakcija na funkcionalnim grupama kod umreženih makroporoznih kopolimera zavise od [47]:

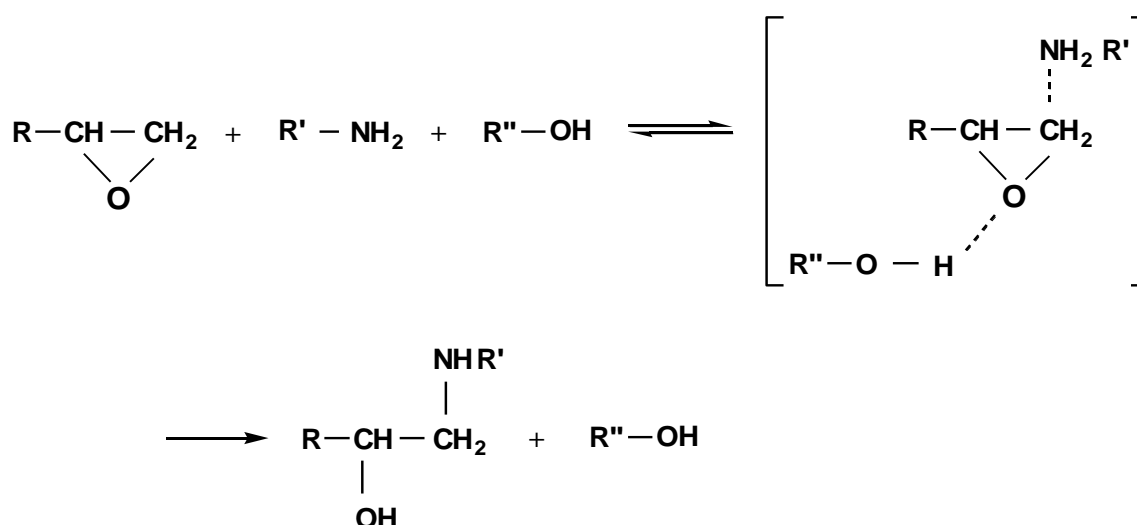
- strukturnih svojstava kopolimera na kojima se reakcija odvija (gustina umreženja, parametri porozne strukture, veličina čestica),
- dimenzija molekula reaktanta,
- lokalne koncentracije molekula reaktanta oko funkcionalnih grupa u kopolimeru,
- brzine difuzije molekula rastvarača, reaktanata i reakcionih proizvoda kroz umreženi kopolimer,
- prirode rastvarača u kome se reakcija odvija,
- eksperimentalnih uslova (temperatura, koncentracija i vrijeme trajanja reakcije), itd.

Molekul GMA sadrži veoma reaktivnu epoksidnu grupu, podložnu reakcijama otvaranja prstena sa nukleofilnim i elektrofilnim reagensima, pri čemu se relativno lako prevodi u hidroksilnu, keto, karboksilnu, amino ili neku drugu funkcionalnu grupu. Upravo zbog velike reaktivnosti epoksidne grupe, GMA se smatra najpogodnijim monomerom za direktno dobijanje reaktivnih, funkcionalnih homopolimera i kopolimera [38].

Zaista su brojni literaturni podaci o funkcionalizovanju makroporoznih kopolimera PGME različitim jedinjenjima, kao npr. amonijakom [48, 49], *n*-butilaminom i *n*-oktilaminom [48], dietilaminom [49, 50] i dimetilaminom [49]. Opisana je i modifikacija ovih kopolimera diaminima kao što su etilendiamin [48, 50, 51], heptametilendiamin [48], aminopiridinom [52] i salicilidenetilendiaminom [51].

Prikazane su reakcije PGME sa pirazolnim jedinjenjima [53] i bis(imidazolom) [54], kao i azolnim ligandima – imidazolom, 1,2,4-triazolom i tetrazolom [55]. Izučavane su i reakcije makroporoznog PGME sa fenolom [56], polimernim jedinjenjima, kao što su polietilenimin [57] i nekim cikličnim jedinjenjima (npr. ciklodekstrin) [58].

Reakcija epoksidne grupe sa aminima predstavlja nukleofilnu adiciju, pri čemu atom azota, po pravilu, napada najmanje zaštićeni C-atom epoksidne grupe, naročito u neutralnoj ili baznoj sredini [48]. Reakciju može ubrzati prisustvo jedinjenja koja otpuštaju protone i na taj način djeluju katalitički. Pojednostavljeni mehanizam reakcije epoksidne grupe sa amino jedinjenjima se može prikazati na sljedeći način [4]:



2.6. PRIMJENA UMREŽENIH MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA NA BAZI GMA

Krajem 50-tih godina prošlog vijeka pojavljuju se različite vrste makroporoznih polimera kao rezultat napora naučnika u potrazi za umreženim polimerima koje bi bile pogodni za proizvodnju jonoizmenjivačkih smola sa boljim otporom na osmotski šok i bržom kinetikom jonske izmene [59]. Makroporozne čestice sada su već u širokoj upotrebi, ne samo kao jonoizmenjivači, već kao katalizatori, adsorbensi, nosači i hromatografski mediji [7]. Sve ove aplikacije se zasnivaju na stabilnoj poroznoj strukturi čestica, koja ostaje nepromenjena čak i u izmjenjenom okruženju.

Već je pomenuto da kopolimeri na bazi glicidilmetakrilata GMA, zbog prisustva izuzetno reaktivne epoksidne grupe u svojoj strukturi, daju mogućnost sintetisanja

novih funkcionalnih polimernih materijala sa izuzetnim hemijskim osobinama. Uvođenjem određenog liganda u njihovu strukturu, kroz reakciju sa epoksidnom grupom, projektuju se materijali za upotrebu u različitim oblastima ljudske djelatnosti, kao što su: sorpcija jona metala iz vodenih rastvora [60-65], sorpcija tekstilnih boja [66, 67], sorpcija pertehnetata [68, 69], vezivanje enzima [70, 71], itd.

2.7. SINTETIČKE TEKSTILNE BOJE

2.7.1. Podjela i štetnost po žive organizme i ekosistem

Arheološki nalazi dokazuju da upotreba boja i potreba da se bojenjem ukrašavaju stvari oko sebe potiču iz praistorijskog doba – od prvih crteža u pećinama do oslikavanja upotrebnih predmeta i bojenja tkanina za odjeću. Ljudska fasciniranost bojama je navela prve primitivne zajednice da u prirodi pronađu lako dostupne boje, a prvi detaljan opis proizvodnje i upotrebe prirodnih boja se nalazi u egipatskim hijeroglifima [72]. Prvi dokazi o bojenju tkanina potiču iz doba Neolita, a u Kini su prije 5 000 godina, u istu svrhu, korištene različite biljke, kora sa drveća i insekti [73]. Prirodne boje su bile osnovne sirovine za bojenje sve do 1856. godine kada je Vilijam Henri Perkin, u potrazi za lijekom za malariju, otkrio prvu sintetičku boju "Mauve" (na bazi anilina), poslije čega počinje industrijska proizvodnja boja.

Bojenje je fenomen tokom koga se ostvaruje veza između obojene supstance i kompatibilne površine supstrata stvaranjem kovalentne veze ili kompleksa sa solima ili metalima, fizičkom adsorpcijom ili mehaničkim zadržavanjem na supstratu koji tako daju boju u procesu koji, bar privremeno, mijenja strukturu obojene supstance [74, 75].

Boje ili bojila su supstance, koje se u obliku rastvora ili disperzije, mogu nanijeti na različite podloge i na taj način dati boju papiru, prehrambenim proizvodima, koži, drvetu, plastici, ali najčešće raznim vrstama tekstila kao što su: pamuk, vuna, svila i sintetička vlakna [76]. Zbog toga je upotreba boja veoma rasprostranjena u tekstilnoj, farmaceutskoj, prehrambenoj, kozmetičkoj, papirnoj, fotografskoj i industriji plastike [77].

Sintetičke boje su jonska, aromatična organska jedinjenja čija se klasifikacija vrši prema njihovoj primjeni i hemijskoj strukturi. Osnovni elementi građe molekula boje su

hromogen i auksohromne grupe, a boja se pojavljuje tek ako oni čine konjugovani sistem. Hromogen, nosilac boje, ima aromatičnu strukturu (sadrži prstenove benzena, naftalena ili antracen) na koju su vezani nezasićeni organski radikali: azo, antrakinonski, metin, nitro, arilmetan, karbonil i dr. Te nezasićene grupe zovu se hromofori (grčki: hromos – boja, foreo - teret) i imaju svojstvo da apsorbuju svjetlosnu energiju u veoma uskom opsegu vidljivog dijela spektra. Delokalizovani π - elektroni u konjugovanom sistemu apsorbuju tu energiju i prelaze u ekscitirano stanje. Ostatak svjetlosti, koja se reflektuje, je odgovorna za boju supstance. Auksohromne grupe mogu da privlače ili doniraju elektrone što pojačava i produbljuje nijansu boje, takođe povećavaju ukupni polaritet molekule boje i čine ga lako rastvorljivim. Najčešći auksohromi su amino, karboksilne, sulfonske ili hidroksilne grupe.

U industriji se upotrebljava više od 10 000 različitih vrsta boja i pigmenata, a godišnje se u svijetu proizvede više od 7×10^8 tona sintetičkih boja [78]. Prema podacima Indeksa boja (Colour Index™ - C.I.) [79] koji objavljuje Američko udruženje tekstilnih hemičara i kolorista (American Association of Textile Chemists and Colourists - AATCC) registrovano je 27 000 pojedinačnih proizvoda za bojenje kojima je dodijeljeno 13 000 C.I. generičkih imena, od čega su 8000 tekstilne boje [80]. Hemijska imena boja, prema nonenklaturi, su veoma duga i skoro nikada se ne koriste u svakodnevnom govoru ili pisanju. Umjesto toga, svaka boja ima jedno ili više neformalnih imena, a za većinu boja se koriste standardizovana C.I. imena, na osnovu industrijske upotrebe i obojenja (tabela 2.3.)[81].

Od ukupne svjetske proizvodnje sintetičkih boja, 60-70% od njih ima azo hromofore [75], zbog čega su azo boje najzastupljenija jedinjenja za bojenje, posebno tekstila i kože. Pored toga, imaju širok spektar primjene u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, a koriste se i u prehrambenoj, industriji papira i boja [75, 82]. Razlog za to su niski troškovi sinteze azo-boja u odnosu na prirodne boje, velika strukturna raznolikost ovih jedinjenja, kao i prilična postojanost njihovih svojstava u odnosu na uslove korištenja [75]. Međutim, neke od prednosti azo-boja su ujedno i njihove mane. Zbog umjetnog porijekla i aromatične strukture, sintetičke boje teško podliježu biorazgradnji, mogu ispoljiti toksične efekte, a u nekim slučajevima, dokazana je njihova karcinogenost i mutagenost [83]. U anaerobnim uslovima se dešava redukcija azo-veze u strukturi reaktivnih boja i nastaju po zdravlje opasni aromatični amini.

Tabela 2.3. Klasifikacija boja prema primjeni, kao što se koristi u CI nazivima [81]

Kisele boje	Obojeni anjoni koji se koriste pri niskim pH vrijednostima za bojenje vune, svile i najlona
Azo boje	Nerastvorna azo jedinjenja koja nastaju na supstratu u reakciji diazonijum soli sa naftolom
Bazne boje	Obojeni katjoni, koji imaju kisele bočne lance; koriste se za akrilni tekstil
Direktne boje	Kisele boje sa velikim molekulima koji se direktno vezuju za celuloznih vlakana
Disperzne boje	Nerastvorna obojena jedinjenja u finoj suspenziji za bojenje hidrofobnih materijala (celulozni acetat, poliester) uz primenu "plastifikatora"
Fluorescentni izbjeljivači	Apsorbuju u ultraljubičastom području i emituju plavu svjetlost, koriste se za neutralisanje žutih nijansi na bijelom tekstilu
Boje za hranu	Substance koje se upotrebljavaju za bojenje namirnica
Boje za predobradu	Privremeno rastvorna bojila koja se mijenjaju hemijski i postaju nerastvorljiva tek nakon nanošenja na podlogu
Metalkompleksne boje	Boje koje se primjenjuju u kombinaciji sa metalima
Prirodne boje	Napravljene ili ekstrahovane iz biljaka ili životinja
Oksidacione baze	Bezbojni amini i aminofenoli, polimerizuju do braon ili crne nerastvorne supstance kada oksiduju (obično vodonik peroksidom); koriste se za bojenje krzna i kose
Pigmenti	Fino usitnjeni bijeli, crni ili obojeni materijali koji se rastvaraju u vodi i organskim rastvaračima; koriste se za umjetničke palete i za masovno bojenje plastike
Reaktivne boje	Obojena jedinjenja sa bočnim lancima koji formiraju kovalentne veze u reakcijama sa supstratom; koriste se za veoma brzo i postojano bojenje celuloze i sl.
Solventne boje	Obojena jedinjenja rastvorljiva samo u hidrofobnim rastvaračima; koriste se za masovno bojenje tečnosti i plastike
Sumporne boje	Jeftine polimerne boje, nastale zagrijavanjem aromatičnih amina i fenola sa sumporom ili natrijum polisulfidom
Vat boje	Nanose se na tkaninu kao rastvorljiva jedinjenja, potom se oksiduju u nerastvorljiva da se dobije konačni oblik boje; uglavnom se koriste se za bojenje pamuka

U Njemačkoj je rak bešike odavno prepoznat kao profesionalna bolest tekstilnih radnika [84]. Vezu između izloženosti aromatičnim aminima i humanog kancera je još 1895. godine uočio njemački hirurk Ludvig Ren (Ludwig Rehn). On je prijavio 23 slučaja raka mokraćne bešike, nazvan "anilinski rak", u uzorku od nekoliko stotina radnika angažovanih u proizvodnji fuksinskih boja [85]. Nakon revizije 1994. godine, u

njemačkom Pravilniku o robama široke potrošnje je objavljena lista 22 aromatična amina i preporuka za ograničenu upotrebu određenih azo boja na bazi nekog od njih u robama široke potrošnje, a danas su ta lista i preporuke dio Direktive Evropske unije 2002/61/EC [86].

2.7.2. Tekstilne boje u otpadnim industrijskim vodama

Pretpostavlja se da gubitak u samoj proizvodnji sintetičkih boja koje se proizvedu u svijetu iznosi 1-2% godišnje [87]. Procjenjuje se da se, zbog neefikasnosti postupaka bojenja izgubi 10-15 % od boja upotrebljenih u procesu bojenja, koje završavaju u otpadnim vodama [88].

S obzirom na njihov obim i sastav, otpadne vode iz tekstilnih fabrika su klasifikovane kao najveći zagađivači [89]. Tekstilna industrija troši znatnu količinu vode u svojim proizvodnim procesima koja se koristi uglavnom u procesu bojenja i za završne operacije. Bojenje reaktivnim bojama i ispiranje 1 kg pamuka sa zahtjeva od 70 do 150 L vode, 600 do 800 g NaCl i 30 do 60 g sredstava za bojenje. Nakon završetka postupka bojenja tkanine prazne se različite kupke, na prvom mjestu kupke za bojenje, koje imaju veoma visoku koncentraciju soli, intenzivno su obojene i znatno su opterećenje organskim materijama [90]. Završni postupak kod svih procesa bojenja uključuje pranje i uklanjanje originalnih ili hidrolizovanih boja koje se nisu fiksirale na vlakna u prethodnim koracima [91]. Sastav otpadnih tekstilnih voda zavisi od vrste hemikalija korištenih u suvim i mokrim dijelovima procesa [92] i izuzetno je složen. Naime, otpadne tekstilne boje osim boja, u originalnom ili hidrolizovanom obliku, sadrže razne aditive, deterdžente, površinski aktivne supstance i sredstva za izbjeljivanje [93].

U prisustvu čak i veoma malih količina boje u vodi ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$) zagađivanje je uočljivo [94] i ozbiljno utiče na estetski kvalitet i transparentnost vodenih tijela. Sintetičke boje blokiraju prodiranje svjetlosti, samim tim remete fotosintetsku aktivnost biljnog svijeta, uzrokujući nedostatak kiseonika i ograničavanje moguće upotrebe vode nizvodno, za rekreaciju, vodu za piće i navodnjavanje [95].

Vještačko porijeklo i složena hemijska struktura boja čine da su otporne prema biorazgradnji [87]. Na primjer, poluživot hidrolizovane boje Reactive Blue 19 je oko 46 godina pri pH 7 i 25°C [96, 97]. Međutim, zakonodavstvo u oblasti životne sredine

obavezuje industriju da eliminiše boju iz svojih otpadnih voda, prije odlaganja u vodna tijela [98].

2.7.3. Metode uklanjanja sintetičkih boja iz otpadnih voda

Jedan od najtežih zadataka sa kojim se suočavaju postrojenja za prečišćavanje otpadnih industrijskih voda je uklanjanje boja, uglavnom zbog toga što su molekule sintetičkih boja dizajnirane baš tako da se odupru biodegradaciji i nakon ispuštanja ostaju u okruženju duži vremenski period [74]. Nažalost, većina sintetičkih boja „izmiče“ tradicionalnim postupcima za prečišćavanje otpadnih voda i zbog njihove velike stabilnosti i otpornosti na uticaj svjetlosti, temperature, vode, deterdženata, sredstava za izbjeljivanje i drugih uticaja, dugo opstaju neizmjenjeni u okruženju [99]. Pored toga, dodatna antimikrobna sredstva se često koriste u proizvodnji tekstila, posebno prirodnih vlakana kao što je pamuk [98, 99].

Metode za uklanjanje sintetičkih boja iz industrijskih otpadnih voda obično uključuju hemijske (oksidativni procesi, upotreba Fentonovog reagensa, ozonizacija, fotohemijsko i elektrohemijsko razlaganje), fizičke (sorpcija, membranska filtracija i elektrokinetička koagulacija) i biološke metode (uklanjanje boja pomoću mikroorganizama i sorpcija na živoj/mrtvoj mikrobiološkoj biomasi) [87].

Tehnike sorpcije su, u novije vrijeme, stekle prednost zbog efikasnosti pri uklanjanju otpornih zagađujućih supstanci koje nije bilo moguće ukloniti konvencionalnim metodama. Dva osnovna mehanizma koji utiču na uklanjanje boje su sorpcija i jonska izmjena [100]. Njihova efikasnost zavisi od mnogo faktora: interakcije boja / sorbent, površine i veličine čestica sorbenta, temperature, pH i dužine kontakta [101]. Postoji mnoštvo sorbenata koji su korišteni za uklanjanje tekstilnih boja iz otpadnih voda, kao što su aktivni ugalj i koštana čađ [87], ugljenik iz repine pulpe [102], glina i treset [87], pepeo [103], hitin/hitozan [104], sintetički polimeri [78] i mnogi drugi. Polimerni sorbenti su uglavnom istraživani kao potencijalna alternativa aktivnom uglju zbog mogućnosti kontrole njihove porozne strukture, stabilnih fizičkih i hemijskih osobina, kao i njihove sposobnosti za regeneraciju i ponovno korišćenje [105].

2.8. TEŠKI METALI I RADIONUKLIDI

Teški metali su pojam za koji ne postoji opšte prihvaćena definicija i često se nedosljedno koristi [106]. Postoji tendencija u novijim publikacijama da se svi tzv. "teški metali" predstave kao veoma toksične ili (eko)toksične supstance. Tako na primer, iako nije metal, arsen (As) se zbog njegove toksičnosti i štetnosti po žive organizme često posmatra kao teški metal. Sa hemijskog stanovišta, teški metali su elementi relativne atomske mase između 63,5 i 200,6 i specifične gustine veće od $5,0 \text{ gcm}^{-3}$ [107]. Specifična hemijska svojstva teških metala su razlog za sve češću upotrebu ovih elemenata u svim aktivnostima savremene ljudske zajednice - industriji, poljoprivredi, medicini i domaćinstvima. To je dovelo do veće distribucije teških metala u životnoj sredini, ali i izazvalo zabrinutost zbog potencijalnih štetnih efekata na zdravlje ljudi i životnu sredinu [108].

Neki teški metali su toksični za ljude i predstavljaju opasnost u životnoj sredini, dok neki spadaju u esencijalne mikronutrijente (u koncentracijama od nekoliko ppb do 10 ppm) pa neadekvatan unos ovih supstanci može izazvati bolesti ili različite sindrome [109]. Esencijalni teški metali imaju važne biohemijske i fiziološke funkcije u biljkama i životinjama. Oni su važne komponente nekoliko ključnih enzima i učestvuju u raznim reakcijama oksido-redukcije, a njihova toksičnost zavisi od više faktora: koncentracije, načina izlaganja i hemijske vrste, ali i starosti osobe, njenog pola, genetike i uhranjenosti. Višak takvih metala uzrokuje oštećenja tkiva i ćelija, dovodi do raznih neželjenih efekata i izaziva bolesti. Za neke teške metale, uključujući hrom i bakar, veoma je uzak raspon koncentracija u kojima pokazuju važnost za biohemijske i fiziološke funkcije i toksičnih efekata [110, 111].

Zbog izražene toksičnosti, arsen (As), kadmijum (Cd), hrom (Cr), olovo (Pb) i živa (Hg) su prioritetni za javnu zdravstvenu zaštitu, a treba naglasiti da As, Cd, Cr i Ni spadaju u prvu kategoriju kancerogenih teških metala prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje kancera [112].

2.8.1. Hrom

2.8.1.1. Prirodni i antropogeni izvori hroma u životnoj sredini

Hrom (Cr) je hemijski element koji je prirodno prisutan u Zemljinoj kori, i to skoro uvijek u trovalentnom stanju, Cr(III), dok je prisustvo šestovalentnog hroma, Cr(VI) u životnoj sredini uglavnom posljedica ljudskih aktivnosti [113, 114]. Procijenjeno je da ukupna količina hroma koja se nalazi u životnoj sredini potiče iz prirodnih izvora - vulkanske erupcije, erozija tla i stijena (~30 %) i vještačkih emisija (~70 %) [115].

Prosječna koncentracija hroma u različitim vrstama zemljišta kreće se od 0,02 do 58 mmol g⁻¹ [116]. Lokalno, porast koncentracije hroma u zemljištu mogu uzrokovati padavine i ispiranja atmosferskih čestica koje sadrže hrom, kao mulj i otpad iz industrijskih postrojenja.

Prirodno dejstvo atmosfere na sastojke stijena, atmosferske padavine, suva precipitacija i ispiranje iz zemljišnih sistema imaju za posljedicu prisustvo hroma u vodenim sistemima [117]. Koncentracije hroma u rijekama i jezerima se kreću u rasponu od 0,5 do 100 nM, a u morskoj vodi variraju od 0,1 do 16 nM [116], dok u zagađenim područjima one mogu biti znatno veće. Lokalni porast koncentracije hroma u vodama (uglavnom u rijekama) je prouzrokovan ispuštanjem otpadnih voda iz pogona galvanizacije, metalurške i kožarske industrije, od ispiranja sanitarnih deponija, rashladnih tornjeva za vodu, proizvodnje boja i pigmenta i drugih hemijskih procesa i linija [118].

2.8.1.2. Hrom - bioelement i(li) zagađivač

U svojim jedinjenjima hrom se javlja u nekoliko oksidacionih stanja od -2 do +6 [119], ali su samo oblici Cr(III) i Cr(VI) značajni za biološke sisteme. Hrom je neophodan za normalan razvoj živih organizama, a najčešći i najbolji izvor hroma za čovjeka, pod normalnim uslovima, je hrana [118].

Trovalentni hrom, Cr(III), je važan bioelement i igra izuzetnu ulogu u metaboličkim procesima u ljudskom organizmu [120], posebno u metabolizmu insulina i

u raznim enzimatskim reakcijama. Hrom je aktivna komponenta faktora tolerancije glukoze (GTF) i ima blagotvorno dejstvo na mehanizme regulacije šećera u krvi.

Sa druge strane, šestovalentni hrom, Cr(VI), se nalazi na prioritetnoj listi toksičnih zagađujućih supstanci koju je definisala US EPA (Agencija za zaštitu životne sredine u SAD - US Environmental Protection Agency). US EPA u svom izvještaju navodi da je Cr(VI) pet stotina puta toksičniji od Cr(III) [121] i on spada u dokazane kancerogene materije koje modifikuju proces transkripcije DNK uzrokujući značajne hromozomske aberacije [122], tj. remeti replikaciju gena, reparaciju i dupliranje [123]. Jedinjenja šestovalentnog hroma su iritantna za ljudski organizam i mogu da izazovu iritaciju epiderma, ozbiljna oštećenja želuca, bubrega i karcinom pluća [124].

Strukturna sličnost Cr(VI) anjona sa biološki važnim neorganskim anjonima, poput SO_4^{2-} i PO_4^{3-} , najverovatnije je odgovorna za njegovu sposobnost da lako prolaze kroz ćelijske membrane, putem sulfatnog transportnog sistema [125]. Cr(VI) anjoni unutar ćelije mogu da oksidiraju biološke molekule [126].

Sadašnje analitičke metode i različite specijacije hroma u vodi favorizuju smjernicu da se granična vrijednost ukupnog hroma postavi na $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije [127]. Zbog štetnog efekta na ljudsko zdravlje, maksimalno dozvoljeni nivoi Cr(VI) u vodi za piće i otpadne vode, postavljeni od strane US EPA, iznose 20 i $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, redom [128].

2.8.2. Kadmijum

2.8.2.1. Prirodni i antropogeni izvori kadmijuma u životnoj sredini

Kadmijum (Cd) je rijedak metal u prirodnom okruženju, u rudama se nalazi zajedno sa cinkom, olovom i bakrom. Koncentracija kadmijuma u Zemljinoj kori u prosjeku iznosi oko $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, a najviše jedinjenja kadmijuma u životnoj sredini se akumulira u sedimentnim stijenama i u obliku fosfata u morskoj sredini (i do 15 mg kg^{-1}) [108]. Iako je veoma otrovan, kadmijumova jedinjenja nalaze veliku primjenu u proizvodnji kadmijum-nikl baterija, legura, pigmenata i komponenti za boje, koriste se kao stabilizatori u proizvodima od polivinilhlorida (PVC) i u postupku galvanizacije [129]. Manje količine kadmijuma se mogu naći i u fosfatnim đubrivima [130].

Atmosfersko taloženje, primjena fosfatnih đubriva i kanalizacioni mulj najviše doprinose povećanju nivoa kadmijuma u poljoprivrednim zemljištima i uošte u gornjem sloju Zemljine kore. Biljke mogu apsorbirati kadmijum iz zemljišta, pa se na taj način povećava i njegova koncentracija u prehrambenim proizvodima [131].

2.8.2.2. Kadmijum kao zagađujuća supstanca

Kadmijum je iritant za pluća i gastrointestinalni trakt, a može izazvati i oštećenje bubrega. Radnici zaposleni u metalnoj industriji su najizloženiji njegovom uticaju. Veliki rizik nose konzumiranje hrane zagađene kadmijumom, a posebno pušenje cigareta [108].

Bolest itaj-itaj je prouzrokovana prisustvom kadmijuma u biljnim kulturama koje su rasle u zagađenim vodama [132]. Kod ove bolesti dolazi do demineralizacije kostiju, jer prisustvo kadmijuma inhibira enzime koji su značajni za metabolizam kostiju i izaziva osteoporozu. Međunarodna agencija za istraživanje kancera (IARC) je kadmijum svrstala u kancerogene materije (grupa I) na osnovu dovoljno dokaza kod ljudi i eksperimentalnih životinja [133].

2.8.3. Bakar

2.8.3.1. Prirodni i antropogeni izvori bakra u životnoj sredini

Rasprostranjenost bakra u Zemljinoj kori iznosi prosječno 15-40 ppm, a sadržaj rastvornih oblika bakra u slatkim nezagađenim vodama varira 0,5-1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ [134]. Bakar je bio prvi metal koji je ljudska vrsta upotrebljavala, a i sada, zbog svojih svojstava, bakar spada u najvažnije industrijske metale i rangiran je na 3. mjesto po potrošnji, odmah nakon gvožđa i aluminijuma. Nezamjenljiv je u elektro industriji (proizvodnja i prenos električne energije), kao i u mašinskoj industriji, zatim u području telekomunikacija i građevinarstvu.

Glavni izvori zagađena životne sredine bakrom su rudarskih kopovi, poljoprivredne aktivnosti, tretmani zagađenog mulja, komunalni i industrijski čvrsti otpad [135]. Ljudsku populaciju najviše ugrožava bakar iz vode za piće i hrane. Bakar je poseban problem ako se nađe u sistemima za distribuciju pijaće vode. Nakon određenog

perioda nekorišćenja vode iz česme, koncentracija bakra u njoj može biti veća od 1,3 ppm (maksimalna koncentracija bakra za pijaću vodu koju je odredila US EPA).

2.8.3.2. Bakar kao bioelement i zagađivač

Bakar je esencijalni kofaktor za nekoliko enzima, pa je otuda neophodan nutritivni element. Dio je metaloenzima koji učestvuju u stvaranju hemoglobina, ugljenih hidrata, biosintezi kateholamina, umrežavanju kolagena, elastina i keratina u kosi. Kuproenzimi, koji su uključeni u metaboličke redoks reakcije, koriste sposobnost bakra da mijenja oksidaciona stanja od Cu(II) u redukovano stanje Cu(I) [136]. Međutim, ovo svojstvo bakra ga čini i potencijalno toksičnim jer prelazi između Cu(II) i Cu(I) mogu dovesti do stvaranja superoksida i hidroksil radikala [136]. Pretjerana izloženost bakru je povezana i sa oštećenjem ćelija karakterističnim za Vilsonovu bolest kod ljudi [110] kada dolazi do poremećaja transporta i prekomjerne akumulacije bakra u jetri, centralnom nervnom sistemu, očima i drugim organima.

2.8.4. Olovo

2.8.4.1. Prirodni i antropogeni izvori olova u životnoj sredini

Olovo je u malim količinama prisutno u Zemljinoj kori (15 - 20 ppm) [134], a u nezagađenim površinskim i podzemnim vodama koncentracije olova ne prelaze vrijednost od $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Antropogene aktivnosti kao što su korišćenje fosilnih goriva, rudarstvo i industrijska proizvodnja, doprinijele su naglom porastu koncentracije olova u životnoj sredini. Veliki potrošači jedinjenja olova su proizvođači olovnih akumulatora, municije, metalnih proizvoda (za lemljenje i cijevi) i rentgenskih uređaja [108]. Tokom prošlog vijeka, stalno se povećavala emisija olova u vazduh, a više od 50 % emitovane količine je bilo porijeklom iz benzina. Zbog uvođenja bezolovnog benzina, u razvijenim zemljama se taj trend smanjuje, što potvrđuje i činjenica da se nivo olova u krvi u opštoj populaciji smanjio [137]. Zemljišta i vode u blizini rudnika olova i topionica, mogu biti zagađeni, pa olovo indirektno može ugroziti ljude preko lanca ishrane.

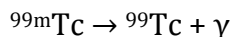
2.8.4.2. Olovo kao zagađivač

Olovo može uzrokovati oštećenje centralnog nervnog sistema, bubrega, jetre i reproduktivnog sistema, može poremetiti osnovne ćelijske procese i funkcije mozga. Dok se kod odraslih osoba, 10-15% olova prisutnog u hrani apsorbira preko gastrointestinalnog trakta, kod djece taj procenat mnogo veći, i do 50%. Olovo se u krvi veže za eritrocite, a eliminacija je spora i uglavnom preko urina. Osim toga, olovo se akumulira u kostima. Poluživot olova u krvi je oko 30 dana, a u skeletu 20-30 godina [138]. Eksperimentalna istraživanja su pokazala da je olovo potencijalno kancerogeno, jer izaziva bubrežne tumore kod pacova i miševa, pa se sa pristojnom verovatnoćom može smatrati i humanim kancerogenom [108].

2.8.5. Tehnecijum

2.8.5.1. Prirodni i antropogeni izvori tehnecijuma u životnoj sredini

Tehnecijum ima brojne stabilne i metastabilne nuklearne izomere, a to su izotopi sa jednim ili više ekscitovanih nukleona [139]. Radionuklid tehnecijuma-99 (^{99}Tc) jedan je od stabilnih izotopa koji su prisutni u zagađenim sedimentima i podzemnim vodama, to je dugoživeći radionuklid, meki β -emiter sa poluvremenom raspada, $t_{1/2}$, od $2,13 \times 10^5$ godina, E_{max} od 294 keV i ima specifičnu aktivnost $629,0 \text{ MBq g}^{-1}$ [140]. Od metastabilnih izotopa, najstabilniji je ^{97m}Tc ($t_{1/2}=91$ dan), zatim slijede ^{95m}Tc ($t_{1/2}=61$ dan) i ^{99m}Tc ($t_{1/2}=6,01$ h). ^{99m}Tc emituje samo gama zrake i raspada se u ^{99}Tc [141], na sljedeći način:



Gotovo sav tehnecijum u životnoj sredini je antropogenog porijekla, a sasvim male količine se u prirodi nalaze kao proizvod spontane fisije u uranijumovoj rudi. Tokom poslednjih decenija značajne količine ^{99}Tc oslobođene su detonacijama nuklearnog oružja, emisijom iz nuklearnih reaktora i reciklažnih postrojenja [142].

U životnoj sredini, najstabilnije oksidaciono stanje ^{99}Tc je +7 u prisustvu kiseonika i +4 bez kiseonika [143]. Oksianjon, $^{99}\text{TcO}_4^-$, je dominantna vrsta Tc(VII) u vodama bogatim kiseonikom i veoma je rastvoran. Maksimalni nivo zagađenosti u vodi

za piće, koji je odredila US EPA, iznosi 0,04 mSv godišnje za β i γ radioaktivnost vještačkih radionuklida, uključujući i ^{99}Tc [144].

2.8.5.2. Tehnecijum kao zagađivač

Jon $^{99}\text{TcO}_4^-$ je veoma rastvorljiv u vodi i mobilan u površinskim slojevima Zemljine kore). Neke biljke, alge, lišajevi i različiti vodeni organizmi unose pertehnetatni anjon u organizam, akumuliraju ga, zatim metabolišu u lipofilnije oblike, koji se ne izlučuju iz tijela [145]. Ovo svojstvo čini tehnećijum-99 opasnim zagađivačem.

Upotreba tehnećijuma u nuklearnoj medicini je značajno porasla prethodnih godina, izotop $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se primjenjuje kao radiofarmaceutik i dijagnostički agens [146].

2.8.6. Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda

Brzi razvoj industrije u modernom društvu, prouzrokuje ozbiljne ekološke probleme. Otpadne vode mnogih industrijskih postrojenja, koje mogu sadržavati rastvorene teške metale, se direktno ili indirektno ispuštaju u vodotokove [147]. Poznato je da teški metali nisu biorazgradivi, mnogi od njih su otrovni i/li kancerogeni i imaju tendenciju da se akumuliraju u živim organizmima. Posebnu pažnju u remedijaciji industrijskih otpadnih voda zaslužuju cink, nikl, živa, bakar, kadmijum, olovo i hrom [147].

Razmjere ovog problema su razlog da se naučnici intenzivno bave istraživanjem različitih metoda za uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Međutim, konvencionalne metode imaju brojne nedostatke - neefikasne su, skupe, generišu sekundarno zagađenje [148].

Funkcionalizovani umreženi makroporozni kopolimeri na bazi GMA potencijalno su primjenljivi kao sorbenti za selektivno uklanjanje i/ili regeneraciju jona teških metala iz otpadnih voda. Sastoje se od nerastvornog umreženog kopolimera (nosač), na koji su vezane odgovarajuće funkcionalne grupe (ligandi) sposobne za interakciju sa različitim metalnim jonima. U relativno jednostavnom procesu, ovakav kopolimer se dovodi u kontakt sa kontaminiranim vodenim rastvorom, pri čemu vezuje jone teških metala. Nakon sorpcije kopolimer se filtrira, regeneriše i može se ponovo upotrijebiti. Sorbenti

na bazi GMA su veoma stabilni u opsegu pH 1,0-11,0; a otporni su na mikrobnu degradaciju i dejstvo brojnih hemikalija [124].

2.9. SORPCIJA ZAGAĐUJUĆIH SUPSTANCI

Sorpcija zagađujućih supstanci iz rastvora igra važnu ulogu u prečišćavanju otpadnih voda [149], jer dobro osmišljeni procesi sorpcije mogu biti veoma efikasni i obezbjediti visoki kvalitet efluenta nakon tretmana prečišćavanja. Pored toga, ako su sorbenti jeftini ili je moguća njihova regeneracija, ukupni troškovi remedijacije mogu biti manji. Adsorpcija je jedna od najčešće primenjivanih tehnika za uklanjanje zagađivača iz životne sredine [150].

2.9.1. (Ad)sorpcija

Sorpcija je zajednički termin koji se koristi i za adsorpciju i apsorpciju. Ponekad je veoma teško ili nemoguće eksperimentalno razlikovati adsorpciju i apsorpciju, a u nekim slučajevima se oba procesa dešavaju istovremeno pa se zbog toga koristi ovaj neobavezujući, opšti pojam. Shodno tome, koriste i izvedeni izrazi sorbent i sorbat. [151].

Adsorpcija je pojava da se na graničnoj površini različitih faza povećava koncentracija neke komponente u odnosu na njenu količinu u preostalom dijelu sistema [152]. Adsorbent je supstanca na čijoj se površini odigrava adsorpcija, a adsorbatom se naziva adsorbovana faza. Kada se čestice adsorbata ne adsorbuju samo na površini, već prodiru i u unutrašnjost druge faze sa kojom su u kontaktu, riječ je o apsorpciji.

Zavisno od vrste interakcija između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija), a kod adsorpcije iz rastvora, uticaj mogu imati električne sile. Osnovne karakteristike fizičke i hemijske adsorpcije nabrojane su u tabeli 2.3. [153].

Tabela 2.4. Karakteristike fizisorpcije i hemisorpcije

Fizička adsorpcija	Hemijska adsorpcija
Višeslojna	Monoslojna
Van der Valsove sile	Hemijske veze
Entalpija adsorpcije > - 25 kJ/mol	Entalpija adsorpcije < - 40 kJ/mol
Dešava se na temperaturama nižim od tačke ključanja adsorbata	Dešava se i na visokim temperaturama
Zависи od karakteristika adsorbata	Zависи od karakteristika i adsorbensa i adsorbata
Najčešće reverzibilna	Ireverzibilna
Energija aktivacije nije uključena	Energija aktivacije može biti uključena

Proces sorpcije je složen i u heterogenom sistemu (čvrsta materija/rastvor) se može opisati sljedećim uzastopnim koracima [154]:

1. difuzija reaktanata iz unutrašnjosti rastvora ka površini sorbenta (difuzija kroz rastvor),
2. difuzija rastvorene supstance kroz granični sloj tečnosti koji okružuje čvrsti sorbens (difuzija kroz film);
3. difuzija rastvorene supstance kroz poroznu strukturu sorbenta (unutarčestična difuzija),
4. sorpcija (ili desorpcija) rastvorene supstance na (ili sa) aktivnim mestima na površini čestica sorbenta (fizička interakcija ili hemijska reakcija na površini čestica sorbensa).

Ukupna brzina sorpcije može biti kontrolisana bilo kojim od ovih koraka, ali se u realnim eksperimentalnim sistemima uticaj brzine difuzije umanjuje (ili eliminiše) brzim mehaničkim miješanjem. Izrazito najsporiji stepen određuje ukupnu brzinu složenog (ad)sorpcionog procesa pa se zato zove ograničavajući stepen. Najčešće je to hemijska reakcija, mada bilo koji od pomenuta četiri stepena ili njihova kombinacija može biti stepen koji određuje brzinu (ad)sorpcije [155].

2.9.2. Kinetika sorpcije

Istraživanje sorpcione kinetike kod prečišćavanja otpadnih voda pruža koristan uvid u reakcione puteve i mehanizam sorpcionih reakcija [149]. Osim toga, kinetika opisuje brzinu sorpcije koja kontrolira vrijeme zadržavanja sorbata na granici čvrsto - rastvor. U cilju dizajniranja efikasnih sorpcionih postrojenja za prečišćavanje, važno je biti u mogućnosti da se predvidi brzina kojom se zagađivač uklanja iz vodenih rastvora.

Da bi se odredili brzina i mehanizam sorpcije, eksperimentalno dobijeni rezultati se analiziraju korišćenjem kinetičkih modela. U literaturi se mogu pronaći brojni modeli koje su naučnici razvili, ali za analizu i diskusiju eksperimentalno dobijenih rezultata tokom ispitivanja sorpcije sintetičkih boja i metala u okviru ove disertacije će biti korišćeni: modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, model unutarčestične difuzije i Mek Kejev (McKay) model.

2.9.3. Reakcioni kinetički modeli

Reakcioni kinetički modeli koji se najčešće koriste za određivanje kinetičkih sorpcionih parametara procesa za različite kombinacije rastvorena supstanca/sorbent su modeli reakcija pseudo-prvog i pseudo-drugog reda [155, 156].

2.9.3.1. Model pseudo-prvog reda

Empirijsku jednačinu za model pseudo-prvog reda postavio je Lagergren (Lagergren) i u diferencijalnom obliku ima sljedeću formulaciju [155]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_{eq} - Q_t) \quad (2.1.)$$

gdje su:

Q_t - količina adsorbovane supstance u vremenu t (mg g^{-1}),

Q_{eq} - količina adsorbovane supstance u ravnotežnom stanju (mg g^{-1}),

k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1}).

Količina adsorbovane supstance, Q_t , u vremenu t , izračunava se prema jednačini:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (2.2.)$$

gdje su:

V - zapremina rastvora (dm^3),

C_0 - početna koncentracija rastvora adsorbata (mg dm^{-3} ili mmol dm^{-3}),

C_t - koncentracija rastvora adsorbata u trenutku t ,

m - masa adsorbensa (g).

Nakon integrisanja za granične uslove od $t=0$ do $t=t$ i $Q=0$ do $Q=Q_t$ i sređivanja jednačine (2.1.), dobije se linearni oblik jednačine pseudo-prvog reda koji se koristi u praksi:

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{(k_1 \cdot t)}{2,303} \quad (2.3.)$$

Ako se dobije pravolinijska zavisnost vrijednosti izraza $\log(Q_{eq} - Q_t)$ od vremena t , model pseudo-prvog reda je primjenljiv za dati sistem. Iz nagiba prave određuje se vrijednost konstante k_1 , a iz odsječka na Y-osi određuje se vrijednost Q_{eq} .

2.9.3.2. Model pseudo-drugog reda

Za model pseudo-drugog reda najčešće se koristi jednačina koju je dao Ho [156] koja u diferencijalnom obliku izgleda ovako:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_{eq} - Q_t) \quad (2.4.)$$

Integrisanjem za granične uslove od $t=0$ do $t=t$ i $Q=0$ do $Q=Q_t$ i preuređivanjem izraza, dobije se linearni oblik jednačine:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (2.5.)$$

gdje je:

k_2 - ravnotežna konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda
($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Grafički prikaz odnosa t/Q_t i t bi trebao dati linearnu zavisnost iz čijeg se nagiba izračunava Q_{eq} , dok se vrijednost konstante k_2 izračunava iz odsečka na ordinati.

U posljednje vrijeme izraz za brzinu reakcije pseudo-drugog se često primjenjuje u slučaju adsorpcije raznih zagađujućih materija iz vodenog rastvora [156].

2.9.4. Difuzioni kinetički modeli

Kada se izučavaju porozni sorbenti, kinetika sorpcije u velikoj meri zavisi od difuzije kroz granični film ili kroz poroznu strukturu čestica sorbensa [157]. Zbog toga modeli koji uzimaju u obzir difuzioni prenos mase kroz film i unutarčestičnu difuziju zaslužuju posebnu pažnju, naročito u procesima sorpcije kod kojih nije dominantna jonska izmena ili hemijska reakcija [158]. Smatra se da je sorpcija na površini čvrste faze (površinska reakcija) relativno brza, dok je sorpcija velikih molekula sporija i difuziono kontrolisana zbog otpora u graničnom sloju [154, 159, 160].

Uopšteno, unutarčestična difuzija upravlja procesom sorpcije u sistemu sa dobrim miješanjem, sorbentom sa velikim česticama, velikom koncentracijom sorbata i malim afinitetom sorbata prema sorbentu, dok spoljni prenos mase (difuzija kroz film) kontroliše proces sorpcije u slučaju slabog miješanja, male koncentracije sorbata, sorbenta sa malim česticama i velikim afinitetom sorbata prema sorbentu [161].

Da bi se utvrdilo da li brzina procesa sorpcije u posmatranom sistemu zavisi od difuzije kroz film ili difuziju kroz poroznu strukturu sorbensa (unutarčestična difuzija) primenjuje se više difuzionih modela, a za potrebe ovog rada biće korišćeni model unutarčestične difuzije i Mek Kejev model.

2.9.4.1. Model unutarčestične difuzije

Veber (Weber) i Moris (Morris) su predstavili model unutarčestične difuzije 1962. Godine, uzimajući kao osnov da je difuzija kroz film ili granični sloj zanemarljiva, a da je unutarčestična difuzija jedini stepen koji ograničava brzinu adsorpcije [162, 163]. Ovaj model se predstavlja sljedećom jednačinom:

$$Q_t = C_{id} + k_{id} \cdot t^{1/2} \quad (2.6.)$$

gdje su:

C_{id} - odsječak na ordinatnoj osi, proporcionalan debljini graničnog sloja,

k_{id} - konstanta brzine unutarčestične difuzije ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$).

Konstanta k_{id} se određuje se iz nagiba linearnog dijela grafički prikazanog odnosa Q_t i $t^{1/2}$ [164]. U slučaju linearne zavisnosti Q_t i $t^{1/2}$ i ako prava prolazi kroz koordinatni početak,

unutarčestična difuzija je jedini stepen koji ograničava sorpciju [165], dok u suprotnom, neki drugi mehanizam ograničava sorpciju. Pozitivna vrijednost odsječka na ordinati je pokazatelj izvjesnog stepena kontrole graničnog sloja. Njegov uticaj povećava se sa porastom k_{id} , odnosno sa povećanjem površine i prečnika pora. Multilinearni oblik zavisnosti odnosa Q_t i $t^{1/2}$ ukazuje da više procesa upravlja adsorpcijom.

2.9.4.2. Mek Kejev model

Mek Kejev (McKay) model pojednostavljuje opis difuzije i zasniva se na jednačini [166, 167]:

$$\log(1 - F) = \left(\frac{S}{2,303} \right) \cdot t \quad (2.7.)$$

gdje je: $F = \frac{Q_t}{Q_{eq}}$ (frakciono postizanje ravnoteže),

S - parametar Mek Kejeve jednačine (min^{-1}).

2.9.5. Adsorpcione izoterme

Iako na proces adsorpcije utiče mnoštvo faktora (npr. koncentracije adsorbovane supstance, strukture površine adsorbenta, temperature, dužine trajanja adsorpcije), u svakom adsorpcionom sistemu se nakon izvjesnog vremena uspostavlja stanje dinamičke ravnoteže između adsorbovanog i neadsorbovanog dijela gasne ili tečne faze [153]. Zavisnost između količine adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta u ravnotežnom stanju i njene koncentracije u rastvoru pri konstantnoj temperaturi prikazuje se adsorpcionim izotermama. One predstavljaju veoma važan izvor informacija za analizu i dizajniranje adsorpcionih procesa i osnovu za definisanje vrste interakcije između rastvora i adsorbenta. Parametri različitih modela ravnotežnih adsorpcionih izoterma i termodinamičke pretpostavke koje slijede iz tih modela obezbjeđuju podatke o adsorpcionom mehanizmu, površinskim svojstvima i kapacitetu ili afinitetu adsorbenta [102]. Postoji više teoretskih modela ravnotežnih izoterma [168], ali najčešće primjenjivane u adsorpcionim sistemima čvrsto/tečno su Frojndlihova (Freundlich) i Langmirova (Langmuir) izoterma.

2.9.5.1. Frojndliхова adsorpciona izoterma

Moglo bi se reći da Frojndliхова adsorpciona izoterma predstavlja drugi oblik Lengmirove jednačine za adsorpciju na "amorfnim" površinama [169]. Primjenjuje se za analizu heterogenih sistema, opisuje reverzibilnu adsorpciju i nije ograničena na monoslojnu formaciju [170]. Pretpostavlja da će se kapacitet adsorpcije povećavati sve dok se povećava koncentracija sorbata u tečnoj fazi, tj. ne ukazuje na konačan kapacitet sorpcije pa se jedino može primjeniti u opsegu niskih i srednjih koncentracija rastvora. Frojndliхова izoterma za adsorpciju supstance iz rastvora na čvrsti adsorbent data je jednačinom:

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2.8.)$$

gdje su:

Q_{eq} – ravnotežna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa (mg g^{-1}),

K_F - Frojndliхова konstanta (mjera adsorpcionog kapaciteta) ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$),

$1/n$ – faktor homogenosti i adsorpcionog intenziteta,

C_{eq} – koncentracija sorbata u tečnoj fazi (mg dm^{-3}).

Linearni oblik ove izoterme predstavljen je jednačinom:

$$\ln Q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (2.9.)$$

i predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu $\log Q_{eq}$ prema $\log C_{eq}$. Koefficient ili nagib pravca dat je vrijednošću $1/n$, dok je vrijednost $\log K_F$ data presjekom prave sa ordinatnom osom. Veličina eksponenta $1/n$ ukazuje na karakteristike adsorpcionog sistema. Vrijednost $1/n = 0$ ukazuje na ireverzibilnu sorpciju, vrijednosti $0 < 1/n < 1$ na povoljne, a $1/n > 0$ na nepovoljne adsorpcione uslove.

2.9.5.2. Langmirova adsorpciona izoterma

Langmirov adsorpcioni model [171] se zasniva na pretpostavkama da postoji jako privlačenje između molekula adsorbata i adsorbensa, da je adsorbens strukturno homogen i energetski ekvivalentan, ali da ne postoji bilo kakva interakcija između molekula adsorbata. Predviđa stvaranje monomolekulskog sloja na graničnoj površini

kad molekule adsorbata zauzmu specifična mjesta na adsorbensu, proces adsorpcije je završen [172].

Langmirova izoterma za adsorpciju iz rastvora se može prikazati na sledeći način:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (2.10.)$$

gdje su:

K_L - Langmirova ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$),

Q_{max} - maksimalna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa (monoslojni kapacitet zasićenja) (mg g^{-1}),

C_{eq} - ravnotežna koncentracija rastvorene supstance u fazi iz koje se adsorbuje (mg dm^{-3}),

Q_{eq} - ravnotežna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa (mg g^{-1}).

Prethodna jednačina se može napisati i u linearnom obliku [171]:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}} \quad (2.11.)$$

i predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu C_{eq}/Q_{eq} u odnosu na C_{eq} . Koeficijent pravca ili nagib ove prave dat je vrijednošću $1/Q_{max}$, dok se K_L određuje iz odsječka na ordinatnoj osi.

Značajna karakteristika Langmirove izoterme je bezdimenziona konstanta zvana Langmirov ravnotežni parametar R_L :

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

Na osnovu vrijednosti parametra R_L može se odrediti tip izoterme: nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Supstance korišćene za sintezu, prečišćavanje i funkcionalizovanje uzoraka makroporoznih kopolimera PGME

Makroporozni kopolimer poli(GMA-*co*-EGDMA) (skraćeno: PGME) sintetizovan je suspenzionom kopolimerizacijom monomera glicidilmetakrilata (GMA, p.a., Merck, Njemačka) i umreživača etilenglikoldimetakrilata (EGDMA, p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka), uz prisustvo stabilizatora emulzije - vodenog rastvora poli(*N*-vinilpirolidona), (PVP, p.a., trgovački naziv Kollidon 90, molarne mase $M_w=1 \times 10^6$ g/mol, BASF, Njemačka). Inertnu komponentu su činili alkoholi: cikloheksanol (p.a., Merck, Njemačka) i dodekanol (p.a., Merck, Njemačka), a za ispiranje inertne komponente nakon sinteze kopolimera korišten je tehnički etanol.

Kao inicijator za reakciju polimerizacije korišćen je 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN, 98% čistoće, Sigma-Aldrich, Njemačka) prethodno prečišćen prekrizacijom u apsolutnom metanolu. Prekrizacija je izvedena tako što je 8,0 g inicijatora rastvoreno u 100 cm³ metanola na temperaturi do 50 °C. Dobijeni rastvor je na toplo procijeđen kroz lijevak, a procijeđeni rastvor ostavljen preko noći u da iskristališe prečišćeni AIBN. Dobijeni kristali su filtrirani kroz Bihnerov lijevak. Kristali su, potom, sušeni u sušnici sa ventilatorom na 40 °C. Prinos dobijenog AIBN je bio 5,6 g (70 %).

Makroporozni kopolimer PGME funkcionalizovan je reakcijom sa etilendiaminom (p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka), dietilentriaminom, (p.a., Merck, Njemačka) i trietilentetraminom (p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka), u toluenu (p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka).

3.1.2. Supstance korišćene za ispitivanje sorpcije sintetičkih tekstilnih boja iz vodenih rastvora

U preliminarnim istraživanjima mogućnosti uklanjanja sintetičkih tekstilnih boja iz vodenih rastvora sorpcijom na umreženim poroznim amino-funkcionalizovanim kopolimerima korišćene su kisela boja Bemacid Gelb (Bemacid E -TL, BEZEMA, Njemačka) i reaktivna boja Bezaktiv Rot (Bezaktiv S -LF, BEZEMA, Njemačka). Kao sorbent za komparaciju upotrebljen je aktivni ugalj (p.a., Kemika, Hrvatska).

Sintetičke tekstilne boje korišćene su u eksperimentima u obliku dobijenom od proizvođača, bez daljeg prečišćavanja. Za ispitivanje sorpcije kiselih boja odabrana je Acid Orange 10 (skraćeno: AO10) (80% čistoće, Alfa-Aesar, SAD) (tabela 3.1.).

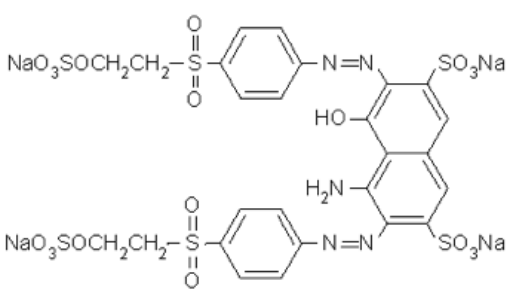
Tabela 3.1. Osnovni podaci o boji Acid Orange 10

Naziv	Acid Orange 10	
Osnovne karakteristike		Hemijska struktura
Molekulska formula	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	
Molekulska masa	452,37	
CAS registracioni broj	1936-15-8	
C.I. broj	16230	
C.I. ime	Acid Orange 10	
Sinonimi	Acid Orange G	
Hemijska klasa	Monoazo	
IUPAC nomenklatura	7-Hidroksi-8-(fenilazo)-1,3- dinatrijumova so naftalendisulfonske kiseline	

Za podešavanje pH vrijednosti, u eksperimentima ispitivanja uticaja promjene pH na sorpciju tekstilnih boja, napravljeni su 0,1 M rastvor HCl (37 % HCl, Sigma-Aldrich, Nemačka) i 0,1 M rastvor NaOH (98% čistoće, Sigma-Aldrich, Nemačka).

Kao predstavnik druge klase sintetičkih tekstilnih boja izabrana je reaktivna boja Reactive Black 5 (skraćeno: RB5) (55% čistoće, Alfa-Aesar, USA) (tabela 3.2.).

Tabela 3.2. Osnovni podaci o boji Reactive Black 5

Naziv	Reactive Black 5	
Osnovne karakteristike		Hemijska struktura
Molekulska formula	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	
Molekulska masa	991.82	
CAS registracioni broj	17095-24-8	
C.I. broj	20505	
C.I. ime	Reactive Black 5	
Sinonimi	Remazol Black B Diamira Black B	
Hemijska klasa	Dvostruka azo	
IUPAC nomenklatura	Tetranatrijum 4-amino-5-hidroksi-3,6-bis[(E)-(4-{[2-(sulfonatooksietil)sulfonyl}fenil) diazenil]naftalen-2,7-disulfonat	

3.1.3. Supstance korišćene za sorpciju hroma, bakra, kadmijuma i olova iz vodenih rastvora

Vodeni rastvor Cr(VI) napravljen je rastvaranjem kalijum dihidromata, $K_2Cr_2O_7$, (p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka), u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivosti $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) [64, 65]. Za puferovanje rastvora pri ispitivanju sorpcije Cr(VI) pripremljeni su rastvori NaCl/HCl (pH= 1,25 – 2,3) i CH_3COONa/CH_3COOH (pH = 2,5 – 5,5). Za pravljenje puferskih rastvora korišćeni su NaCl ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Njemačka), HCl (37 % HCl, Sigma-Aldrich, Njemačka), CH_3COONa (99%, Sigma-Aldrich, Njemačka) i CH_3COOH ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Njemačka).

Vodeni rastvori Cu(II), Cd(II) i Pb(II) napravljeni su rastvaranjem $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka) $CdCl_2$ (p.a., Sigma-Aldrich, Njemačka) i $Pb(NO_3)_2$ (p.a.,

Sigma-Aldrich, Njemačka) u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivosti $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$).

3.1.4. Supstance korišćene za sorpciju tehnećijuma iz vodenih rastvora

Rastvor natrijum pertehnetata je eluiran je iz $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generatora u Institutu za nuklearne nauke „Vinča” [68, 69], a rastvori pufera pripremljeni su pomoću hemikalija p.a. kvaliteta i dejonizovane vode (Milli-Q Millipore, provodljivosti $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$). Za mjerenje i podešavanje pH vrijednosti pripremljenih rastvora korišćen je pH metar Beckman F40 sa kombinovanom Ag/AgCl elektrodom.

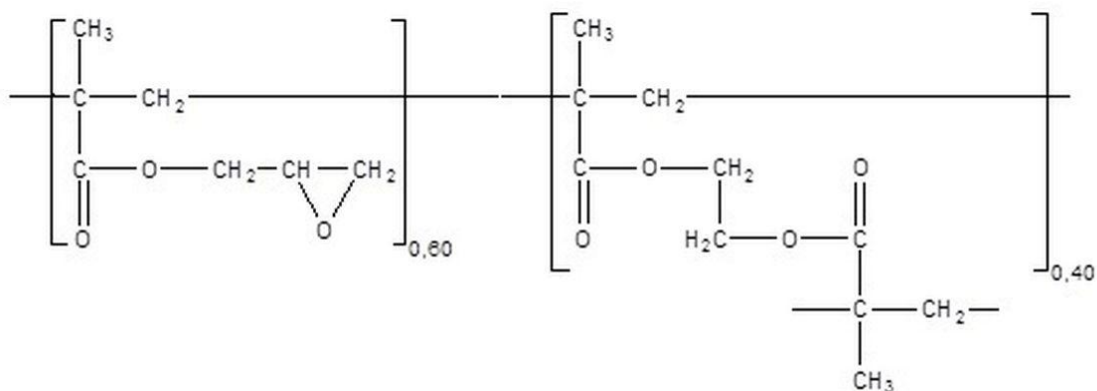
Za puferovanje rastvora pri ispitivanju sorpcije $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ pripremljene su sljedeće puferske smješe: NaCl/HCl (za pH = 1 – 2), fosfatni pufer (za pH = 3, 6 i 7), acetatni pufer (pH = 4 i 5), amonijačni pufer (za pH = 8, 9 i 10) i KOH/KCl za (za pH = 11, 12, 13 i 14).

Za pripremu veoma kiselih rastvora (pH 1 i 2) korišćene su odgovarajuće zapremine 0,1 M rastvora ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Njemačka), i 0,1 M rastvora HCl (37 % HCl, Sigma-Aldrich, Njemačka). Fosfatni pufer za pH = 3 je pripremljen miješanjem odgovarajuće zapremine 0,2 M rastvora NaH_2PO_4 (99%, Sigma-Aldrich, Njemačka) i rastvorom razblažene H_3PO_4 (85%, Sigma-Aldrich, Njemačka) (1:20), a za vrijednosti pH 6 i 7, miješanjem odgovarajućih zapremina 0,1 M rastvora NaH_2PO_4 i 0,1M rastvora Na_2HPO_4 (99%, Sigma-Aldrich, Njemačka) Acetatni puferi su pripremljeni miješanjem odgovarajućih zapremina 0,1 M rastvora CH_3COOH ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Njemačka) i 0,1 M rastvora CH_3COONa (99%, Sigma-Aldrich, Njemačka), amonijačni miješanjem odgovarajućih zapremina 0,1 M rastvora NH_4OH (28-30%, Sigma-Aldrich, Njemačka) i 0,1M rastvora NH_4Cl (99%, Sigma-Aldrich, Njemačka), dok su puferi za pH vrijednosti 11, 12, 13 i 14 dobijeni su miješanjem odgovarajućih zapremina 0,1 M rastvora KOH (90%, Sigma-Aldrich, Njemačka) i 0,1 M rastvora KCl ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Njemačka).

3.2. Metode

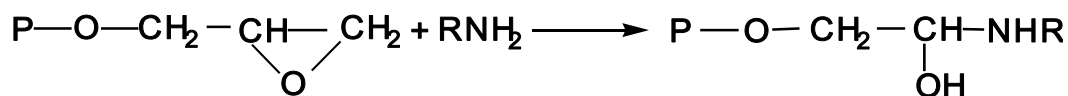
3.2.1. Sinteza i amino-funkcionalizovanje makroporoznog kopolimera PGME

Uzorci umreženog makroporoznog kopolimera PGME su sintetisani reakcijom radikalne suspenzione kopolimerizacije. Sinteza je izvedena u staklenom balonu zapremine 250 cm³, opremljenim refluks kondenzatorom i mehaničkom mješalicom, uz zagrijavanje na uljanom kupatilu. Smješa monomera je napravljena miješanjem 39,0 g (GMA i 26,0 g EGDMA, što znači da je maseni odnos monomera (GMA) i umreživača (EGDMA) u reakcionoj smješi iznosio je 60:40. U reakcionom balonu prvo se unosi vodena faza (vodeni rastvor PVP, 1 mas. %), potom monomerna faza (GMA, EGDMA i AIBN) u zapreminskom odnosu 3:1 i na kraju inertna komponenta (porogen) mase 1,31 puta veće od monomerne faze [40]. Inertnu komponentu je sačinjavala smješa: 77,4 g cikloheksanola i 86,0 g dodekanola (za uzorak SGE-10/12) ili heksadekanola (za uzorak SGE-10/16) (u masenom odnosu 90:10). Hemijska struktura sintetisanih uzoraka PGME je prikazana na šemi 3.1.



Šema 3.1. Struktura sintetisanih uzoraka umreženog makroporoznog PGME

Dispergovanje monomerne faze tokom sinteze, u vodenoj fazi do kapljica željenih dimenzija, je postignuto stalnim miješanjem reakcione smješe (broj obrtaja, $n = 200$ obrtaja u minuti) uz stalno zagrijavanje. Reakcija kopolimerizacije dva sata teče na temperaturi $70,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, a zatim se u narednih šest sati temperatura poveća na $80,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Nakon osam sati sinteze, reakciona smješa je ohlađena, vodena faza dekantovana, a dobijeni kopolimer ispran destilovanom vodom i ostavljen u etanolu na sobnoj temperaturi 20 sati. Poslije toga, kopolimer je filtriran, osušen u sušnici na temperaturi od 40°C do konstantne mase i prosijan kroz seriju sita sa otvorima prečnika: 0,63, 0,50, 0,30 i 0,15 mm. Inertna komponenta je, iz sintetisanog kopolimera, uklonjena ekstrakcijom etanolom u Soksletovom (Soxhlet) aparatu, u trajanju od 16 sati. Frakcija veličine čestica 0,15–0,50 mm korišćena je za funkcionalizovanje etilendiaminom (**eda**), dietilentriaminom (**deta**) i trietilentetraminom (**teta**). Šematski se reakcija amino-funkcionalizacije PGME može prikazati na sljedeći način:

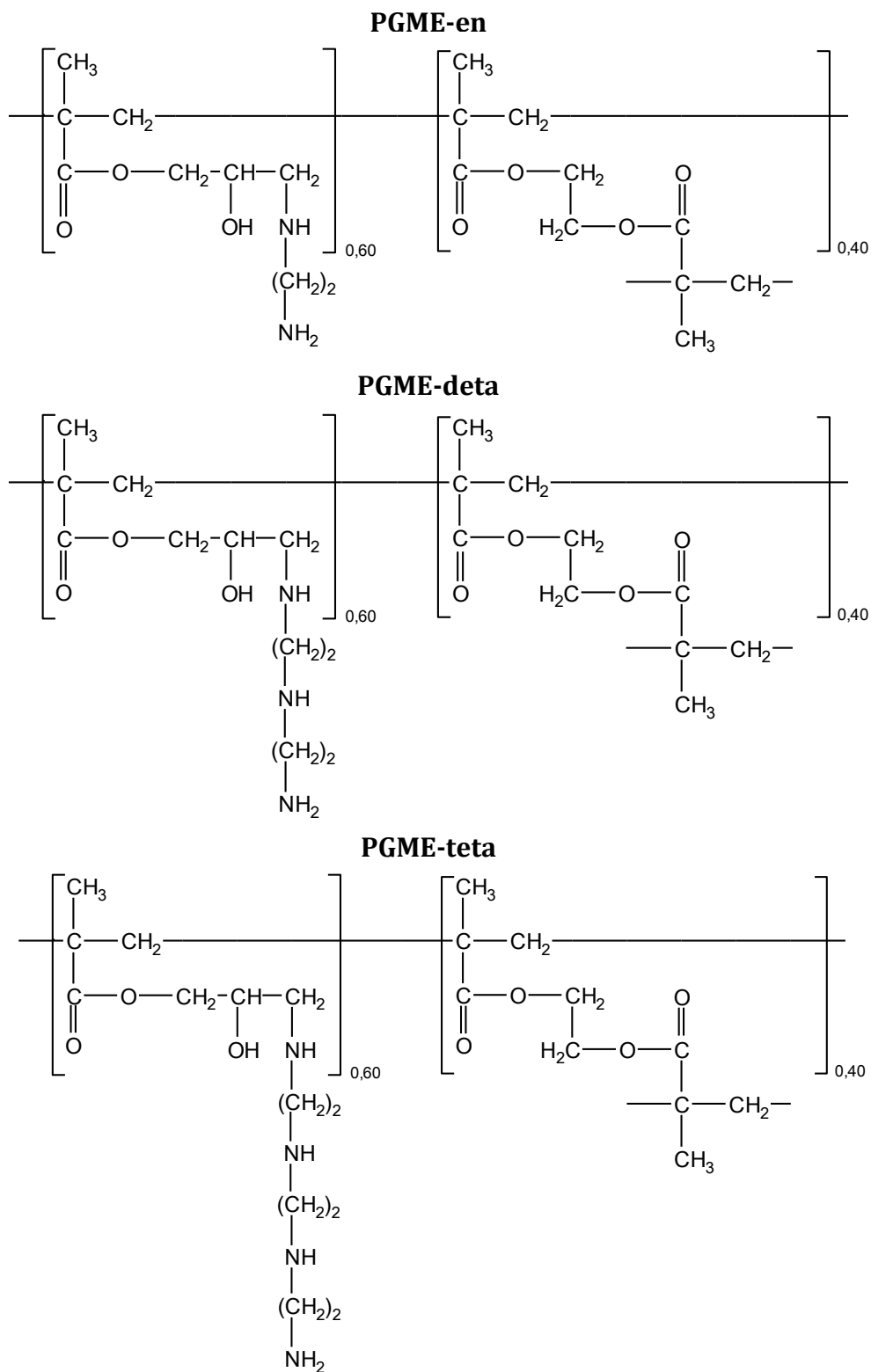


gdje je **R** kod:

etilendiamina	– $(\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$
dietilentriamina	– $(\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$
trietilentetramina	– $(\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$

Šema 3.2. Prikaz reakcije umreženog makroporoznog PGME aminima

Hemijske strukture uzoraka PGME, koje nastaju nakon funkcionalizacije navedenim aminima, prikazane su na šemi 3.2.



Šema 3.3. Hemijske strukture uzoraka PGME modificovanih aminima

Za reakciju sa etilendiaminom izmjereno je 4,0 g osnovnog kopolimera PGME, 10,0 g etilendiamina i pomješano sa 100 cm³ toluola. Ovako pripremljena reakciona smješa ostavljena je 24 sata u balonu na sobnoj temperaturi, a zatim je zagrijavana šest časova na 80°C uz stalno miješanje (pri brzini od 250 obrtaja u minuti). Nakon toga funkcionalizovani uzorak je profiltriran, ispran etanolom, sušen u sušnici na 40°C do konstantne mase i označen sa PGME-en.

Za reakciju sa dietilentriaminom je mjereno 3,6 g osnovnog kopolimera PGME, 15,7 g DETA i pomješano sa 100 cm³ toluola. Ovako pripremljena reakciona smješa ostavljena je 24 sata u balonu na sobnoj temperaturi, a zatim je zagrijavana šest časova na 80°C uz stalno miješanje (pri brzini od 250 obrtaja u minuti). Nakon toga funkcionalizovani uzorci SGE-10/12-deta i SGE-10/16-deta su profiltrirani, isprani etanolom, sušen u sušnici na 40°C do konstantne mase i označeni sa PGME-deta.

Za reakciju sa trietilentetraminom izmjereno je 5,0 g osnovnog kopolimera PGME, 7,77 g trietilentetramina i pomješano sa 30 cm³ toluola. Ovako pripremljena reakciona smješa ostavljena je 24 sata u balonu na sobnoj temperaturi, a zatim je zagrijavana šest časova na 80°C uz stalno miješanje (pri brzini od 250 obrtaja u minuti). Nakon toga funkcionalizovani uzorak je profiltriran, ispran etanolom, sušen u sušnici na 40°C do konstantne mase i označen sa PGME-teta [61].

3.2.2. Mikroanaliza i FTIR – spektri

Pomoću uređaja Vario EL III device (GmbH Hanau Instruments, Nemačka) određen je elementarni sastav (tj. maseni udio C, H i N) u osnovnim i amino-funkcionalizovanim uzorcima makroporoznog PGME.

Odabrani uzorci okarakterisani su infracrvenom spektroskopijom korišćenjem spektrometra sa infracrvenom Furijeovom transformacijom, FTIR-ATR i Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometra opremljenog sa ATR Smart Orbit accessory (Madison, USA), u opsegu talasnih dužina 4000-400 cm⁻¹.

3.2.3. Određivanje pH pri nultom naelektrisanju funkcionalizovanih kopolimera (pH_{PZC})

pH vrijednost tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC} , PZC - *point of zero charge*) predstavlja stanje površine neke supstance kada je suma negativnog naelektrisanja jednaka sumi pozitivnog naelektrisanja. Ova veličina se određuje na osnovu promjene pH rastvora odgovarajućeg elektrolita pod uticajem sorbenta. Ako je $pH > pH_{PZC}$, onda je površina čestica negativno naelektrisana, a pozitivno naelektrisana pri $pH < pH_{PZC}$.

Za određivanje pH_{PZC} vrijednosti površine PGME-deta korištena je pH drift metoda (tj. metoda postepene promjene pH) [173]. U seriju erlenmajera je sipano po 20 cm^3 0,01M NaCl (osnovni elektrolit), pri čemu su pH vrijednosti rastvora podešene u opsegu između 2 i 12 pomoću odgovarajućih zapremina rastvora 0,1M NaOH i 0,1M HCl, i izmjerene pH metrom (Jenway 3320). Nakon toga, u svaki erlenmajer ponaosob je dodato po 50,0 mg kopolimera i ostavljeni su 24 časa uz stalno mućkanje, poslije čega su ponovo izmjerene vrijednosti pH rastvora i obilježene kao pH_f . Na osnovu izmjerenih vrijednosti nacrtan je grafik $pH_f = f(pH_i)$. Vrijednost pH rastvora koja je, nakon 24 časa mućkanja, jednaka početnom pH se označava kao pH_{PZC} [174].

3.2.4. Živina porozimetrija

Specifična zapremina pora V_s (cm^3/g) i raspodjela zapremine pora po veličini njihovog prečnika za uzorke kopolimera korišćen je komercijalni živin porozimetar (Carlo Erba, model 2000), pri radnom pritisku od 0,1-200 MPa za određivanje prečnika pora u intervalu od 15000 do 7,5 nm. Uzorci za mjerenje su pripremljeni sušenjem na 50°C u trajanju od 8 sati i degaziranjem na sobnoj temperaturi i pritisku od 0,5 Pa (kako bi se uklonili gasovi i niskomolekulske organske supstance).

3.2.5. SEM/EDX analiza

Digitalnim skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM, JEOL JSM-6610LV, JEOL, USA) određena je morfologija odabranih uzoraka kopolimera. Snimke su napravljene nakon naparavanja uzoraka tankim filmom (slojem) zlata u vakuumu. Površina amino-funkcionalizovanih uzoraka sa vezanim hromom, bakrom, kadmijumom i olovom ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske disperzivnom spektroskopijom x-zraka (SEM/EDX, JEOL, USA).

3.2.6. XPS analiza

Elementarni sastav površine odabranih uzoraka određen je i metodom fotoelektronske spektroskopije pomoću X-zraka (XPS, Surface Science Instruments SSX-100, USA). Pri XPS analizama meki x-zraci su ekscitovani monohromatskim izvorom Al K α X-zraka ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$; $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). Mjerenja su izvedena pod upadnim uglom fotoelektrona od 35° u odnosu na površinu uzorka. Rezolucija skeniranja je podešena na 4, a C 1s signal je prikupljan pri konstantnoj energiji prolaza od 50 eV. Svi spektri predstavljaju srednju vrijednost četiri mjerenja. Podaci su analizirani softverskim paketom Vinspec 2.09. Elementarni sastavi su izračunati na osnovu sljedećih faktora relativne osjetljivosti: O_{1s}: 2,49; N_{1s}: 1,68; C_{1s}: 1; Si_{2s}: 1,03; Si_{2p}: 0,90.

3.2.7. Spektrofotometrijska analiza u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra (UV-VIS spektrofotometrija)

Koncentracije vodenih rastvora sintetičkih boja, prije i nakon sorpcije, su određene spektrofotometrijskom metodom u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra pomoću spektrofotometra marke Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, USA).

3.2.8. Plamena atomska apsorpciona spektroskopija (FAAS)

Koncentracije Cr(VI) jona su određivane plamenom atomskom apsorpcionom spektroskopijom (FAAS, PerkinElmer 3100 ZL, USA). Svako merenje je ponovljeno najmanje tri puta. Relativne standardne devijacije ne prelaze 3,0%. Pored toga, moguće prisustvo Cr(III) je testirano kolorimetrijski. Koncentracija Cr(VI) je merena kolorimetrijskom metodom, korišćenjem 1,5-difenilkarbazida ($\geq 97,5\%$, Merck, Njemačka) na talasnoj dužini od 540 nm pomoću UV spektrofotometra (Thermo Electron Nicolet Evolution 500, Thermo Fisher Scientific, USA) [184]. Rezultati dobijeni pomoću ove dvije metode su bili isti (u okviru izračunate standardne devijacije za FAAS od 3,0%), što znači da je FAAS odgovarajuća metoda za određivanje količine Cr(VI) jona u rastvorima nakon sorpcije pomoću PGME-deta, pri eksperimentalnim uslovima primjenjenim u okviru ovog rada.

3.2.9. Optički emisioni spektrometar sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES)

Koncentracija Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona, u alikvotima rastvora uzetim u određenim vremenskim intervalima, mjerena je pomoću optičkog emisionog spektrometra sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES Thermo Scientific CAP6000, USA).

3.2.10. Mjerenje emisije tehnecijuma

Specifična aktivnost eluata pertehnetata određivana je pomoću Capintec CRC-15 β (Capintec, USA) kalibratora doze (cilindrični NaI(Tl) scintilacioni detektor; napunjen 99%-tnim argonom (Ar) pod pritiskom ~ 200 kPa, podešen dodavanjem rastvora soli $1,3 \text{ MBq cm}^{-3}$). Mjerenja aktivnosti su izvršena postavljanjem staklene bočice sa pertehnetatnim rastvorom u $4\pi\gamma$ -jonizacionu komoru instrumenta (sa

olovnom zaštitom od zračenja), a aktivnost izabranog radionuklida, u ovom slučaju ^{99m}Tc , očitana je na ekranu. Prije svakog seta mjerenja, kalibracija i verifikacija su vršene pomoću radioizotopa ^{137}Cs i ^{60}Co . Za etaloniranje doze kalibratora (instrumenta za mjerenje radioaktivnosti, proizvođač: Eckert & Ziegler, Berlin, Njemačka) korišteni su sertifikovani referentni materijali: Cs-137 (aktivnost 3674 kBq, 01.07.2009, $U=\pm 3,0\%$ ($k=3$) na nivou pouzdanosti od 99%) i Co-60 (aktivnost 3571 kBq, 01.07.2009., $U=\pm 3,0\%$ ($k = 3$) na nivou pouzdanosti od 99%).

Sve analize supernatanta ^{99m}Tc sprovedene su pomoću $2\pi\gamma$ -scintilacionog detektora u čvrstom stanju (LKB Vallac Compugamma 1282, Finska) sa autosemplerom, koji koristi monokristal natrijum jodida aktiviran talijumom (NaI:TI) kao detektor. Mjerenja su izvršena u odnosu na uzorak vodenog rastvora ^{99m}Tc , zapremine $0,100\text{ cm}^3$, podešenog na odgovarajuću pH vrijednost na početku eksperimenta, a rezultati mjerenja očitavani kao brojanje po minuti.

3.3. ISPITIVANJE SORPCIJE ODABRANIH ZAGAĐUJUĆIH SUPSTANCI POMOĆU MAKROPOROZNIH AMINO-FUNKCIONALIZOVANOG KOPOLIMERA PGME IZ VODENIH RASTVORA

3.3.1. Sorpcija sintetičkih tekstilnih boja

Sorpcija odabranih tekstilnih boja iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog PGME-deta istraživana je šaržnom metodom, a ispitivani su uticaji:

- mase sorbenta,
- režima miješanja,
- dužine kontakta sorbenta i rastvora boja (tj. kontaktnog vremena),
- promjene pH vrijednosti rastvora boja,
- promjene temperature na kojoj se dešava sorpcija,

- početne koncentracije rastvora boja.

Svi eksperimenti su izvedeni sa istom zapreminom rastvora boja ($V = 50,0 \text{ cm}^3$) i istom masom sorbenta SGE-10/12-deta ($m_{sorb} = 25,0 \text{ mg}$), osim u slučaju ispitivanja uticaja promjene mase sorbenta na sorpciju i na sobnoj temperaturi (298 K). Svi eksperimenti su ponavljani najmanje tri puta. Kod ispitivanja različitih režima miješanja rastvora boje i sorbenta pri sorpciji, mućkanje je izvedeno u termostatiranoj mućkalici (WNE 14 i SV 1422 Memmert, Njemačka), a miješanje u Pyrex-ovom peharu sa magnetnom mješalicom (termostatiranom pomoću aparata Julabo F 25, Njemačka), opremljenim sa cirkularnim grijačem i hladnjakom.

pH vrijednosti vodenih rastvora sintetičkih boja su podešavane pomoću odgovarajućih zapremina rastvora 0,1M NaOH i 0,1M HCl i mjerene, prije i poslije eksperimenata (pH metar, Jenway 3320, Bibby Scientific, UK).

Sorpcione izoterme su dobijene nakon serije eksperimenata u mućkalici – masa od 25,0 mg kopolimera dovođena je u kontakt sa rastvorima boja različitih koncentracija na sobnoj temperaturi (298 K) i nepodešenom pH. Ravnotežno vrijeme je bilo 24 časa.

Količina boje, koja se iz vodenih rastvora ukloni sorpcijom na kopolimeru u određenim vremenskim intervalima t , naziva se kapacitet sorpcije. Ova veličina je označena sa Q_t (mg g^{-1} ili mmol g^{-1}) i računata je pomoću sljedeće jednačine:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{sorb}} \cdot V \quad (3.1.)$$

gdje je:

C_0 - početna koncentracija vodenog rastvora sintetičke boje (mg dm^{-3}),

C_t - koncentracija rastvora sintetičke boje nakon određenog vremena sorpcije (mg dm^{-3}),

V - zapremina vodenog rastvora sintetičke boje (dm^{-3}),

m_{sorb} - masa sorbenta PGME-deta (g).

Talasnne dužine maksimalne apsorpcije (λ_{max}) za boje Acid Orange 10, Reactive Black 5, Bemacid Gelb i Bezaktiv Rot iznose redom 478, 597, 399 i 542 nm [66, 67].

Efikasnost sorpcije sintetičkih boja se može izraziti i procentom uklonjene boje, p (%), a ta veličina je računata pomoću jednačine:

$$p = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (3.2.)$$

gdje je:

C_0 - početna koncentracija vodenog rastvora sintetičke boje (mg dm^{-3}),

C_t - koncentracija rastvora sintetičke boje nakon određenog vremena sorpcije (mg dm^{-3}).

3.3.2. Sorpcija hroma, bakra, kadmijuma i olova

Svi eksperimenti sorpcije jona odabranih metala na kopolimernom sorbentu su izvedeni u šaržnim uslovima, a vrijednosti pH radnih rastvora mjerene su pomoću stonog pH-metra sa termometrom (Hanna HI 2210, Hanna Instruments, India).

Ispitivanje zavisnosti brzine sorpcije Cr(VI) jona iz kiselih vodenih rastvora pri nekompetitivnim uslovima izvedeno je sa rastvorima kalijum dihidromata početnih koncentracija 0,02 i 0,05M na sobnoj temperaturi (298 K) i pH = 1,8. Masa sorbenta (SGE-10/16-deta) iznosila je $m_{sorb} = 25,0$ mg, a zapremina rastvora $V = 25$ cm^3 . Ispitivanje zavisnosti sorpcije Cr(VI) i Cu(II) jona od vremena pri kompetitivnim uslovima su izvedeni na pH = 1,8 sa binarnim rastvorom jona Cr(VI) i Cu(II) početne koncentracije $C_0 = 0,05$ M. Masa sorbenta (SGE-10/16-deta) iznosila je $m_{sorb} = 25,0$ mg, zapremina binarnog rastvora $V = 25$ cm^3 .

Ispitivanje zavisnosti brzine sorpcije Cu(II), Cr(VI), Co(II) i Cd(II) jona pri kompetitivnim uslovima su izvedeni na pH = 1 sa miješanim rastvorom jona Cu(II), Cr(VI), Co(II) i Cd(II) početne koncentracije $C_0 = 0,05$ M. Masa sorbenta (SGE-10/16-deta) iznosila je $m_{sorb} = 25$ mg, a zapremina mešanog rastvora $V = 25$ cm^3 . U svim navedenim eksperimentima su, u odgovarajućim vremenskim intervalima, automatskom pipetom uzimani alikvoti od po 0,5 cm^3 , razblaživani do 50 cm^3 i analizirani plamenom atomskom apsorpcionom spektroskopijom (FAAS).

Ispitivanje kinetike sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora izvedeno je šaržno, sa rastvorima CuCl₂, CdCl₂ i Pb(NO₃)₂ početne koncentracije 0,05 M i na sobnoj temperaturi (298 K). Za svaki navedeni eksperiment, odmjeravano je 0,5 g uzorka kopolimera a zatim je pipetom dodano 50,0 cm³ rastvora. U odgovarajućim vremenskim intervalima su automatskom pipetom uzimani alikvoti od po 0,5 cm³, razblaživani do 50 cm³ i analizirani pomoću optičkog emisionog spektrometra sa indukovano kuplovanom plazmom (ICP-OES).

Kapaciteti sorpcije sorbenta za svaki pojedinačni metal (Q_t , mg g⁻¹ ili mmol g⁻¹), izračunavani su pomoću sljedeće jednačine:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{sorb}} \cdot V \quad (3.3)$$

gdje je:

C_0 – početna koncentracija metala u vodenom rastvoru (mg dm⁻³),

C_t – koncentracija metala u rastvor u nakon određenog vremena sorpcije t (mg dm⁻³),

V – zapremina vodenog rastvora metala (dm³),

m_{sorb} – masa kopolimernog sorbenta (g).

3.3.3. Sorpcija tehnećijuma-99

Sorpcija tehnećijuma, ^{99m}Tc, iz vodenih rastvora je izvedena na sobnoj temperaturi u šaržnim uslovima i u opsegu pH od 1,0 do 8,0. Za mjerenje pH vrednosti rastvora korišćen je pH metar Bekman F40 sa kombinovanom Ag/AgCl elektrodom. Rastvori ^{99m}TcO₄⁻ za eksperimente sorpcije su pripremljeni tako što je iz ⁹⁹Mo/^{99m}Tc generatora (Institut za nuklearne nauke „Vinča”) eluirano 10,75 mCi pertehnetata (^{99m}Tc) sa 10 cm³ 0,9% rastvora NaCl (prethodno eluiranje je bilo prije 24h). Uzeto je 5cm³ eluata i dopunjeno vodom do 25 cm³. Tako je dobijen rastvor aktivnosti 215 μCi cm⁻³, što odgovara broju od 8,987·10¹¹ jona pertehnetata (⁹⁹Tc+^{99m}Tc).

Rastvori natrijum pertehnetata (Na^{99m}TcO₄), za ispitivanje kinetike sorpcije, su pripremljeni miješenjem 1 cm³ pertehnetatnog vodenog rastvora i 4 cm³ pufera

odgovarajuće vrijednosti pH, a u svim eksperimentima je korištena uvijek ista masa kopolimernog sorbenta (25,0 mg). Za svaku pH vrijednost, pripremljen je i po jedan kontrolni uzorak rastvora tehnećijuma bez kopolimera. U odgovarajućim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti od po 100 μL , kojima je mjerena radioaktivnost automatskim gama brojačem. Uzorci su mjereni 30 s da bi se izmjerile optimalne cpm vrijednosti (cpm, engl. counts per minut), sa malom greškom brojanja. Greške brojanja su obično manje od 10%, zbog statističke prirode γ raspada. Dnevna kalibracija i provjera instrumenta prije svake serije merenja vršena je korišćenjem radioizotopa ^{129}I .

Svi eksperimenti su ponovljeni tri ili više puta, pri čemu je za proračune uzimana srednja vrijednost svih merenja. Standardna greška, izračunata na osnovu ponovljenih merenja, iznosila je $\leq 4\%$. Relativna sorbovana radioaktivnost se računa korišćenjem sljedeće jednačine:

$$R = \frac{R_b - R_s}{R_b} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

gdje je:

R - aktivnost sorbovanog pertehnetata (%),

R_b - aktivnost referentnog (kontrolnog) uzorka za datu pH vrijednost (cpm),

R_s - aktivnost supernatanta za istu pH vrijednost (cpm).

Kapacitet sorpcije pertehnetatnih jona na amino-funkcionalizovanim kopolimerima PGME, Q_t (MBqg^{-1}), se računa korišćenjem sljedeće jednačine:

$$Q_{eq} = \frac{A_i - A_{eq}}{m_{sorb}} \cdot V \quad (3.5)$$

gdje su:

A_i i A_e – početna i ravnotežna koncentracija $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ jona u vodenom rastvoru (MBq cm^{-3}),

V – zapremina vodenog rastvora pertehnetata (dm^{-3}),

m_{sorb} – masa kopolimernog sorbenta (g).

4. Rezultati i diskusija

4.1. SINTEZA, AMINO-FUNKCIONALIZOVANJE I KARATERIZACIJA UZORAKA UMREŽENOG MAKROPOROZNOG PGME

Za potrebe ovog rada sintetisana su dva osnovna uzorka umreženog makroporoznog PGME koji su označeni kao: SGE-10/12 i SGE-10/16. Dobijeni su suspenzionom kopolimerizacijom na način i pri uslovima opisanim u eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.2.1). Oba sintetisana uzorka PGME imaju identičan sastav, jer je maseni odnos monomera i umreživača u reakcionoj smješi u obe sinteze iznosio $\omega\%(GMA):\omega\%(EGDMA) = 60:40$, što je i potvrđeno elementarnom analizom i određivanjem sadržaja epoksidnih grupa dioksanskom metodom [175].

Za potrebe ovog rada izabrani uzorci su modifikovani etilendiaminom, dietilentriaminom i trietilentetraminom. Detaljan postupak amino-funkcionalizacije uzoraka umreženog makroporoznog PGME je opisan u eksperimentalnom dijelu rada, u poglavlju 3.2.1.

Uzorak SGE-10/12 je funkcionalizovan sa sva tri izabrana amina, nakon čega su uzorci označeni sa SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-10/12-teta. Za funkcionalizaciju uzorka SGE-10/16 je izabran samo dietilentriamin i taj uzorak je označen sa SGE-10/16-deta.

Eksperimentalno određen elementarni sastav amino-funkcionalizovanih uzoraka prikazan je u tabeli 4.1.

Tabela 4.1.1. Elementarni sastav amino-funkcionalizovanih uzoraka PGME [61,64, 175]

Oznaka uzorka	Elementarni sastav		
	%C	%H	%N
SGE-10/12-en	52,60	8,46	6,11
SGE-10/12-deta	51,17	8,24	7,03
SGE-10/12-teta	52,30	7,64	7,33
SGE-10/16-deta	50,21	10,11	6,82

Na osnovu eksperimentalnih podataka o sadržaju azota u modifikovanim uzorcima kopolimera PGME izračunate su koncentracija liganada, procenat njihove konverzije i koncentracija amino-grupa u funkcionalizovanim uzorcima kopolimera.

Koncentracija liganada je izračunata iz eksperimentalnih dobijenih podataka o sadržaju azota u modifikovanim uzorcima kopolimera pomoću sljedeće jednačine:

$$C_{Lig} = \frac{\omega\%(N)}{100 \cdot A(N) \cdot n} \quad (4.1.)$$

gdje je:

C_{Lig} – koncentracija liganada u modifikovanom kopolimeru (mmol g^{-1}),

$A(N)$ – atomska masa azota (14 g mol^{-1}),

n – broj atoma azota u molekulu amina.

Vrijednosti za koncentraciju liganada, izračunate pomoću jednačine 4.1., za uzorke SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-10/12-teta iznose redom: 2,18; 1,67 i 1,31; a za uzorak SGE-10/16-deta 1,62 mmol g^{-1} .

Konverzija epoksidnih grupa izračunata je na osnovu podataka o koncentraciji amino-liganada u funkcionalizovanim uzorcima kopolimera korišćenjem sljedeće jednačine:

$$\text{Konverzija} = \frac{C_{Lig}}{C_0} \cdot 100 \quad (4.2.)$$

gdje je:

C_{Lig} – koncentracija liganada u modifikovanom kopolimeru (mmol g^{-1}),

C_0 – početna koncentracija epoksidnih grupa u nemodifikovanom kopolimeru ($4,22 \text{ mmol g}^{-1}$).

Za uzorke SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-10/12-teta konverzije epoksidnih grupa iznose redom: 52, 40 i 31, a za uzorak SGE-10/16-deta 38 %. Procenat konverzije epoksidnih grupa opada sa povećanjem molekule amina kojom se funkcionalizuje osnovni kopolimer, i to u redosljedu: SGE-10/12-en > SGE-10/12-deta > SGE-10/12-teta, usljed sternih smetnji do kojih dolazi kada se

kopolimer funkcionalizuje uvođenjem voluminoznih liganada, što je poznato u literaturi [176].

Koncentracije amino-grupa za funkcionalizovane uzorke PGME izračunate na osnovu koncentracija amino-liganada iznose: 4,36; 5,01 i 5,20 za uzorke SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-10/12-teta, redom, a za uzorak SGE-10/16-deta je ta vrijednost iznosila 4,86 mmol g⁻¹.

Za amino-funkcionalizovane uzorke PGME živinom porozimetrijom je određena raspodjela zapremina pora po veličini njihovih prečnika (na način opisan u poglavlju 3.2.4.). Vrijednosti veličina specifičnih zapremina pora (V_s) i prečnika pora koji odgovara polovini zapremine pora ($D_{V/2}$) su očitane sa krivih raspodjele veličina pora dobijenih živinom porozimetrijom, dok su vrijednosti specifične površine (S_{Hg}) izračunate na način opisan u literaturi [177]. Rezultati su prikazani u tabeli 4.2.

Tabela 4.1.2. Parametri poroznosti amino-funkcionalizovanih uzoraka [61,64, 67]

Uzorci	S_{Hg} m ² g ⁻¹	V_s cm ³ g ⁻¹	$D_{V/2}$ nm
SGE-10/12-en	70	0,80	78
SGE-10/12-deta	53	0,63	61
SGE-10/12-teta	60	0,61	24
SGE-10/16-deta	50	0,66	60

Iz podataka u tabeli 4.1.2. se zapaža da vrijednosti V_s i $D_{V/2}$ opadaju sa povećanjem voluminoznosti liganda. Takođe, uočljivo je i da uzorci SGE-10/12-deta i SGE-10/16-deta imaju skoro identične vrijednosti parametara porozne strukture.

Pomoću krivih raspodjele veličina pora dobijenih živinom porozimetrijom određeni su i zapreminski procenti raspodjele veličine pora po veličini njihovih prečnika za amino-funkcionalizovane uzorke PGME, a podaci su dati u tabeli 4.3. Iz prikazanih podataka se vidi da je za uzorak SGE-10/12-en dominantna frakcija veličine pora 50-100 nm, a za uzorak SGE-10/12-teta frakcija 10-50 nm. Veoma je

interesantan podatak da su kod uzoraka SGE-10/12-deta i SGE-10/16-deta podjednako zastupljene frakcije veličine pora 10-50 nm i 50-100 nm.

Tabela 4.1.3. Raspodjela veličina pora za amino-funkcionalizovane uzorke PGME

Oznaka uzorka	Raspodjela veličina pora po veličini njihovih prečnika (vol%)						
	7,5-10 nm	10-50 nm	50-100 nm	100- 150 nm	150- 500 nm	500- 1000 nm	>1000 nm
SGE-10/12-en	1,4	21,8	46,5	4,9	5,3	2,6	17,5
SGE-10/12-deta	3,3	34,0	35,5	4,8	3,3	3,0	16,1
SGE-10/12-teta	1,7	48,3	27,6	5,4	5,0	3,4	8,6
SGE-10/16-deta	1,5	35,8	37,3	8,9	14,8	0,5	1,2

4.2. SORPCIJA SINTETIČKIH TEKSTILNIH BOJA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU PGME-deta

Eksperimentima sorpcije odabranih sintetičkih boja, prethodili su preliminarni sorpcioni testovi sa makroporoznim nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim uzorcima PGME (SGE-10/12 i SGE-10/12-deta) koji su pokazali da nefunkcionalizovani uzorak ne apsorbuje ispitivane sintetičke tekstilne boje [66]. Dalja ispitivanja su rađena na amino-funkcionalizovanom uzorku SGE-10/12-deta.

Ispitivanja su se sastojala iz dva dijela. Prvi dio je obuhvatio analizu efikasnosti SGE-10/12-deta kao sorbenta za pojedinačne sintetičke tekstilne boje, pri čemu je ispitan uticaj pH, mase sorbenta, vremena sorpcije, temperature, režima mešanja i početne koncentracije tekstilnih boja na efikasnost sorpcije. Određeni su kinetički parametri sorpcije, a dobijeni rezultati su analizirani primjenom odgovarajućih kinetičkih i ravnotežnih modela. U drugom dijelu je ispitivana efikasnost SGE-10/12-deta kao sorbenta za selektivno izdvajanje boja iz binarnih smiješa pri kompetitivnim uslovima.

Na kraju je dato poređenje efikasnosti sorpcije odabranih sintetičkih boja pomoću SGE-10/12-deta u odnosu na druge sorbente.

4.2.1. Sorpcija boje AO10 na PGME-deta

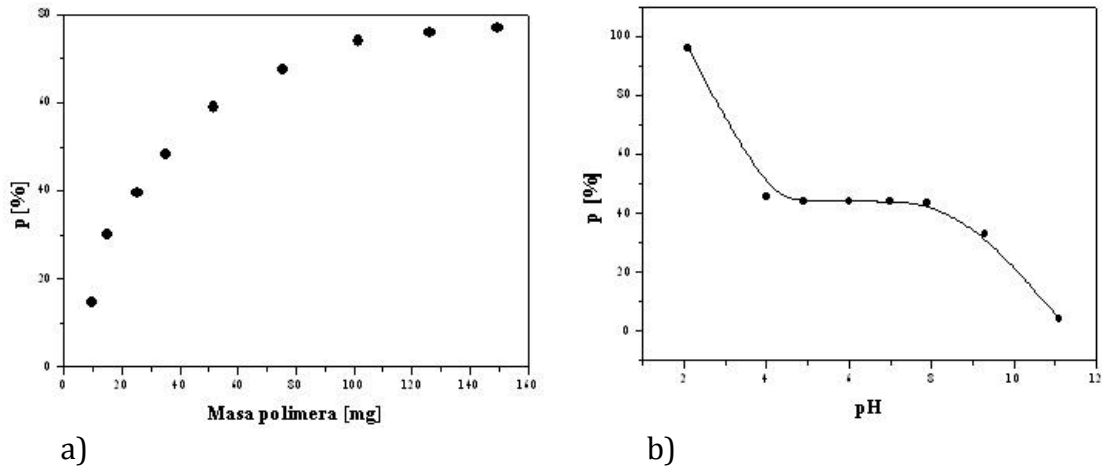
4.2.1.1. Uticaj mase sorbenta i pH rastvora na sorpciju AO10

U cilju određivanja optimalne količine sorbenta za eksperimente sorpcije boje AO10, ispitan je uticaj mase kopolimera na stepen sorpcije (procenat uklonjene boje, %). U svim eksperimentima je korišćen vodeni rastvor boje AO10 početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je masa sorbenta SGE-10/12-deta varirana u rasponu od 15-150 mg. Sorpcija je trajala 60 min, nakon čega su izmjerene koncentracije preostale boje u rastvoru (tabela 4.2.1.). Pomoću tih koncentracija su izračunati procenti uklonjene boje (jednačina 3.2), a rezultati su prikazani na slici 4.2.1.a.

Tabela 4.2.1. Rezultati sorpcije AO10 u zavisnosti od mase SGE-10/12-deta

<i>m</i>(SGE-10/12-deta) mg	<i>C_t</i>(AO10) mg dm ⁻³	Procenat uklonjene boje %
9,8	42,22	14,7
14,9	34,57	30,2
25,3	29,94	39,5
35,1	25,54	48,4
51,7	20,33	58,9
75,5	16,06	67,5
101,5	13,49	72,8
126,2	12,55	74,6
149,6	11,46	76,8

Sa povećanjem mase sorbenta do 50 mg, pri ispitivanoj koncentraciji boje, dolazi do naglog porasta količine sorbovane boje, što se i vidi na slici 4.2.1.a. Daljim povećanjem količine sorbenta u eksperimentima, povećava se i procenat sorbovane boje, ali u manjoj meri. Za mase ≥ 110 mg, procenat uklanjanja boje se asimptotski približava vrijednosti od 80%, zbog čega je za dalji eksperimentalni rad odabrana masa SGE-10/12-deta od 25 mg.



Slika 4.2.1. Uticaj mase sorbenta SGE-10/12-deta (a) i pH vrijednosti rastvora (b) na stepen sorpcije AO10 iz vodenog rastvora ($c_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ za 60 min na 298K)

Uticaj pH vrijednosti vodenog rastvora boje na stepen sorpcije je ispitivan na temperaturi od 298K, a sorpcija je trajala 60 min. Početna koncentracija rastvora AO10 je iznosila $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, masa sorbenta SGE-10/12-deta 25 mg, pH vrijednost rastvora podešavana kako je opisano u poglavlju 3.3.1. Nakon sorpcije su izmjerene koncentracije rastvora boje (tabela 4.2.2.), izračunati procenti uklonjene boje (jednačina 3.2), a rezultati su prikazani na slici 4.2.1.b.

Tabela 4.2.2. Rezultati sorpcije AO10 u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora boje

pH rastvora AO10	$C_i(\text{AO10})$ mg dm^{-3}	Procenat uklonjene AO10 %
2,1	1,95	95,3
4,0	27,19	46,0
4,9	27,93	43,8
6,0	28,12	43,9
7,0	28,09	43,7
7,9	28,35	42,8
9,3	33,42	33,4
11,1	48,04	4,0

Početna pH vrijednost rastvora AO10 je varirala u rasponu od 2 do 11. U posebnom eksperimentu, ispitana je sorpcija iz rastvora sa nepodešenom pH vrijednošću od 7,45. Sa grafika (slika 4.2.1.b.) se vidi da je sorpcija skoro stoprocentna pri veoma niskim pH vrijednostima, u intervalu od 4 do 8 ona iznosi oko 50%, dok je pri višim pH procenat uklonjene boje veoma mali, približno 5%.

Literaturni navodi govore isključivo o sorpcionim studijama pri optimalnim pH vrijednostima (pH vrijednost pri kojoj je sorpcija najbolja). U realnom sistemu, uklanjanje boje pri optimalnom pH bi podrazumevalo prečišćavanje u tri faze:

1. podešavanje pH tekstilnih otpadnih voda na optimalnu vrijednost,
2. sorpcija,
3. ponovno podešavanje pH na ekološki prihvatljiv nivo, kako bi prečišćene vode mogle biti ispuštene u prirodne recipijente.

Vrijednost pH otpadnih voda fluktuiraju, te bi podešavanje pH značilo dodatnu operaciju i povećanje troškova postupka prečišćavanja. Štaviše, ekstremne pH vrijednosti otpadnih voda su poseban ekološki problem koji treba izbjeći. Stoga je sorpcija boje AO10 u svim daljim eksperimentima sprovedena na nepodešenoj pH vrijednosti od 7,45.

4.2.1.2. Brzina sorpcije AO10 na PGME-deta

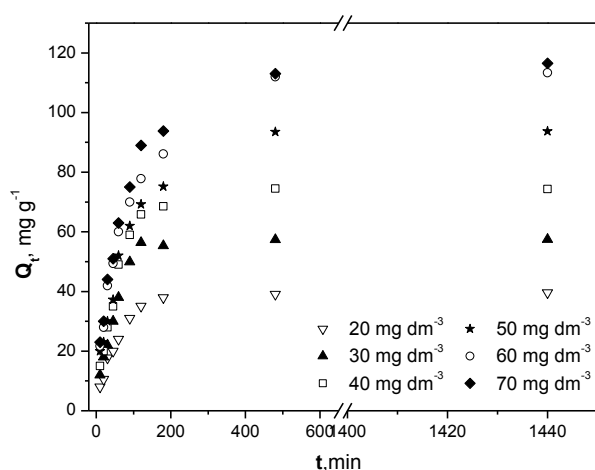
Utjecaj vremena na kapacitet sorpcije SGE-10/12-deta je ispitivan na temperaturi 298 K, eksperimenti su trajali 24 časa u širokom opsegu početnih koncentracija boje AO10 od 20 do 70 mg dm⁻³. Nakon sorpcije su izmjerene koncentracije rastvora boje (tabela 4.2.3.) izračunati kapaciteti sorpcije prema jednačini 3.1., a dobijeni rezultati predstavljeni na slici 4.2.2.

Tabela 4.2.3. Eksperimentalni podaci za zavisnost sorpcije AO10 na SGE-10/12-deta od vremena

$C_0(\text{AO10})$ mg dm ⁻³	$C_t(\text{AO10})$ mg dm ⁻³									
	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min	180 min	480 min	1440 min
20	15,95	14,69	11,14	10,00	8,02	4,55	2,52	1,10	0,57	0,30
30	23,76	20,70	18,65	14,57	10,49	4,39	1,09	1,65	0,58	0,54
40	32,31	29,80	25,79	22,27	15,25	10,23	6,79	5,47	2,45	2,52
50	39,68	38,17	34,62	30,94	23,49	18,43	14,76	11,76	2,48	2,37
60	48,80	45,60	38,54	34,76	29,41	24,35	20,38	16,21	3,094	2,42
70	58,04	54,49	47,37	43,82	37,72	31,63	24,51	35,42	12,32	10,50

Uklanjanje boje AO10 pomoću kopolimera SGE-10/12-deta je na početku eksperimenta veoma brzo, a zatim se proces postepeno usporava i takav trend je uočljiv za sve ispitivane koncentracije.

Vremenski profil sorpcije boje AO10 na SGE-10/12-deta je glatka i neprekidna kriva sve do zasićenja, što ukazuje na mogućnost da molekule AO10 u jednom sloju pokrivaju površinu sorbenta [178]. Sa druge strane, postoje dva različita trenda zavisnosti stepena sorpcije od početne koncentracije boje. Najbolji način da se ove razlike kvantifikuju je poređenje poluvremena sorpcije (vrijeme potrebno da se postigne 50% od ukupnog kapaciteta sorpcije, $t_{1/2}$). Za tri niže početne koncentracije 20, 30 i 40 mg dm⁻³, $t_{1/2}$ je iznosilo približno 45 min, dok je za više koncentracije $t_{1/2}$ bilo 55 min. Prema rezultatima prikazanim na slici 4.2.2., slično se može protumačiti i vrijeme potrebno za uspostavljanje ravnoteže u procesu sorpcije. Za koncentracije 20, 30 i 40 mg dm⁻³, vrijeme potrebno da se uspostavi ravnoteža procijenjeno je na 180 minuta i gotovo da nema daljeg povećanja kapaciteta sorpcije. Na većim koncentracijama 50, 60 i 70 mg dm⁻³, potrebno je mnogo više vremena sa se uspostavi ravnoteža (480 min).



Slika 4.2.2. Zavisnost kapaciteta sorpcije boje AO10 na SGE-10/12-deta od vremena

Prema dostupnoj literaturi, studija o sorpciji boje Acid Orange 10 pomoću makroporoznog umreženog PGME-deta pod istim eksperimentalnim uslovima, nije objavljena. Prema tome, u svrhu poređenja jedino je moguće koristiti raspoložive podatke objavljene o drugim polimernim sorbentima, sintetisanim ili

komercijalnim. Na primjer, za sorbent dobijen kalemljenjem poli(GMA) na poli(stiren-*co*-divinil benzen) i dodatno funkcionalizovan dietilaminom, Senkal i saradnici su objavili da unutar 50 min od početka sorpcije, koncentracija reaktivne boje Everzol Red RBN padne na nulu [179]. Za sorpciju Reactive Brilliant Blue 19 na funkcionalizovanim polimerima sa dicijandiamidnim grupama, utvrđeno je da vrijeme potrebno da se postigne ravnoteža iznosi 24 h, a 48 h za boje Reactive Orange 25, Reactive Red 24, Acid Black 7 i Acid Blue 25 [180].

Valderama (Valderrama) i saradnici su ispitivali sorpciju reaktivne boje Acid Red 14 na sorbensima na bazi umreženog poli(stirena) MN200 (nefunkcionalizovani) i MN300 (sa tercijarnim grupama) [181]. Pokazalo se da vrijeme potrebno da se početna koncentracija boje smanji na polovinu iznosi 140 i 280 min za MN200 odnosno 60 i 70 min za MN300.

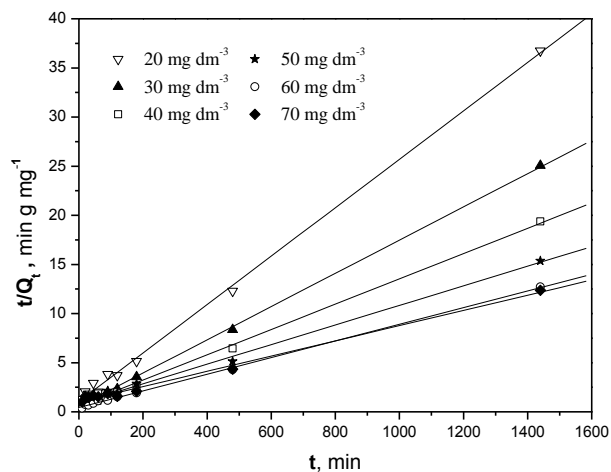
4.2.1.3. Kinetika sorpcije AO10 na PGME-deta

Da bi se ispitaio mehanizam sorpcije AO10 na makroporoznom sorbentu SGE-10/12-deta i odredio najsporiji stupanj koji određuje ukupnu brzinu procesa sorpcije, izračunati koeficijenti sorpcije su analizirani korišćenjem kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (reakcioni modeli), kao i modela unutarčestične difuzije (difuzioni model). Kinetički reakcioni modeli su dati jednačinama 2.3. i 2.5. u poglavlju 2.10.3., a dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.2.4.

Tabela 4.2.4. Kinetički parametri za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta

$C_0(\text{AO10})$ mg dm ⁻³	Q_{eq}^{exp} mg g ⁻¹	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red		
		Q_{eq} mg g ⁻¹	$k_1 \cdot 10^2$ min ⁻¹	R^2	Q_{eq} mg g ⁻¹	$k_2 \cdot 10^4$ g mg ⁻¹ min ⁻¹	R^2
20	39,5	32,7	1,16	0,9351	40,4	5,55	0,9992
30	57,5	44,7	1,30	0,9204	58,6	4,89	0,9995
40	74,4	76,3	1,43	0,9796	77,3	2,45	0,9989
50	93,7	79,9	0,62	0,9014	99,5	1,12	0,9985
60	113,3	93,5	8,68	0,9829	117,6	1,57	0,9997
70	116,5	122,1	7,97	0,9845	128,0	0,58	0,9973

Ilustracije radi, na slici 4.2.3. je grafički prikazana kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta.



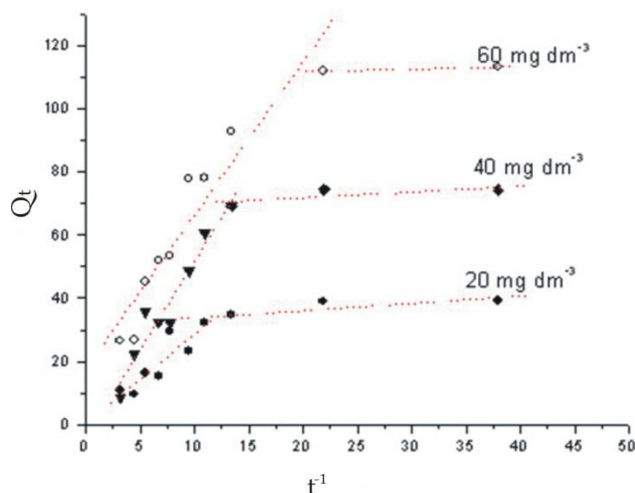
Slika 4.2.3. Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta

Vrijednosti konstante za pseudo-prvi red su izračunate iz grafika zavisnosti $\log(Q_{eq}-Q_t)$ od t za svaku početnu koncentracije boje, dok su za pseudo-drugi red ovi parametri izračunati iz t/Q_t u zavisnosti od t . Vrijednosti za Q_{eq} , k_1 , k_2 i h , kao i odgovarajući korelacioni koeficijenti, R^2 , za svaku početnu koncentraciju boje AO10 su dati u tabeli 4.2.4.

Korelacioni koeficijenti, R^2 , za kinetički model pseudo-drugog reda su veći od odgovarajućih koeficijenata za kinetiku pseudo-prvog reda, što ukazuje da je kinetički model pseudo-drugog reda adekvatan u ovom slučaju.

Pored toga, eksperimentalno dobijeni kapaciteti sorpcije (Q_{eq}^{exp}) se odlično slažu sa vrijednostima izračunatim za model pseudo-drugog reda (Q_{eq}), posebno za niže početne koncentracije boje. Vrijednosti koeficijenata korelacije za pseudo-drugi red su veće od 0,997 za sve eksperimentalne podatke, što nesumnjivo potvrđuje da se sorpcija boje AO10 na SGE-10/12-deta može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda.

Model unutarčestične difuzije prikazuje se grafikom zavisnosti Q_t od $t^{1/2}$, a za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta taj odnos je dat je na slici 4.2.4. Zbog bolje preglednosti, prikazane su samo linije za početne koncentracije 20, 40, i 60 mg/dm³.



Slika 4.2.4. Zavisnost Q_t od $t^{1/2}$ za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta za navedene početne koncentracije rastvora boje

Grafički prikaz zavisnosti Q_t od $t^{1/2}$ predstavlja liniju koja prolazi kroz koordinacioni početak (osim za početnu koncentraciju 60 mg dm^{-3}), što podrazumijeva da je unutarčestična difuzija primarni ograničavajući stepen sorpcije.

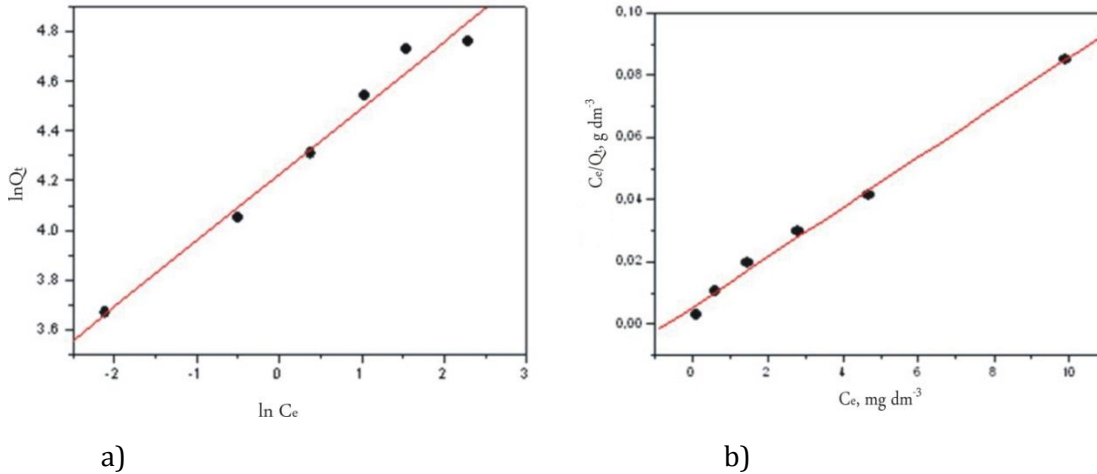
Postoje mišljenja u literaturi da višelinearna zavisnost Q_t od $t^{1/2}$ predstavlja različite faze unutarčestične difuzije u makro, mezo i mikroporama poroznog polimernog sorbenta [182], a takav trend se uočava na slici 4.2.4. za sve ispitivane koncentracije boje.

4.2.1.4. Adsorpcione izoterme AO10 na PGME-deta

Da bi se odredilo koji je model najprikladniji za opisivanje dobijenih rezultata, ravnotežni podaci za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta su uvršteni u Langmirovu i Frojndlihovu jednačinu (poglavlje 2.10.5., jednačine 2.11 i 2.14.). Dobijene konstante i koeficijenti dati su u tabeli 4.2.5., a rezultati prikazani na slici 4.2.5.

Tabela 4.2.5. Konstante i korelacioni koeficijenti za adsorpcione izoterme

Frojdlihova izoterma			Langmirova izoterma			
n	K_F $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	R^2	Q_{max} mg g^{-1}	K_L $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	r_L	R^2
3,75	68,41	0,9897	123,9	1,528	0,01	0,9972

**Slika 4.2.5.** Frojndlihova (a) i Langmirova (b) izoterma za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta

Prema prikazanim rezultatima, oba modela se mogu primjeniti na eksperimentalne podatke, ali je koeficijent korelacije u Langmirovom modelu bliži jedinici i samim tim Langmirov model je nešto prikladniji. U isto vrijeme, vrijednosti koeficijenata dobijenih iz obe izoterme, tj. $1/n = 0,267$ i $r_L = 0,01$, leže unutar povoljnih granica. Činjenica da Langmirova izoterma bolje odgovara eksperimentalnim podacima sorpcije AO10, ukazuje da je distribucija aktivnih centara na SGE-10/12-deta homogena.

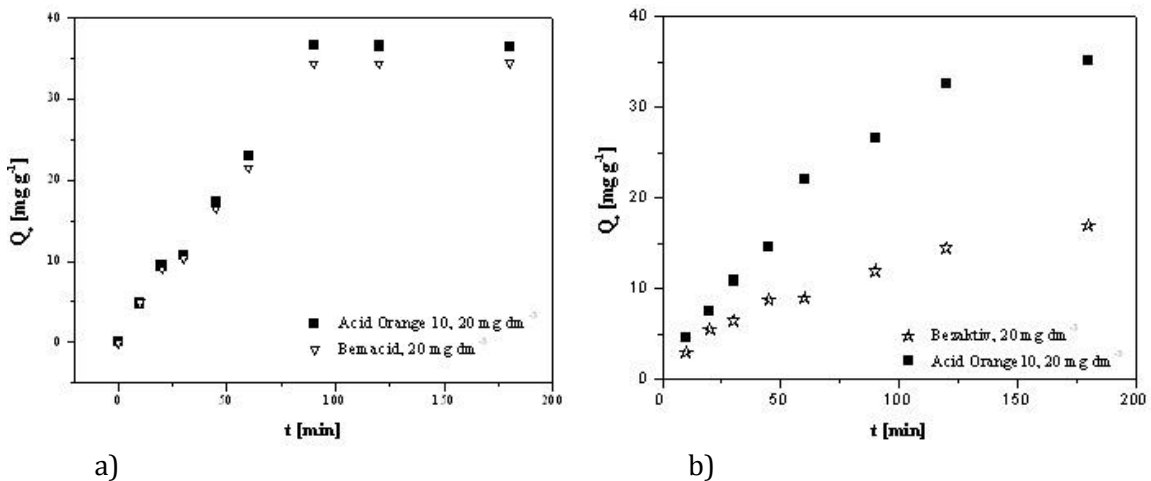
4.2.2. Kompetitivna sorpcija

Da bi se ispitala selektivnost makroporoznog sorbenta SGE-10/12-deta, izvedeni su kompeticioni eksperimenti sorpcije iz dvije binarne smješe: smješa Acid Orange 10 sa kiselom bojom Bemacid Gelb i smješa Acid Orange 10 sa

reaktivnom bojom Bezaktiv Rot. Eksperimenti su trajali 180 minuta, a izvedeni su na temperaturi od 298 K. Zapremine miješanih rastvora su bile 50,0 cm³, koncentracije pojedinačnih ispitivanih boja su iznosile 50 mg dm³. U određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti i određivana im je koncentracija. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.2.6., a poređenje izračunatih kapaciteta sorpcije na slici 4.2.6.a. i 4.2.6.b., redom.

Tabela 4.2.6. Rezultati sorpcije boja u kompetitivnim uslovima

<i>t</i> min	Kompeticija AO10 i Bemacid Gelb		Kompeticija AO10 i Bezaktiv Rot	
	<i>C_t</i> (AO10) mg dm ⁻³	<i>C_t</i> (Bemacid Gelb) mg dm ⁻³	<i>C_t</i> (AO10) mg dm ⁻³	<i>C_t</i> (Bezaktiv Rot) mg dm ⁻³
10	47,88	46,54	47,52	47,34
20	45,57	44,45	46,86	46,05
30	44,90	43,82	44,30	45,55
45	42,03	40,73	42,39	44,39
60	39,26	38,21	42,75	44,33
90	32,38	31,79	36,37	42,81
120	32,46	31,79	33,33	41,53
180	32,08	31,78	32,00	40,28



Slika 4.2.6. Kompetitivna sorpcija boje iz binarnih smješa: a) AO10 i Bemacid Gelb i b) AO10 i Bezaktiv Rot na SGE-10/12-deta

Očigledno je da su u slučaju kompetitivne sorpcije iz binarne smješe AO10 i Bemacid Gelb, dobijeni slični profili sorpcije, sa maksimalnim sorpcionim kapacitetima od oko 35 mg g⁻¹ i $t_{1/2}$ od 45 min za obe boje. S druge strane, pokazalo se da SGE-10/12-deta selektivno izdvaja AO10 iz binarne smješe sa Bezaktiv Rot.

Naime, maksimalni kapacitet sorpcije reaktivne boje AO10 na PGME-deta iznosi 35 mg g⁻¹, i dva puta veći od vrijednosti za Bezaktiv Rot iako su $t_{1/2}$ vrijednosti za obe boje oko 50 min.

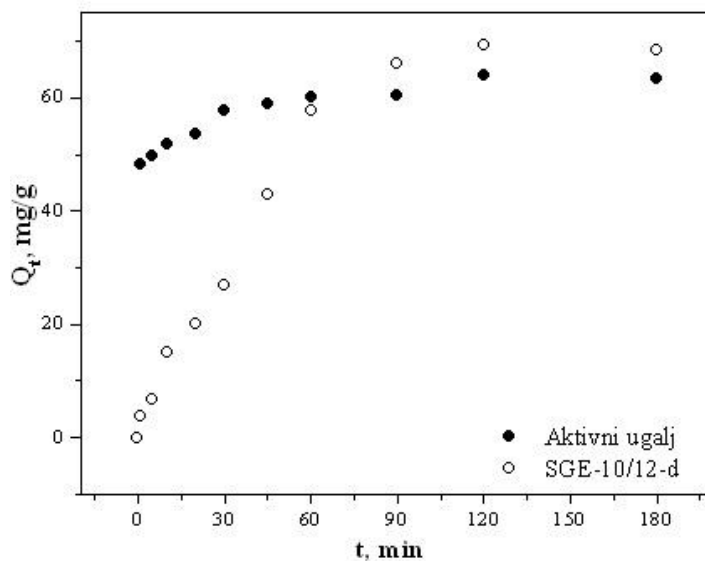
4.2.3. Poređenje efikasnosti SGE-10/12-deta i komercijalnog aktivnog uglja

Da bi se što preciznije ustanovio kvalitet ispitivanog uzorka SGE-10/12-deta kao sorbenta, neophodno ga je uporediti sa nekim komercijalnim sorbentom, pri istim eksperimentalnim uslovima. Zahvaljujući strukturnim karakteristikama i poroznoj teksturi, aktivni ugalj ima jako razvijenu površinu koja je dostupna za sorpciju. S obzirom da i Američka agencija za zaštitu životne sredine predlaže aktivni ugalj kao najefikasniji sorbent za prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije [183], za poređenje efikasnosti SGE-10/12-deta izabran je upravo aktivni ugalj.

U svim eksperimentima je korišćen vodeni rastvor boje AO10 početne koncentracije 50,0 mg dm⁻³, masa SGE-10/12-deta je iznosila 25 mg, a vrijeme sorpcije 180 min. U određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti i određivana je koncentracija boje (tabela 4.2.7.). Iz dobijenih rezultata su izračunati kapaciteti sorpcije za oba ispitivana sorbenta (jednačina 3.1.), a njihovo poređenje je dato na slici 4.2.7.

Tabela 4.2.7. Rezultati sorpcije AO10 na aktivnom uglju i SGE-10/12-deta

t min	C_t (aktivni ugalj) mg dm ⁻³	C_t (SGE-10/12-deta) mg dm ⁻³
1	25,81	48,06
5	25,09	46,62
10	24,10	42,52
20	23,18	40,22
30	21,19	36,50
45	20,51	28,50
60	19,94	21,13
90	19,74	17,03
120	18,10	15,37
180	18,30	15,87



Slika 4.2.7. Zavisnost kapaciteta sorpcije SGE-10/12-deta i aktivnog uglja za A010 od vremena kontakta

Dobijeni podaci pokazuju da ravnotežna količina sorbovane boje A010 iznosi 68 mg g^{-1} na kopolimeru SGE-10/12-deta, a na komercijalnom aktivnom uglju iznosi 63 mg g^{-1} , što znači da je efikasnost kopolimera, kao sorbenta, nešto veća od komercijalnog aktivnog uglja.

4.2.4. Sorpcija RB5 na PGME-deta

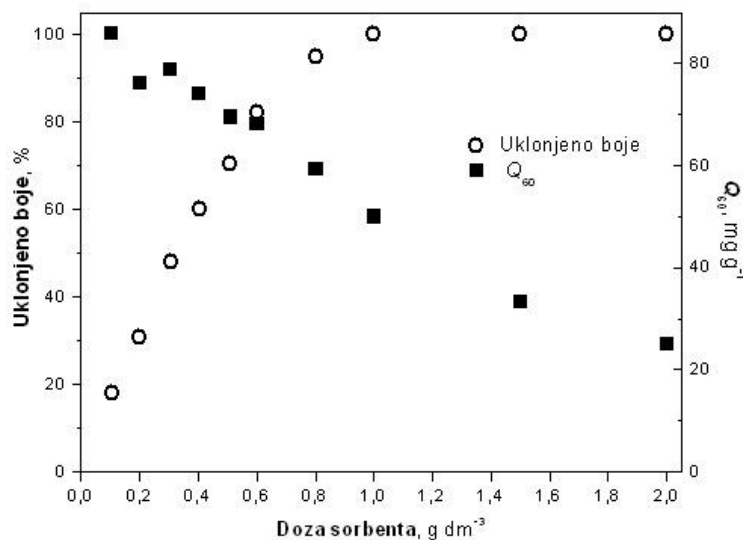
4.2.4.1. Uticaj mase sorbenta i pH rastvora na sorpciju RB5 na PGME-deta

U cilju određivanja optimalne količine SGE-10/12-deta koja je potrebna za adsorpciju RB5, ispitivan je uticaj mase sorbenta i kapaciteta sorpcije poslije 60 min (Q_{60}) na stepen uklanjanja boje. Eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi i nepodešenom pH. Početna koncentracija rastvora boje RB5 je bila 50 mg dm^{-3} , a doze sorbenta su varirale u intervalu od 0,1 do 2 g dm^{-3} . Nakon sorpcije, izmjerene su koncentracije rastvora RB5 (tabela 4.2.8.), zatim izračunati kapaciteti sorpcije (jednačina 3.1.) i procenti uklonjene boje (jednačina 3.1.), a rezultati prikazani na slici 4.2.8.

Tabela 4.2.8. Rezultati sorpcije RB5 u zavisnosti od mase SGE-10/12-deta

$m(\text{PGME-deta})$ mg	$C_t(\text{RB5})$ mg dm^{-3}	Procenat uklonjene RB5 %
5	41,04	25,0
10	34,75	32,9
15	26,93	49,6
20	20,19	59,2
25	14,50	68,1
30	9,12	69,5
40	2,46	74,1
50	0	78,7
75	0	76,1
100	0	85,9

Efikasnost uklanjanja boje RB5 zavisi od mase sorbensa SGE-10/12-deta, što se i vidi na slici 4.2.8. Stepenn uklanjanja boje (izražen u %) naglo raste sa povećanjem mase sorbensa, naročito u intervalu od 0,1 do 1,0 g dm^{-3} i pri većim masama sorbenta dostiže plato od 100 % uklonjene boje. Nasuprot tome, kao što je i očekivano zbog variranja gradijenta koncentracije, kapacitet sorpcije se povećava sa smanjenjem mase SGE-10/12-deta.



Slika 4.2.8. Uticaj doze sorbenta na sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta
($\text{pH}=5,5$, $C_0=50 \text{ mg/dm}^3$, $T=298 \text{ K}$, $t=60 \text{ min}$;
% uklonjanja boje - bijeli krugovi ; Q_{60} - crni kvadrati)

Maksimalni kapacitet sorpcije od 86 mg g¹ je dobijen za dozu sorbenta od 0,1 g dm⁻³. Povećanje stepena uklanjanja boje sa povećanjem mase sorbenta može biti pripisano povećanju ukupne specifične površine i dostupnosti više aktivnih mesta na sorbensu sa povećanjem količine sorbenta, što dovodi do veće interakcije između čestica SGE-10/12-deta i molekula RB5 [184].

Za dalje eksperimente izabrana je masa SGE-10/12-deta od 25,0 mg, tj. doza od 0,5 g dm⁻³, zbog poređenja sa prethodnim rezultatima i smanjenja troškova potencijalne praktične primjene ovog makroporoznog polimernog sorbenta [67].

Početna pH vrijednost u sistemu sorbat/sorbent je kritičan parametar, jer hemijski procesi u vodenom rastvoru i aktivna mjesta za vezivanje na površini sorbenta veoma zavise od pH vrijednosti smješe. Sorpcija jona boje na površini sorbenta prije svega zavisi od površinskog naboja sorbenta, na koji je opet utiče pH rastvora sa kojim je u kontaktu. Veličina molekula boje i njena sposobnost da formira negativno naelektrisane čestice, imaju uticaj na njihovu sorpciju iz vodenih rastvora na sorbent [185].

Efekat pH rastvora na uklanjanje boje može se objasniti pomoću pH_{PZC} kopolimera [186]. Po definiciji, pH_{PZC} je vrijednost pH pri kojoj je ukupni naboj na površini sorbenta jednak nuli i to je pogodan pokazatelj bilo pozitivnog ili negativnog naelektrisanja na površini sorbenta u funkciji pH. Kada je pH vrijednost sistema SGE-10/12-deta i RB5 niža od pH_{PZC}, to znači da je površina sorbenta pozitivno naelektrisana. Ako je pH iste smješe veća od pH_{PZC} vrijednosti, naboj površine je negativan. Sintetička tekstilna boja RB5 je reaktivna boja sa kompleksnom molekulom (poglavlje 3.1.2., tabela 3.2.) koju sačinjavaju dva benzenova i jedan naftalenski prsten, između kojih su ugrađene dvije azo hromoforske grupe (odgovorne za obojenost) i auksohromne i antiauksohromne grupe (sulfo, amino, hidroksil, metil, itd.), koje doprinose intenzitetu boje [187]. Dvije sulfonatne grupe i još dvije sulfatoetilsulfonske grupe su negativno nabijene čak u i vrlo kiselim rastvorima, kao rezultat njihovog pK_a < 0 [188].

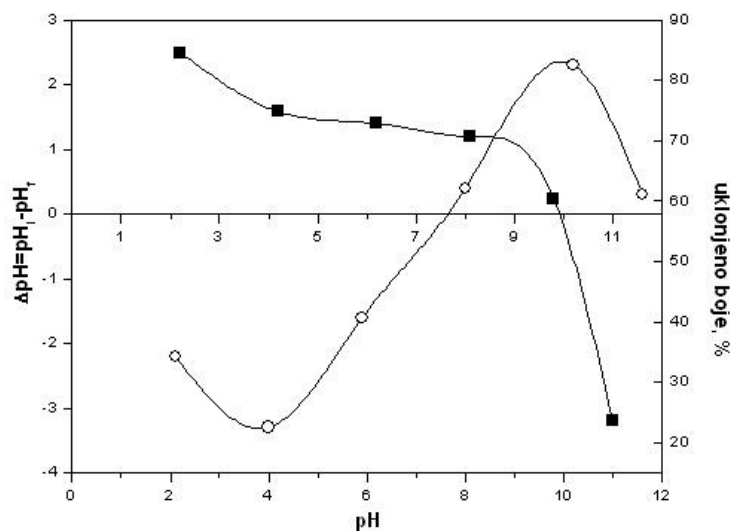
Vrijednosti pH rastvora RB5, u eksperimentima ispitivanja uticaja promjene pH na efikasnost sorpcije boje, su varirale u opsegu od 2 do 11, dok su svi drugi parametri ostali konstantni. Masa SGE-10/12-deta je iznosila 25,0 mg, a početna

koncentracija rastvora RB5 je bila $50,0 \text{ cm}^3$. Eksperimenti sorpcije su izvedeni na temperaturi 298 K i trajali su 180 minuta. Nakon sorpcije, izmjerene su koncentracije rastvora RB5 (tabela 4.2.9.) i izračunati procenti uklanjanja boje (jednačina 3.2.)

Tabela 4.2.9. Rezultati sorpcije RB5 u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora boje

pH prije	pH poslije	$C_t(\text{RB5})$ mg dm^{-3}
2,1	4,3	9,37
4,0	7,3	14,09
5,9	7,5	15,01
8,0	7,6	16,19
10,2	7,9	21,03
11,6	11,3	38,71

Uticaj pH na sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta prikazan je na slici 4.2.9., kao i pH_{PZC} na SGE-10/12-deta, određen pH drift metodom (poglavlje 3.2.3.), a iznosi približno 7,7.



Slika 4.2.9. Uticaj pH na sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta i pH_{PZC} SGE-10/12-deta ($c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$),
% uklonjene boje – crni kvadrati; ΔpH – bijeli krugovi

Uočljivo je da je procenat uklanjanja boje $\geq 70\%$ u kiselom pH području, što je posljedica privlačnosti između čestica SGE-10/12-deta i protonovanih amino grupa na površini, i negativno naelektrisanih jona boje RB5. Dokle god je pH vrijednost rastvora RB5 manja od pH_{PZC} , površina SGE-10/12-deta će generalno imati pozitivan naboj. Međutim, visok procenat uklanjanja boje pri $pH < pH_{PZC}$ ukazuje da je mehanizam elektrostatičkog privlačenja značajan, ali ne i jedini faktor pri sorpciji RB5 na SGE-10/12-deta.

Poznato je da u jako kiselim rastvorima postoji velika elektrostatička privlačnost između pozitivno naelektrisane površine sorbenta i anjonske boje [189]. Nasuprot tome, negativno naelektrisana površina sorbenta ne promovira sorpciju anjona boje, zbog elektrostatičkog odbijanja. U veoma kiselom rastvoru ($pH = 2$), koncentracija protonovanih (pozitivno naelektrisanih) SGE-10/12-deta je visoka i odvija se interakcija sa četiri negativno naelektrisane sulfonske grupe RB5 (85% boje je uklonjeno iz rastvora). Na pH vrijednostima oko 11, negativno naelektrisani hidroksilni joni se takmiče za aktivna mjesta sa jonima boje, što inhibira sorpciju RB5 na površini SGE-10/12-deta i stepen uklanjanja boje značajno opada (na 24%). Postepeni pad stepena uklanjanja boje (od 75 na 71%), u opsegu $pH = 4 - 8$, može biti povezan sa činjenicom da uticaj gore pomenutog mehanizma sorpcije ne dolazi do izražaja pri promjeni pH u ovom području [190]. pK_a vrijednost amino grupa obično se nalazi u granicama 8 - 11 [191], implicirajući da su amino grupe potpuno protonovane na pH vrijednosti < 5 i da stepen protonacije polako opada sa porastom pH. Vrlo je vjerovatno da se pretežno stvaraju vodonične veze između molekula boje i neutralnih amino grupa na pH vrijednostima iznad 8 [69, 191].

S obzirom da su otpadne vode industrijskih postrojenja karakteristične po kolebanju pH vrijednosti, podešavanje pH radnog rastvora prilikom njihovog prečišćavanja bi značilo dodatni zahvat koji bi povećao troškove postupka i izazvao ekološki problem. Prema tome, dalja istraživanja sorpcije RB5 na PGME-deta su izvedena na nepodešenoj pH vrijednosti od 5,5, što je manje efikasno, ali zadovoljavajuće. Uobičajene pH vrijednosti u površinskim vodnim sistema su u rasponu između 6,5 i 8,5, a za sisteme podzemnih voda između 6 i 8,5 [192], pa su

ovi uslovi sasvim blizu optimalnih za preradu otpadnih voda, jer je pH vrijednost rastvora nakon sorpcije blizu neutralnog područja.

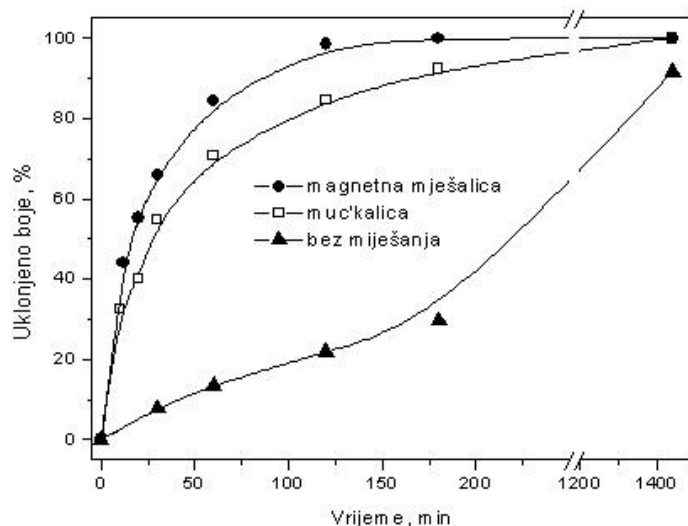
4.2.4.2. Uticaj režima miješanja

Brzina miješanja je ključni parameter za fenomen sorpcije, jer utiče na distribuciju sorbenta u zapremini rastvora. Uticaj režima miješanja na efikasnost uklanjanja sorbata je proučavana pomoću eksperimenata u statičkom sistemu (bez miješanja), u mućkalici i pomoću magnetne mešalice. Početna koncentracija rastvora RB5 je bila 50,0 cm³, a masa SGE-10/12-deta je iznosila 25,0 mg. Eksperimenti sorpcije su izvedeni na temperaturi 298 K i trajali su 24 časa. Nakon sorpcije, izmjerene su koncentracije rastvora RB5 (tabela 4.2.10.) i izračunati procenti uklanjanja boje (jednačina 3.2.) koji su prikazani na slici 4.2.10.

Tabela 4.2.10. Rezultati sorpcije RB5 u zavisnosti od režima miješanja

<i>t</i> min	<i>C_t</i> (RB5) mg dm ⁻³		
	mućkalica	miješalica	Bez miješanja
10	33,85	28,33	-
20	33,89	22,52	-
30	22,69	16,97	46,24
60	14,74	7,72	43,38
120	7,64	0,72	39,19
180	3,80	0	35,34
1440	0	0	4,13

Rezultati su pokazali da različiti režimi miješanja značajno utiču na brzinu sorpcije RB5 na SGE-10/12-deta. Ubrzano miješanje, čak i mućkanje, prouzrokuje smanjenje otpornosti graničnog sloja, koji okružuje čestice sorbenta, na prenos mase, što dovodi do veće sorpcije molekula boje. Međutim, poslije 24 časa, boja je bila skoro potpuno uklonjena čak i u statičkom sistemu (slika 4.2.10.). Ovi rezultati sugerišu da je difuzija je najvažniji proces u postupku sorpcije boje.



Slika 4.2.10. Uticaj režima miješanja na sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta ($c_0=50 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=298 \text{ K}$, $\text{pH}=6,1$)

Pošto je dokazano da je miješanje magnetnom miješalicom najefikasnije, dalji eksperimenti su izvedeni u tom režimu.

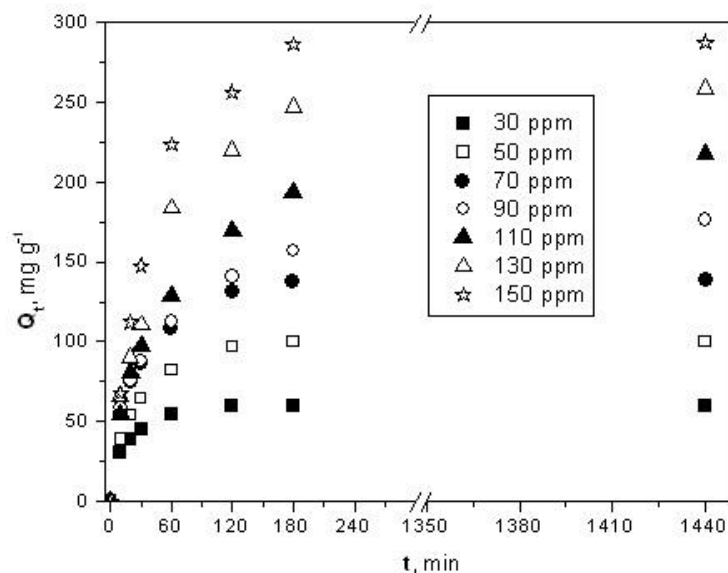
4.2.4.3. Zavisnost sorpcije RB5 na PGME-deta od vremena

Da bi se utvrdila efikasnost sorbenta, važno je znati kojom brzinom se odvija proces sorpcije.

Zavisnost sorpcije boje RB5 na kopolimeru SGE-10/12-deta od vremena ispitivana je pomoću serije rastvora boje različitih koncentracija od 30 do 150 mg dm^{-3} , sa masom sorbenta SGE-10/12-deta od 25,0 mg. Eksperimenti su izvedeni na temperaturi 298 K i trajali su 24 časa. Nakon sorpcije, izmjerene su koncentracije rastvora RB5 (tabela 4.2.11.) i kapaciteti sorpcije (jednačina 3.1.) koji su prikazani na slici 4.2.11.

Tabela 4.2.11. Rezultati zavisnosti sorpcije RB5 od vremena za različite početne koncentracije

$C_0(\text{RB5})$ mg dm^{-3}	30	50	70	90	110	130	150
t min	$C_t(\text{RB5})$ mg dm^{-3}						
10	15,04	30,94	42,31	59,70	81,67	96,67	140,49
20	10,73	23,46	32,44	51,24	68,63	84,70	133,09
30	7,47	17,78	26,62	44,87	60,38	74,44	123,21
60	2,91	8,93	15,43	32,31	44,32	37,65	105,68
120	0,21	1,48	3,92	18,12	24,02	19,61	98,27
180	0	0	0,46	9,74	12,09	5,85	87,41
1440	0	0	0	0	0	0,25	56,54



Slika 4.2.11. Brzina sorpcije RB5 na SGE-10/12-deta u zavisnosti od početnih koncentracija boje ($T=298\text{ K}$, $\text{pH}=6,1$)

Stepen uklanjanja RB5 pomoću SGE-10/12-deta je visok u početku, zatim se proces postepeno usporava. Zavisnost sorpcije boje na SGE-10/12-deta od vremena je kontinuirana kriva koja vodi do zasićenja (nakon 3h), što ukazuje na mogućnost monoslojne prekrivenosti površine sorbenta molekulama RB5 [178].

Sa povećanjem početnih koncentracija rastvora RB5, produžava se vrijeme potrebno da se dostigne zasićenje sorbenta. Za početne koncentracije RB5 od 30 i 50 mg dm^{-3} , sorpciona ravnoteža se postiže nakon 180 min, dok je za više inicijalne

koncentracije (130 i 150 mg dm⁻³) za uspostavljanje ravnoteže potrebno i do 24 časa.

Kao dodatna ilustracija za brzinu sorpcije, u tabeli 4.2.12. su prikazani podaci o efikasnosti uklanjanja RB5 (u masenim %) (prema jednačini 3.2.) za odabrane početne koncentracije rastvora boje.

Tabela 4.2.12. Efikasnost uklanjanja za odabrane početne koncentracije RB5

<i>t</i> min	Efikasnost uklanjanja RB5 pomoću SGE-10/12-deta (%)				
	<i>C</i> ₀ mg dm ⁻³	30	50	70	130
60		90	82	78	66
120		99	97	94	82
180		100	100	99	95

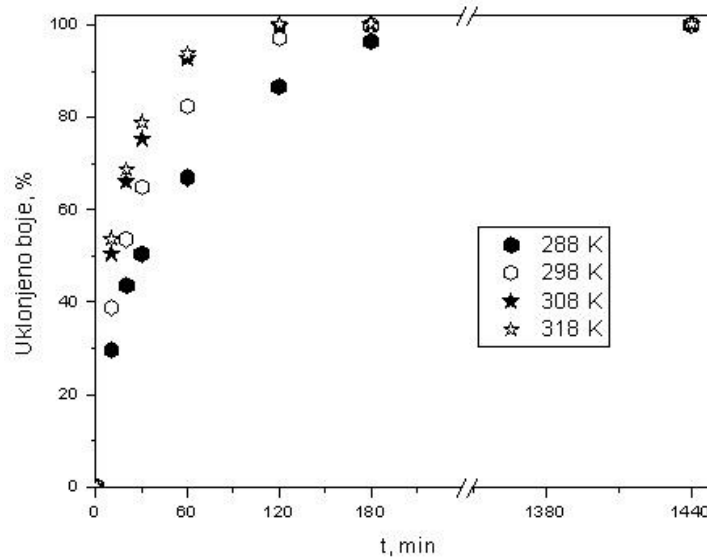
4.2.4.4. Uticaj temperature

Ispitivanje uticaja temperature na efikasnost sorpcije boje RB5 na SGE-10/12-deta je izvedeno u opsegu od 288 do 318 K. Početna koncentracija rastvora RB5 je bila 50,0 cm³, a masa SGE-10/12-deta je iznosila 25,0 mg. Eksperimenti sorpcije su trajali su 24 časa. Nakon sorpcije, izmjerene su koncentracije rastvora RB5 (tabele 4.2.11. i 4.2.13.) i izračunati procenti uklanjanja boje (jednačina 3.2.).

Tabela 4.2.13. Rezultati sorpcije RB5 u zavisnosti od temperature rastvora boje

<i>T</i>	288 K			308 K			318 K		
<i>C</i> ₀ mg dm ⁻³	50	70	90	50	70	90	50	70	90
<i>t</i> min	<i>C</i> _t (RB5) mg dm ⁻³								
10	35,17	53,38	66,20	24,96	39,66	58,59	23,55	36,58	54,14
20	28,20	44,96	57,09	17,09	26,84	44,96	15,98	26,25	42,09
30	24,79	39,44	50,30	12,39	20,47	35,60	10,77	19,83	34,19
60	16,54	26,62	36,67	3,67	8,19	19,23	3,29	8,72	17,73
120	6,67	11,28	18,97	0,17	0	2,69	0	0,72	2,32
180	1,81	2,57	6,33	0	0	0	0	0,17	0,13
1440	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Radi jednostavnosti i preglednosti, na slici 4.2.12. su izdvojeni podaci za sorpciju iz rastvora RB5 početne koncentracije 50 mg dm^{-3} na 4 temperature.



Slika 4.2.12. Brzina sorpcije RB5 na SGE-10/12-deta na različitim temperaturama ($c_0=50 \text{ mg/dm}^3$ pH=6,1; 288 K – crni šestougaonici; 298 K – bijeli šestougaonici; 308 K – crne zvijezde; 318 K – bijele zvijezde)

Očigledno je da poluvrijeme procesa sorpcije (vrijeme potrebno da se ukloni 50% boje iz rastvora) opada sa porastom temperature, što dokazuje da je proces sorpcije koji se odvija endotermne prirode.

U tabeli 4.2.14. su izdvojeni podaci o efikasnosti uklanjanja RB5 (mas. %) za početnu koncentraciju rastvora boje od 90 mg dm^{-3} .

Tabela 4.2.14. Efikasnost uklanjanja RB5 (%) na različitim temperaturama za početnu koncentraciju od 90 mg/dm^3

t min	Efikasnost uklanjanja RB5 pomoću SGE-10/12-deta (%)				
	T	288 K	298 K	308 K	318 K
60		60	60	79	80
90		79	80	97	97
120		93	89	100	100

Zapaža se da na ravnotežni kapacitet sorpcije RB5 na SGE-10/12-deta uopšte ne utiče temperatura u ispitivanom opsegu koncentracija ($50 - 90 \text{ mg/dm}^3$),

jer se razlike nalaze unutar eksperimentalne greške. Međutim, na višim temperaturama ravnotežni kapacitet sorpcije se postiže mnogo brže. Treba napomenuti da se 100%-tno uklanjanje boje, na sve četiri temperature za početne koncentracije boje 50, 70 i 90 mg/dm³, postigne u roku od 24 h.

4.2.4.5. Kinetički modeli sorpcije RB5

Da bi se ispitaio mehanizam sorpcije RB5 na makroporoznom sorbentu SGE-10/12-deta i da bi se odredio najsporiji stupanj koji određuje ukupnu brzinu procesa sorpcije, eksperimentalni podaci su analizirani korišćenjem kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (reakcioni modeli), kao i modela unutarčestične difuzije i Mek Kejevog modela (difuzioni modeli).

Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda prikazani su jednačinama (2.3.) i (2.5.), model unutarčestične difuzije jednačinom (2.6.) i Mek Kejev model jednačinom (2.7), u poglavlju 2.9.

Vrijednosti za Q_{eq} , k_1 i k_2 , h , kao i odgovarajući korelacioni faktori (R^2) za različite početne koncentracije RB5 (u opsegu 30-150 mg dm⁻³) i različite temperature (u opsegu 288-318 K) su prikazani u tabelama 4.2.15. i 4.2.16., redom.

Iz tabele 4.2.15. je vidljivo da se vrijednosti konstanti k_1 i k_2 mijenjaju sa promjenom početne koncentracije boje u rastvoru. Međutim, prema Arenijusovoj jednačini konstanta brzine reakcije se mijenja samo sa promjenom temperature i nikad ne zavisi od koncentracija reaktanata [193]. Vrijednosti R^2 (≥ 0.999) za model reakcije pseudo-drugog reda su veće nego za model reakcije pseudo-prvog reda za sve ispitivane početne koncentracije i temperature i predviđene, tj. izračunate vrijednosti Q_{eq} se slažu sa eksperimentalnim podacima. Iz ovoga se može zaključiti da se kinetika sistema RB5/SGE-10/12-deta precizno može opisati modelom reakcije pseudo-drugog reda na svim vremenskim intervalima, što ukazuje da brzinu sorpcije kontrolišu i kapacitet SGE-10/12-deta i početne koncentracija boje RB5.

Vrijednost konstante k_2 smanjuje sa povećanjem početnih koncentracija RB5 (tabela 4.2.15.) i na višim koncentracijama taj trend postaje očigledan, do

koncentracije od 110 mg dm⁻³. Objašnjenje za ovakvo ponašanje može biti manja konkurencija molekula RB5 za aktivna mjesta na površini sorbenta pri nižim koncentracijama boje.

Tabela 4.2.15. Kinetički parametri za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta

C_i , mg dm ⁻³	30	50	70	90	110	130	150
Q_{eq}^{exp} , mg g ⁻¹	60,03	99,91	138,89	175,51	217,42	258,29	287,84
Model pseudo-prvog reda							
k_1 , min ⁻¹	0,03963	0,02549	0,02593	0,01123	0,01143	0,01663	0,02623
Q_{eq} , mg g ⁻¹	51,41	80,97	124,66	137,27	184,20	237,59	316,542
R^2	0,9938	0,9908	0,9861	0,9731	0,9878	0,9903	0,9466
Model pseudo-drugog reda							
$k_2 \times 10^3$, g mg min ⁻¹	2,395	0,8254	0,5152	0,1898	0,1258	0,1230	0,2500
h , g mg min ⁻¹	8,723	8,397	10,15	6,156	6,247	9,054	21,14
$t_{1/2}$, min	6,9	12,0	13,8	29,3	35,7	29,1	13,8
Q_{eq} , mg g ⁻¹	60,35	100,86	140,37	180,08	222,87	263,92	290,78
R^2	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9990	0,9996	0,9999
Model unutarčestične difuzije							
k_{1id} , mg g ⁻¹ min ^{-1/2}	7,806	11,38	13,56	13,16	15,52	22,01	27,12
C_{1id} , mg g ⁻¹	0	0	0	0	0	0	0
R^2	0,9839	0,9953	0,9779	0,9789	0,9928	0,9918	0,9911
k_{2id} , mg g ⁻¹ min ^{-1/2}	Nije primjenljivo					11,17	11,02
C_{2id} , mg g ⁻¹	-	-	-	-	-	97,29	137,35
R^2	-	-	-	-	-	0,9999	0,9999

Suprotno, smanjenje brzine sorpcije na višim koncentracijama je rezultat povećane konkurencije za aktivna mjesta na površini [190], osim u slučaju stvaranja agregata molekula boje, koji smanjuju efektivnu koncentraciju sorbata u rastvoru. Naime, joni boje teže stvaranju agregata u vodenim rastvorima [194]. Formiranje dimera javlja se čak i pri veoma niskim koncentracijama boje (10⁻⁴ – 10⁻⁶ mol dm⁻³) i prije nego što počne stvaranje većih agregata [195]. Takođe, pokazalo se da, u poređenju sa drugim bojama koje sadrže sulfonske grupe u svojoj strukturi, boji RB5 treba manji broj amino-funkcionalnosti za neutralizaciju sulfonskih grupa, po svoj prilici zbog agregata molekula boje [187].

Na osnovu modela reakcije pseudo-drugog reda, poluvrijeme sorpcije ($t_{1/2}$) je obrnuto proporcionalno proizvodu kapaciteta sorpcije sorbenta (Q_{eq}) i konstante za model pseudo-drugog reda (k_1), tj. početnoj brzini sorpcije [196]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_{eq}} \quad (4.1.)$$

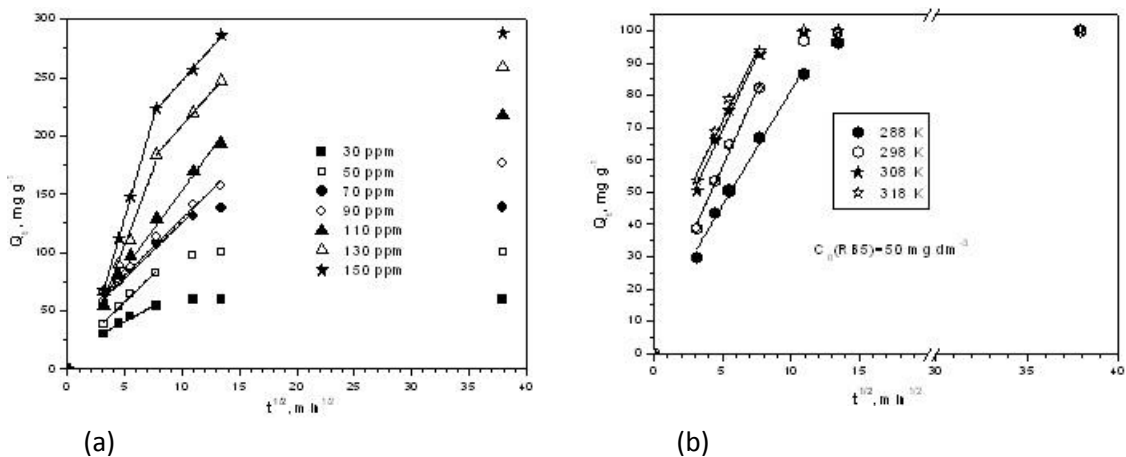
Za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta je utvrđeno da se $t_{1/2}$ postepeno povećava od 7 minuta za početnu koncentraciju od 30 mg dm⁻³ na 35 minuta za 110 mg dm⁻³, a zatim opada na 29 minuta za 130 mg dm⁻³ i 14 min za 150 mg dm⁻³ (tabela 4.2.15.), vjerovatno zbog agregacije molekula RB5 pri većim koncentracijama, kao što je već navedeno.

Tabela 4.2.16. Kinetički parametri za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta na različitim temperaturama

T	288 K			298 K			308 K			318 K		
C_i, mg dm⁻³	50	70	90	50	70	90	50	70	90	50	70	90
Q_{eq}^{exp}, mg g⁻¹	100,00	139,94	179,76	99,91	138,89	176,51	99,97	140,50	179,64	100,25	137,65	177,11
Model pseudo-prvog reda												
k₁ min⁻¹	0,01719	0,01460	0,01359	0,02549	0,02595	0,01123	0,04609	0,03450	0,02817	0,043590	0,03632	0,03468
Q_{eq} mg g⁻¹	88,65	125,94	160,62	80,97	124,66	137,27	92,82	119,50	168,21	82,46	121,01	190,35
R²	0,9906	0,9917	0,9857	0,9908	0,9861	0,9731	0,9952	0,9794	0,9916	0,9824	0,9912	0,9825
Model pseudo-drugog reda												
k₂ × 10³ g mg min⁻¹	0,4051	0,2270	0,1625	0,8254	0,5152	0,1898	1,5564	0,8593	0,3925	1,8039	0,8696	0,4395
h, g mg min⁻¹	4,197	4,653	5,508	8,397	10,15	6,156	15,71	17,19	12,95	18,29	16,70	14,06
t_{1/2}, min	24,3	30,8	33,4	12,0	13,8	29,3	6,4	8,2	14,0	5,5	8,3	12,7
Q_{eq}, mg g⁻¹	101,79	143,16	184,09	100,86	140,37	180,08	100,48	141,42	181,69	100,69	138,56	178,89
R²	0,9998	0,9996	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998
Model unutarčestične difuzije												
k_{id}, mg g⁻¹ min^{-0.5}	7,918	10,60	13,14	11,28	13,56	16,71	13,21	17,13	19,20	13,63	17,46	20,69
C_{id}, mg g⁻¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R²	0,9880	0,9971	0,9730	0,9953	0,9779	0,8931	0,9858	0,9864	0,9684	0,9805	0,9904	0,9518
Mek Kejev model												
S, min⁻¹	0,01719	0,01722	0,01359	0,0282	0,0259	0,0112	0,0418	0,0345	0,0282	0,0436	0,0363	0,0291
R²	0,9906	0,9845	0,9857	0,9947	0,9861	0,9731	0,9864	0,9794	0,9916	0,9824	0,9912	0,9902

Povećanje temperature je, takođe, dovelo do značajnog povećanja početne brzine sorpcije (h) i značajnog smanjenja $t_{1/2}$, najniža vrijednost od 5 min za početnu koncentraciju od 50 mg dm^{-3} je zabilježena na 318 K, što može ukazivati na kinetički kontrolisan proces. Međutim, kapaciteti sorpcije na 180 min su slični na 288 i 318 K za istu koncentraciju, što nagovještava mogući uticaj drugih stupnjeva koji određuju ukupnu brzinu sorpcije (tabela 4.2.16.). Nadalje, vrijedno je pažnje da se pri koncentraciji 90 mg dm^{-3} , $t_{1/2}$ smanjuje sa 33 minuta na 288 K na samo 13 minuta na 318 K.

Na slici 4.2.13. prikazani su grafici zavisnosti Q_t od $t^{1/2}$ za model unutarčestične difuzije primenjen na sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta za sve ispitivane početne koncentracije boje i temperature.

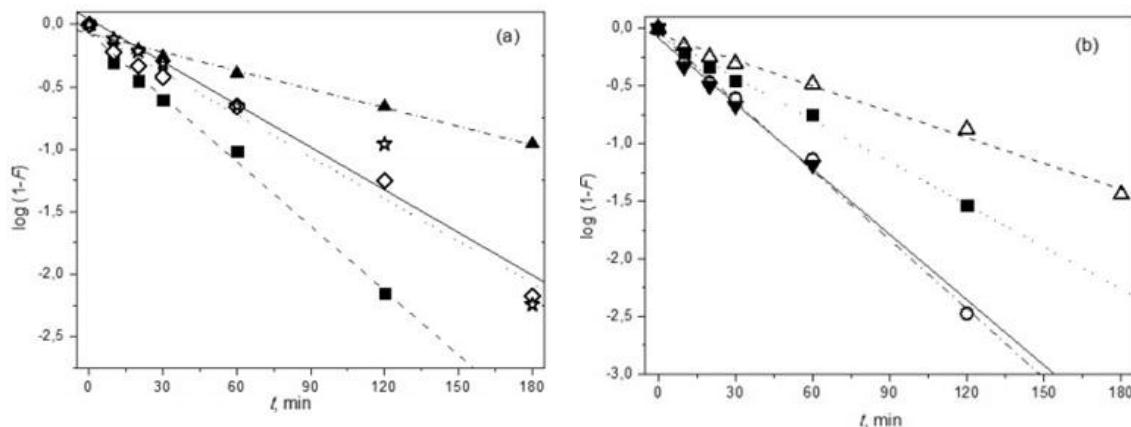


Slika 4.2.13. a) Grafik modela unutarčestične difuzije za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta za različite početne koncentracije rastvora boje (30 mg dm^{-3} – crni kvadrati; 50 mg dm^{-3} – bijeli kvadrati; 70 mg dm^{-3} – crni krugovi; 90 mg dm^{-3} – bijeli krugovi; 110 mg dm^{-3} – crni trouglovi; 130 mg dm^{-3} – bijeli trouglovi; 150 mg dm^{-3} – crne zvijezde) i **b)** temperature za $C_0=50 \text{ mg dm}^{-3}$ (288 K – crni šestougaonici; 298 K – bijeli šestougaonici; 308 K – crne zvijezde; 318 K – bijele zvijezde).

Vrijednosti koeficijenta R^2 za model pseudo-drugog reda su $\geq 0,999$ (tabela 4.2.16.), što ukazuje da je ovaj model pogodan za opis uticaja temperature rastvora na kinetiku procesa. Ova činjenica je dodatna potvrda da je hemisorpcija ograničavajući stupanj za brzinu sorpcije, u okvirima prenosa mase u sorpcionim sistemima [197]. Vrijednosti k_2 se smanjuju sa smanjenjem temperature i proces se

usporava za nižim temperaturama, na šta ukazuje i smanjenje vrijednosti $t_{1/2}$. Ovo ukazuje da sorpcija RB5 na površini SGE-10/12-deta nije jedini kontrolni mehanizam u procesu sorpcije i da povećanje brzine uklanjanja RB5 sa porastom temperature može biti posljedica intenzivnijeg kretanja molekula boje, što zauzvrat može podstaći difuziju RB5 iz mase rastvora do unutrašnje površine sorbenta [198].

Generalno, kada se upotrebljavaju mikro/mezo/makroporozni sorbenti, kontrolni mehanizam brzine sorpcije jako zavisi i od površinske i od difuzije kroz pore [160]. Da bi se utvrdilo da li brzinom sorpcije, u posmatranom sistemu, upravlja difuzija kroz površinski film ili kroz pore, primjenjeni su u model unutarčestične difuzije i Mek Kejev model.



Slika 4.2.14. Mek Kejev grafik za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta na a) odabranim početnim koncentracijama (30 mg/dm^3 – crni kvadrati; 70 mg/dm^3 – bijeli rombovi; 110 mg/dm^3 – crni trouglovi; 150 mg/dm^3 – bijele zvijezde) i b) na različitim temperaturama (288 K – bijeli trouglovi; 298 K – crni kvadrati; 308 K – bijeli krugovi; 318 K – crni trouglovi)

Grafički prikaz zavisnosti Q_t od $t^{1/2}$, na slici 4.2.13., predstavlja liniju koja prolazi kroz koordinacioni početak, što podrazumijeva da je unutarčestična difuzija primarni ograničavajući stepen sorpcije. Višelinearna zavisnost Q_t od $t^{1/2}$, za sorpciju RB5 pri različitim početnim koncentracijama, predstavlja različite faze unutarčestične difuzije u makro, mezo i mikroporama poroznog polimernog sorbenta.

Sa slike 4.2.13. se može zaključiti da RB5 sorpcija teži da prati tri faze. Model unutarčestične difuzije ukazuje na to da difuzija kroz film (faza 1) nije prisutna na grafiku jer se brzo završi, prije nego istekne 10 min (prva određena tačka), a da konačna ravnoteža sorpcije (faza 3) nastupa nakon 120 do 180 min. Linearni dijelovi (a), uključujući i središnji period sorpcije, predstavljaju unutarčestičnu difuziju i vezivanje molekula RB5 na aktivne centre čestica SGE-10/12-deta.

Konstante brzine sorpcije za kinetički model unutarčestične difuzije na različitim početnim koncentracijama se dobijaju iz nagiba i sažeti su u tabeli 4.2.16. U brojnim ranijim istraživanjima je objavljeno da je variranje vrijednosti konstante brzine kod unutarčestične difuzije normalna pojava [199] zbog promjene vučne sile difuzije koja snažno zavisi od dostupnosti aktivnih mjesta na sorbatu po jedinici mase sorbensa [200]. Visoke početne vrijednosti k_i mogu se pripisati velikom broju slobodnih mesta dostupnih u ranoj fazi sorpcije sa obzirom na početnu koncentraciju boja, što dovodi do povećanja koncentracionog gradijenta između sorbata u rastvoru i sorbata na površini sorbensa. Kasnije se taj koncentracioni gradijent smanjuje usljed akumulacije molekula boje na slobodnim mestima, što dovodi do smanjenja brzine sorpcije.

Posljednji dio (nakon 120 minuta, u zavisnosti od početne koncentracije i temperature) predstavlja konačnu ravnotežnu fazu sorpcije, kada se unutarčestična difuzija u mikroporama usporava zbog izuzetno niske koncentracije sorbata u rastvoru [201]. Izračunate vrijednosti R^2 su visoke, pa bi se moglo zaključiti da je unutarčestična difuzija, čini se, najznačajniji proces za kontrolu brzine sorpcije RB5 na SGE-10/12-deta.

Ako se odbaci spoljašnji otpor ka prenosu mase koja okružuje čestice, kao što je predloženo za druge sisteme sorbat/sorbens [157], pojedinačne prave prikazuju difuziju kroz makropore i mezopore za koncentracije 30-110 mg dm⁻³ (10-180 min), a u slučaju dva uočljiva nagiba (130 i 150 mg dm⁻³), prvi može odgovarati difuziji kroz makropore, a drugi difuziji kroz mezopore. Ravnoteža se vjerovatno postiže difuzijom kroz mikropore. Rezultati su pokazali da brzina difuzije opada sa vremenom za dvije navedene više koncentracije, jer se pore raspoložive za difuziju se smanjuju vremenom. Uzrok tome je difundovanje

molekula boje do unutrašnje strukture sorbenta, što najverovatnije uzrokuje blokadu pora [160].

Zavisnost $\log(1 - F)/t$ od t (slika 4.13.) je linearna ($R^2 \geq 0,97$). Vrijednosti S , izračunate su iz nagiba i odsječka, su predstavljene u tabelama 4.2.15. i 4.2.16. Vrijedno je zapaziti da se linearnost održava u cijelom opsegu vremenske ose sa odsječkom u blizini koordinatnog početka za većinu grafika, pa se može zaključiti da brzinom sorpcije RB5 na SGE-10/12-deta uglavnom difuzija kroz pore, sa manjim uticajem difuzije kroz film. Efekti oba procesa se pojačavaju sa povećanjem početne koncentracije i temperature.

4.2.4.6. Adsorpcione izoterme

Ravnotežni sorpcioni podaci su analizirani primenom Frojndlihove i Langmirove jednačine u cilju određivanja modela koji je najprikladniji za opisivanje dobijenih rezultata. Linearni oblici ovih jednačina su dati jednačinama 2.9. i 2.11., redom (poglavlju 2.9.4.).

Kada je količina protonovanih amino grupa dovoljna da se potpuno neutrališe naboj RB5 anjona, uklanjanje boje dostiže maksimum [197]. Prema određenim koeficijentima prikazanim u tabeli 4.2.17., Frojndlihov model u ovom slučaju nije primjenjiv zbog veoma niske vrijednosti R^2 , dok je ova vrijednost za Langmirov model veoma blizu jedinici i stoga primenljiv za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta.

Tabela 4.2.17. Langmirove i Frojndlihove konstante za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta

Modeli	Parametri	Vrijednosti
Langmir	Q_{max} , mg g ⁻¹	353
	K_L , L g ⁻¹	2317
	$R_L \cdot 10^4$	2,88
	R^2	0,999
Frojndlih	N	21,0
	$1/n$	0,048
	K_F , (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ^{1/n}	262,2
	R^2	0,630

Istovremeno, vrijednost parametra $R_L = 2,88 \times 10^{-4}$ znači da se sorpcija RB5 na SGE-10/12-deta odvija u okviru povoljnih granica, na granici nepovratne izoterme. Činjenica da Langmirova izoterma odgovara eksperimentalnim podacima ukazuje da je distribucija aktivnih mjesta na SGE-10/12-deta homogena i da se molekule RB5 sorbuju u obliku monosloja na površini polimernog sorbensa.

4.2.4.7. Poređenje sa drugim sorbentima

U literaturi se mogu naći podaci o uklanjanju boje RB5 na različitim sorbensima, kao što su aktivni ugalj, jeftini sorbenti na bazi biootpada, glineni minerali, industrijski otpad/nusproizvodi, biosorbenti (biljake, hitozan), komercijalne jonoizmenjivačke smole, prirodni ili sintetički polimeri sa ili bez hemijske modifikacije, itd. Neki od njih su navedeni u tabeli 4.2.18.

Tabela 4.2.18. Pregled kapaciteta sorpcije za različite sorbente [67]
(L=Langmir,F=Frojnlih)

Sorbent	pH	T, K	Raspon c_i mg L ⁻¹	c_i mg L ⁻¹	Model izoterme	Kinetički model	Q_{max} mg g ⁻¹
Koštana čađ	5,2	298	50-200	-	L-F	P2.	160
^a F400	5,2	298	50-200	-	L-F	P2.	198
^b BPC	1,0	298	20-500	400	L	P2.	80
Hitozan	4,0	306	45-100	35	L	P2.	34,2
^c CB	6,0	303	0-1000	900	L	P1.	201,90
^c CBS	6,0	303	0-1000	900	L	P1.	168,07
^c PEI-CB	3,0	298	5-100	2000	L	P1.	709,27
^c PEI-CBS	3,0	293	32-225	3000	L	P1.	413,23
Hitozanske amino-smole	3,0	298	0-400	400	L	P2.	625
Hitozan sa kvatern. amonijum hloridnim grupama	3,0	298	0-200	200	L	P2.	774
^d GMA/MBA-TEPA	3,0	298	600	500	L	P2.	484

^aF400–komercijalni aktivni ugljenik i ugalj od bambusa, ^bBPC-ugalj od repine pulpe, ^cCB-hitozanske hidrogel čestice nastale alkalnim geliranjem, ^cCBS-hitozanske hidrogel čestice sintetisane pomoću natrijum dodecyl sulfata, ^cPEI-CB-polietilenimin sa nakalemljenim CB, ^cPEI-CBS-polietilenimin sa nakalemljenim CBS, ^dGMA/MBA-TEPA-glicidilmetakrilat/metilenbisakrilimidna smola modifikovana tetraetilenpentinom

Međutim, različiti eksperimentalni uslovi su razlog zbog kojeg je direktno poređenje literaturnih podataka teško postići. Ipak, neki od rezultata se mogu prodiskutovati.

Raširena je praksa da se maksimalni kapacitet sorpcije, Q_{max} (eksperimentalni ili Langmirov), uzima kao pokazatelj efikasnosti sorbenta. Maksimalni kapaciteti sorpcije RB5 na različitim sorbensima leže u širokom rasponu od 7,93 mg g⁻¹ za krečni pepeo [103] do približno 774 mg g⁻¹ za hitozan sa amino i kvaternarnim amonijum hloridnim grupama [104]. Maksimalni kapacitet sorpcije za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta, izračunat na osnovu Langmirove izoterme i jednačine, iznosi 353 mg g⁻¹ (tabela 4.2.18.).

Maksimalni kapaciteti sorpcije sorbenata hemijske strukture slične PGME-deta su: 34,2 mg g⁻¹ za hitozan [202], 201,90 mg g⁻¹ za hitozan-hidrogel čestice nastale alkalnim želiranjem (CB) [203], 168,07 mg g⁻¹ za hitozan-hidrogel čestice nastale želiranjem sa natrijum dodecilsulfatom (CSB) [203], 625 mg g⁻¹ za hitozan sa amino grupama [104] i 484 mg g⁻¹ za kopolimer glicidilmetakrilata i metilenbisakrilimida funkcionalizovan tetraetilenpentaminom (GMA/MBA-tepa) [78]. Za pomenute materijale Langmirov model najbolje odgovara za ravnotežne podatke, a kinetički podaci su najbolje predstavljeni modelom pseudo-drugog reda sa izuzetkom CB i CSB, za koje je prikladniji model pseudo-prvog reda. Za GMA/MBA-tepa [78], hitozan sa amino grupama [104], CB i CSB [203] se takođe pokazalo da unutarčestična difuzija u tim sorpcionih sistemima može igrati značajnu ulogu.

4.2.3.6. Prividna energija aktivacije procesa sorpcije RB5

Energija aktivacije za sorpcioni sistem RB5/SGE-10/12-deta može da se izračuna iz linearizovanog oblika Arenijusove jednačine:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2.)$$

gdje je: k_2 - konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda (g mmol⁻¹ min⁻¹)

A - nezavisni temperaturni faktor (faktor frekvencije) (g mmol⁻¹ min⁻¹),

E_a - energija aktivacije sorpcije (kJ mol⁻¹),

T - temperatura (K),

R - univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Energije aktivacije sorpcije, E_a , izračunate su iz koeficijenata pravca (nagiba) pravih $\ln k_2 - T^{-1}$ za različite početne koncentracije. Izračunate vrijednosti energija aktivacije se kreću u rasponu od 28,3 do 39,2 kJ mol^{-1} za ispitivane koncentracije RB5 (50-90 mg dm^{-3}). Ove relativno male vrijednosti aktivacione energije (ispod 42 kJ mol^{-1}) potvrđuju činjenicu da je proces uklanjanja RB5 upotrebom amino-funkcionalizovanih makroporoznih kopolimera PGME kontrolisan difuzijom, odnosno, transferom molekula RB5 unutar pora kopolimera [204].

4.3. SORPCIJA TEŠKIH METALA I RADIONUKLIDA IZ VODENIH RASTVORA POMOĆU AMINO-FUNKCIONALIZOVANIH PGME

4.3.1. Sorpcija hroma na PGME-deta

U okviru ovog rada ispitivana je sorpcija jona Cr(VI) iz vodenih rastvora pomoću PGME-deta u šaržnim nekompetitivnim (iz jednokomponentni rastvor hroma) i u kompetitivnim uslovima (iz binarnog rastvora hroma i bakra, i višekomponentnog rastvora – smješi hroma, bakra kobalta i kadmijuma) na sobnoj temperaturi, kako je opisano u poglavlju 3.3.2.

Kinetički podaci su analizirani korišćenjem reakcionih i difuzionog kinetičkog modela modela da bi se odredila jednačina koja najbolje opisuje sorpciju odabranih teških metala na uzorku SGE-10/16-deta.

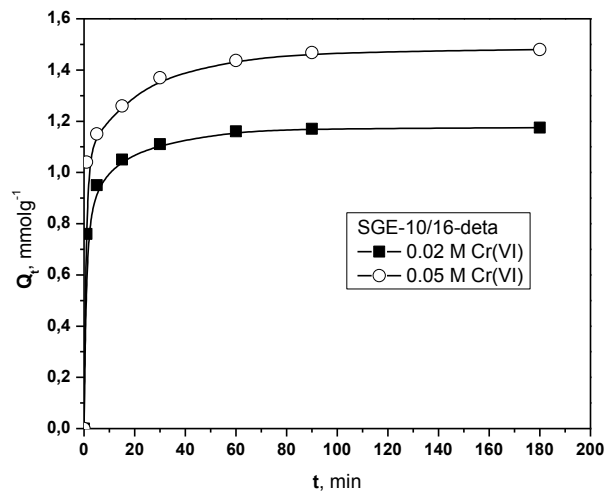
4.3.1.1. Zavisnost sorpcije hroma od vremena u nekompetitivnim uslovima

Zavisnost sorpcije Cr(VI) jona iz kiselih vodenih rastvora početnih koncentracija 0,02 i 0,05 M na sobnoj temperaturi i $\text{pH} = 1,8$ od vremena ispitivana je na uzorku SGE-10/16-deta na način opisan u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.3.2.). U određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti

rastvora, i u njima određena koncentracija Cr(VI) jona pomoću FAAS, a podaci su prikazani u tabeli 4.3.1. Pomoću izmjerenih koncentracija su izračunati kapaciteti sorpcije Cr(VI) jona (jednačina 3.2.) i prikazani u tabeli 4.3.1. Zavisnost kapaciteta sorpcije Cr(VI) jona na SGE-10/16-deta od vremena za obe ispitivane početne koncentracije rastvora je predstavljena na slici 4.3.1.

Tabela 4.3.1. Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja brzine sorpcije Cr(VI) jona na SGE-10/16-deta iz kiselih vodenih rastvora

t min	Početna koncentracija 0,02 M		Početna koncentracija 0,05M	
	C_t mg dm ⁻³	Q_t mmol g ⁻¹	C_t mg dm ⁻³	Q_t mmol g ⁻¹
0	10,00	0,00	26,00	0,00
1	6,00	0,76	20,52	1,04
5	4,99	0,95	19,94	1,15
15	4,47	1,05	19,37	1,26
30	4,16	1,11	18,79	1,37
60	3,89	1,16	18,42	1,44
90	3,84	1,17	18,26	1,47
180	3,84	1,17	18,21	1,48



Slika 4.3.1. Zavisnost sorpcije Cr(VI) jona u nekompetitivnim uslovima na SGE-10/16-deta od vremena ($C_0 = 0,02$ M i $0,05$ M, $pH = 1,8$)

Poluvrijeme sorpcije, $t_{1/2}$ (vrijeme potrebno da se postigne 50% od ukupnog kapaciteta sorpcije), kapaciteti sorpcije poslije 5 min (Q_5) i 30 min (Q_{30}), kao i maksimalni kapacitet sorpcije (Q_{max}), očitani su sa slike 4.3.1. i dati u tabeli 4.3.2.

Kao što se vidi iz prikazanih rezultata, sorpcija Cr (VI) jona na SGE-10/16-deta je veoma brza za obe izabrane početne koncentracije rastvora dihromata, sa $t_{1/2} \leq 1$ min. Ovi rezultati su u skladu sa literaturnim podacima, koji ukazuju da se, kada je početni stepen sorpcije brz, taj proces odvija uglavnom na površini visoko umreženih amino-funkcionalizovanih čestica [205]. Nakon toga se proces sorpcije usporava i postepeno se postiže zasićenje.

Tabela 4.3.2. Poluvrijeme, $t_{1/2}$, i kapaciteti sorpcije metala na SGE-10/16-deta

	<i>pH</i>	$t_{1/2}$ min	Q_5^a mmol g ⁻¹	Q_{30}^a mmol g ^{-1 a}	Q_{max} mmol g ⁻¹
Nekompetitivni uslovi					
Cr(VI) na SGE-10/16-deta u jednokomponentnom rastvoru					
0,05 M	1,8	0,4	1,15 (78%)	1,37 (93%)	1,48
Kompetitivni uslovi					
SGE-10/16-deta sa binarnim rastvorom metala					
Cr(VI)	1,8	11	0,26 (26%)	0,76 (76%)	1,00
Cu(II)	1,8	45	0,072 (13%)	0,22 (40%)	0,55
SGE-10/16-deta sa višekomponentnim rastvorom metala					
Cr(VI)	1,0	1,6	0,27 (63%)	0,22 (63%)	0,43
Cu(II)	1,0	2,5	0,22 (63%)	0,26 (74%)	0,35
Co(II)	1,0	1,2	0,11 (79%)	0,14 (100%)	0,14
Cd(II)	1,0	1,2	0,11 (73%)	0,13 (87%)	0,15

^a Izračunato u odnosu na Q_{max}

Literaturni podaci o uklanjanju Cr(VI) jona sa komercijalnim i sintetičkim polimernim sorbentima su raznovrsni i kreću se u širokom opsegu, ali su dobijeni u različitim eksperimentalnim uslovima. Radi poređenja, potrebno je pomenuti bar neke od tih rezultata. Na primjer, Saha i saradnici su dobili $t_{1/2} \approx 3$ min za sorpciju Cr(VI) na akrilnim smolama sa velikim stepenom umreženja Amberlite KSAD- 7 impregniranim sa Alikvat 336 [206]. Hidrofilni polimer HP 2MG na bazi metakrilata impregniran sa Alikvat 336 sorbuje više od 50% Cr(VI) u prvih 10 minuta [207]. Baran i saradnici su objavili da je sorpcija Cr (VI) optimalna na 30 i 40 min za makroporozne jako kisele poli(stiren-co-divinilbenzen) koji su osnova izmjenjivača jona Purolite CT-275 i Purolite MN-500, i 30 min za Amberlite KSAD-7 [208]. Velike brzine sorpcije šestovalentnog hroma na početku sorpcije, a zatim vrijednosti postepeno dostižu plato u roku od 15 minuta, za makroporozne bazne anjonske izmjenjivačke smole koje sadrže tercijarne amino grupe, Levatit MP 62 i Levatit M 610 [209]. Bairamoglu i saradnici također su primjetili veliku početnu

brzinu sorpcije Cr (VI) na pH 2, a za postizanje ravnoteže je potrebno 120 min, za umreženi poli(glicidimetakrilat-co-metilmetakrilata) modifikovan etilendiaminom [210] i magnetni poli(GMA-co-EGDMA) sa imobilisanim poli(etileniminom) [211].

4.3.1.2. Brzina sorpcije hroma u kompetitivnim uslovima

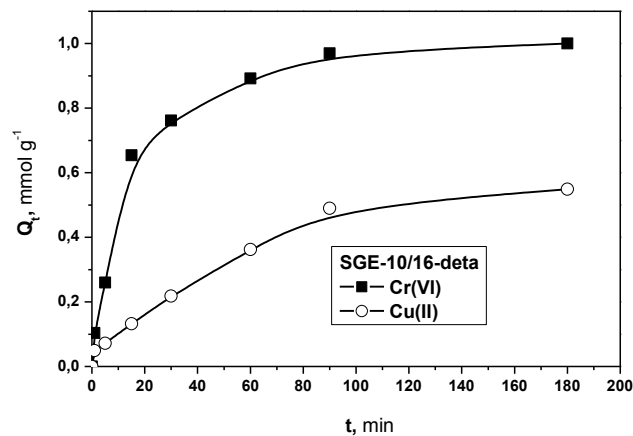
Kapaciteti sorpcije metalnih jona i selektivnost u konkurentnim uslovima, pored miješanja (statički eksperimenti) ili brzine protoka (eksperimenti u koloni), strukturnih svojstava kopolimernih sorbenata (veličina čestica, parametri poroznosti), uslova sorpcije (pH, početna koncentracija metalnih jona), tipa liganda, kinetičke i termodinamičke stabilnosti formiranih metalnih kompleksa sa hemijski vezanim amino ligandima, veoma zavise od prisustva drugih metalnih jona koji se takmiče za aktivne centre u kopolimerima [212]. Zbog toga, gotovo je nemoguće generalizovati redosljed sorpcije metala (selektivnost) ili predodrediti koncentraciju adsorbovanih metalnih jona na osnovu rezultata dobijenih u nekompetitivnim uslovima. Odlučujući ulogu u određivanju da li se kopolimer može koristiti za selektivnu sorpciju ili ne, imaju eksperimenti u kompetitivnim uslovima.

4.3.1.2.1. Sorpcija hroma iz binarnih rastvora

Zavisnost sorpcije Cr(VI) i Cu(II) jona od vremena u kompetitivnim uslovima iz binarnih rastvora metalnih jona početnih koncentracija 0,05 M, na sobnoj temperaturi i pri pH 1,8; ispitivana je na uzorku SGE-10/16-deta od 0,25 g na način opisan u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.3.2.). U određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti rastvora, razblaživani 250x za hrom i 200x za bakar i u njima određena koncentracija Cr(VI) i Cu(II) jona pomoću FAAS (podaci u tabeli 4.3.3). Pomoću izmjerenih koncentracija su izračunati kapaciteti sorpcije sorpcije Cr(VI) i Cu(II) jona (jednačina 3.2.) i prikazani u tabeli 4.3.3. Zavisnost brzine sorpcije Cr(VI) i Cu(II) jona od vremena na SGE-10/16-deta u kompetitivnim uslovima je predstavljena na slici 4.3.2.

Tabela 4.3.3. Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja brzine sorpcije Cr(VI) i Cu(II) jona jona iz binarnog rastvora na SGE-10/16-deta

<i>t</i> min	Cr(VI)		Cu(II)	
	<i>C_t</i>	<i>Q_t</i>	<i>C_t</i>	<i>Q_t</i>
	mg dm ⁻³	mmol g ⁻¹	mg dm ⁻³	mmol g ⁻¹
0	10,80	0,00	14,70	0,00
1	9,69	0,10	14,06	0,05
5	8,02	0,26	13,76	0,07
15	3,82	0,65	12,98	0,13
30	2,67	0,76	11,85	0,22
60	1,27	0,89	9,89	0,37
90	0,45	0,97	8,31	0,49
180	0,12	1,00	7,53	0,55



Slika 4.3.2. Zavisnost sorpcije Cr(VI) i Cu(II) jona od vremena u kompetitivnim uslovima na SGE-10/16-deta (početna koncentracija jona metala 0,05M, pH=1,8)

Poluvrijeme sorpcije, $t_{1/2}$, kapaciteti sorpcije poslije 5 min (Q_5) i 30 min (Q_{30}), kao i maksimalni kapacitet sorpcije (Q_{max}) za Cr(VI) i Cu(II) jone, očitani su sa slike 4.3.2. i dati u tabeli 4.3.2.

Iz prikazanih rezultata je očigledno da Cr(VI) joni brže zauzimaju aktivna mesta na SGE-10/16-deta. Glavni razlog može biti činjenica da je eksperiment izveden na pH=1,8; što pogoduje maksimalnoj sorpciji Cr(VI) jona. Naime, Cr(VI) postoji u anjonskim oblicima ($Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} i $HCr_2O_7^-$) u vodenom rastvoru, a zastupljenost nekog od ovih anjona zavisi od ukupne koncentracije

hroma i pH vrijednosti [210]. Pri niskom pH, protonovane amino grupe vezane za umreženi kopolimer privuku negativno naelektrisane jone hroma, što dovodi do efikasnije sorpcije. Sa druge strane, protonacija amino grupa dovodi do jakog elektrostatičkog odbijanja jona bakra i uzrokuju niže sorpcione kapacitete za Cu(II) pri niskim pH vrijednostima [210, 213], pa je dobijeni rezultat u ovim eksperimentima očekivan.

Kriva sorpcije Cr(VI) sorpcije ima veći nagib u početnoj fazi sorpcije u poređenju sa krivom za Cu(II), naročito u prvih 30 minuta od početka eksperimenta. Važno je naglasiti da je sorpcija Cr(VI) i Cu(II) jona na SGE-10/16-deta bila mnogo sporija iz njihovih binarnih rastvora ($t_{1/2}$ vrijednosti za sorpciju Cr(VI) i Cu(II) iznose 11 i 45 min, redom), nego iz jednodimenzionalnih rastvora ($t_{1/2}$ vrijednosti za sorpciju Cr(VI) i Cu(II) su bile 0,5 i 3 min, redom). Čini se da se Cr(VI) i Cu(II), takmiče za aktivne položaje (ligande) na česticama kopolimera i istovremeno ometaju vezivanje konkurentnog jona, a iz njihovog binarnog rastvora. Iako je sorpcija oba jona metala u kompetitivnim uslovima veoma spora, ukupan procenat liganada koji su vezali jone metala za SGE-10/16-deta iznosi oko 96 % (tabela 4.3.2.).

4.3.1.2.2. Sorpcija hroma iz višekomponentnih rastvora

Kinetika kompetitivne sorpcije Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Co(II) jona na PGME-deta (uzorak SGE-10/16-deta) je ispitivana na pH 4, odnosno, optimalnoj pH vrijednosti za maksimalnu sorpciju ovih metala [62]. Pokazalo se da je PGME-deta selektivan za Cu(II) u odnosu na druge jone metala prisutne u mješovitom rastvoru soli. Naime, maksimalni kapacitet za Cu(II) jone iz mješovitog rastvora Cu(II), Cd(II), Ni(II) i Co(II) jona (na pH 4) na SGE-10/16-deta je 1,15 mmol g⁻¹, tj. 1,7; 4,8 i 5,7 puta veća nego za Cd(II), Co(II) i Ni(II) jone, redom.

S obzirom na to da su nekompetitivni eksperimenti sorpcije na SGE-10/16-deta pokazali brzu kinetiku i veliki kapacitet sorpcije za Cr(VI) jone, Ni(II) jon je zamijenjen sa Cr(VI), a sorpcija jona metala je ispitivana iz višekomponentnog rastvora Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona.

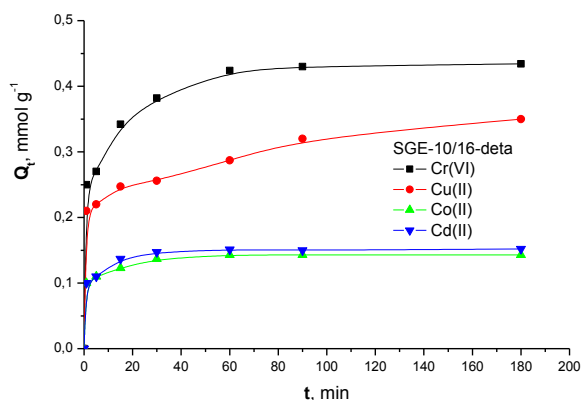
Zavisnost sorpcije Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona od vremena u kompetitivnim uslovima, iz miješanih rastvora metalnih jona početnih koncentracija 0,05 M, na sobnoj temperaturi i pri pH 1, ispitivana je na uzorku SGE-10/16-deta na način opisan u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.3.2.). U određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti rastvora, razblaživani 100x za hrom, 300x za bakar, 400x za kobalt i 300x za kadmijum, i u njima je određena koncentracija Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona pomoću FAAS (podaci u tabeli 4.3.4.). Pomoću izmjerenih koncentracija su izračunati kapaciteti sorpcije metalnih jona (jednačina 3.2.) i prikazani u tabeli 4.3.4. i na slici 4.3.3.

Tabela 4.3.4. Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja brzine sorpcije Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona iz miješanih rastvora na SGE-10/16-deta

<i>t</i> min	Cr(VI)		Cu(II)		Co(II)		Cd(II)	
	<i>C_t</i> mg dm ⁻³	<i>Q_t</i> mmol g ⁻¹	<i>C_t</i> mg dm ⁻³	<i>Q_t</i> mmol g ⁻¹	<i>C_t</i> mg dm ⁻³	<i>Q_t</i> mmol g ⁻¹	<i>C_t</i> mg dm ⁻³	<i>Q_t</i> mmol g ⁻¹
0	10,80	0,00	9,26	0,00	7,42	0,00	19,80	0,00
1	6,52	0,25	5,08	0,21	5,57	0,10	16,27	0,10
5	6,21	0,27	4,88	0,22	5,39	0,11	15,92	0,11
15	5,06	0,34	4,28	0,25	5,20	0,12	14,87	0,14
30	4,40	0,38	4,08	0,26	4,83	0,14	14,51	0,15
60	3,75	0,42	3,49	0,29	4,83	0,14	14,51	0,15
90	3,59	0,43	2,89	0,32	4,83	0,14	14,51	0,15
180	3,59	0,43	2,28	0,35	4,83	0,14	14,51	0,15

Poluvrijeme sorpcije, $t_{1/2}$, kapaciteti sorpcije poslije 5 min (Q_5) i 30 min (Q_{30}), kao i maksimalni kapacitet sorpcije (Q_{max}) za Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jone, očitani su sa slike 4.3.3. i dati u tabeli 4.3.2.

Treba napomenuti da je ovaj eksperiment izveden na pH 1,0, što nije povoljno za sorpciju katjona teških metala, odnosno Cu(II), Co(II) i Cd(II) jona, kao što je već naglašeno. Naprotiv, maksimalni sorpcioni kapaciteti amino-funkcionalizovanih PGME za ove metale zabilježeni su na pH 5,5 [60, 62].



Slika 4.3.3. Zavisnost sorpcije Cr(VI), Cu(II), Co(II) i Cd(II) jona od vremena u kompetitivnim uslovima na SGE-10/16-deta ($C_0 = 0,05M$, $pH=1$)

Mehanizam sorpcije Cr(VI), odnosno hidrohromatnog anjona koji je dominantna jonska vrsta u kiselim rastvorima za PGME-deta je bitno različit od vezivanja dvovalentnih katjona teških metala. Na pH vrijednostima između 1 i 2, amino grupe ($-NH_2$) u kopolimeru PGME-deta se nalaze u svom protonovanom obliku ($-NH_3^+$) [214]. Jako privlačenje između protonovanih amino grupa ($-NH_3^+$) adsorbenta (PGME-deta) i negativno naelektrisanih jona hroma ($HCrO_4^-$) dovodi do uklanjanja hroma iz kiselih vodenih rastvora [65]. Nasuprot tome, u kiselim rastvorima dolazi dešava se odbijanje između protonovanih amino grupa u PGME-deta i katjona Cu(II), Co(II) i Cd(II), pa zbog toga ne dolazi do vezivanja. Naime, sa povećanjem pH, sve više amino grupa postoji u neutralnom obliku i smanjuje se elektrostatičko odbijanje jona bakra, kobalta i kadmijuma [213]. Kao posljedica toga, pri višim pH vrijednostima primjetno je povećanje sorpcije Cu(II), Co(II) i Cd(II) jona.

Za ispitivanje sorpcije Cr(VI) jona na amino-funkcionalizovanim makroporoznom PGME, kao i ispitivanje uticaja prisustva Cr(VI) jona na sorpciju drugih jona metala i radi poređenja rezultata sorpcije Cr(VI) iz jednokomponentnih i binarnih Cr(VI)/Cu(II) rastvora, odabrana je pH vrijednost na kojoj je zabilježen maksimalni kapacitet sorpcije Cr(VI) jona, a to je $pH=1,0$ [61].

Sorpcija jona ispitivanih teških metala i u kompetitivnim uslovima je veoma brza (slika 4.3.), sa $t_{1/2} \leq 2$ minuta za Cr(VI), Co(II) i Cd(II) i 2,5 min za Cu (II). Može se vidjeti da su $t_{1/2}$ vrijednosti i maksimalni kapaciteti sasvim drugačiji u poređenju sa rezultatima dobijenim za mješoviti rastvor Cu (II), Cd (II), Ni (II) i Co (II) jona. U tom slučaju, $t_{1/2}$ vrijednosti za sorpciju Cu(II) i Cd(II) na PGME-deta su bile približno 8 i 3,5 min, dok su $t_{1/2}$ vrijednosti za Ni(II) i Co(II) slične, odnosno oko 5 minuta [62]. Takođe, sorpcija Cu(II) i Cr(VI) je znatno brža iz višekomponentnog rastvora Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II), nego iz binarnog rastvora Cr(VI) i Cu(II) jona. Prisustvo Co(II) i Cd(II) jona, čije su vrednosti kapacitet sorpcije na SGE-10/16-deta znatno manje, poboljšava sorpciju Cr(VI) i Cu(II) jona u poređenju sa sorpcijom iz njihovog binarnog rastvora. Obrnuto, prisustvo Cr(VI) u rastvoru promoviše sorpciju kobalta i kadmijuma koji se ne vežu tako brzo iz mješovitog rastvora Cu(II), Co(II), Cd(II) i Ni(II) jona. Iako su joni metala sorbovani sporije iz mješovitog rastvora Cu(II), Co(II), Cd(II) i Ni(II), ukupna količina vezanih metala bila je dva puta veća ($2,22 \text{ mmol g}^{-1}$) nego iz rastvora Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona ($1,07 \text{ mmol g}^{-1}$). Čini se da u slučaju konkurentne sorpcije, pH i prisustvo drugih metalnih jona imaju izražen uticaj na vrijednosti brzine i kapaciteta sorpcije svih metala.

4.3.2. Kinetički modeli za opisivanje sorpcije hroma

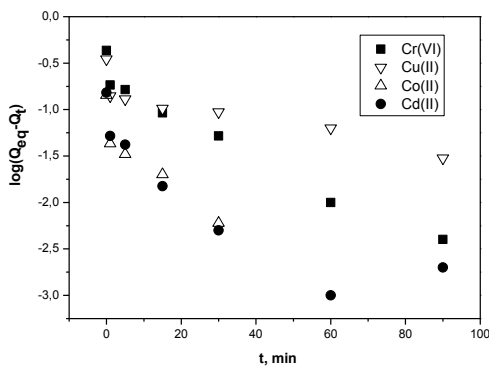
Dva reakciona (model pseudo-prvog i model pseudo-drugog reda) i jedan difuzioni (model unutarčestične difuzije) kinetički model korišteni su za opisivanje mehanizma sorpcije Cr(VI), Cu(II), Co(II) i Cd(II) jona u nekompetitivnim i kompetitivnim uslovima na SGE-10/16-deta. Na osnovu jednačine pseudo-prvog reda (jednačina 2.3., poglavlje 2.10.3.) sa odgovarajućih grafika su određene vrednosti Q_{eq} i k_1 , na osnovu jednačine pseudo-drugog reda (jednačina 2.5., poglavlje 2.10.3.) parametri Q_{eq} i k_2 , a na osnovu modela unutarčestične difuzije (jednačina 2.8., poglavlje 2.10.4.) k_{id} i C_{id} . Ovako dobijene vrijednosti, uz vrijednosti koeficijenta korelacije, R^2 , predstavljene su u tabeli 4.3.5.

Na slici 4.3.4. su prikazani grafici zavisnosti $\log(Q_{eq}-Q_t)$ od t (pseudo-prvi red) i t/Q_t od t (pseudo-drugi red), a na slici 4.3.5. grafik zavisnosti Q_t od $t^{1/2}$

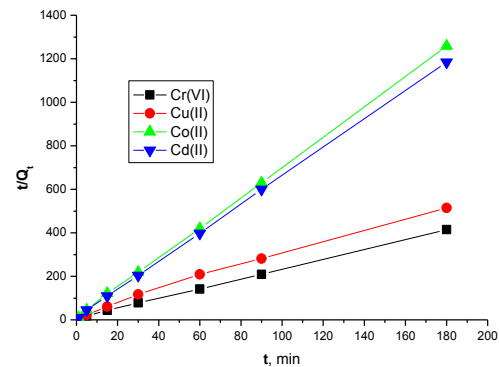
(model unutarčestične difuzije) za kompetitivnu sorpciju Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona na SGE-10/16-deta.

Tabela 4.3.5. Kinetički podaci za sorpciju odabranih metala na SGE-10/16-deta

Q_{eq}^{exp} mmol g ⁻¹	Model pseudo-prvog reda			Model pseudo-drugog reda			Model unutarčestične difuzije			
	k_1 , min ⁻¹	Q_{eq} , mmol g ⁻¹	R^2	k_2 , gmmol min ⁻¹	Q_{eq} , mmol g ⁻¹	R^2	k_{id} , mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}	C_{id} , mmol/g	R^2	
Nekompetitivni uslovi										
Cr(VI) u jednokomponentnom rastvoru										
1,48	0,004	0,57	0,916	0,362	1,49	0,999	1,01	0,056	0,965	
Kompetitivni uslovi										
SGE-10/16-deta sa binarnim rastvorom metala										
Cr(VI)	1,00	0,037	0,84	0,979	8,23x10 ⁴	1,07	0,999	-	-	-
Cu(II)	0,55	0,023	0,57	0,916	0,034	0,68	0,931	-	-	-
SGE-10/16-deta sa višekomponentnim rastvorom metala										
Cr(VI)	0,43	0,048	0,23	0,963	0,761	0,44	0,999	0,027	0,223	0,974
Cu(II)	0,35	0,020	0,18	0,813	0,409	0,35	0,993	0,013	0,194	0,983
Co(II)	0,14	0,085	0,07	0,853	5,25	0,14	0,999	0,008	0,092	0,999
Cd(II)	0,15	0,047	0,05	0,779	4,90	0,15	0,999	0,011	0,088	0,968



a)

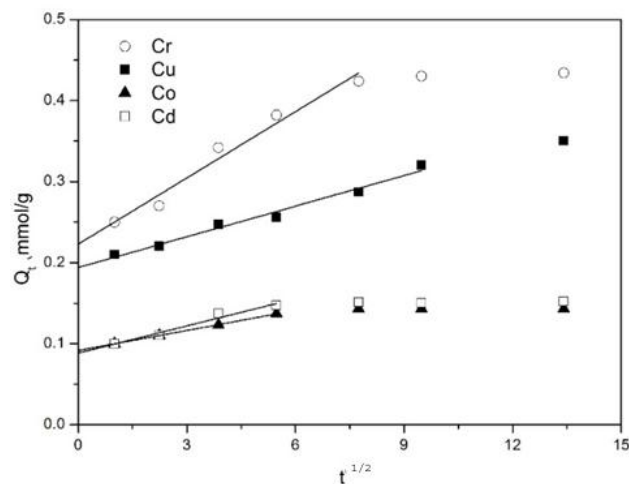


b)

Slika 4.3.4. Model pseudo-prvog (a) i model pseudo-drugog reda (b) za kompetitivnu sorpciju Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona na SGE-10/16-deta

Teoretske vrijednosti ravnotežnih kapaciteta sorpcije, Q_{eq} , izračunate pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda, se značajno razlikuju u odnosu na eksperimentalne vrijednosti i korelacioni koeficijenti su prilično niski. Jedini izuzetak je sorpcija Cu(II) u kompetitivnim uslovima iz binarnog rastvora Cr(VI)/Cu(II) na SGE-10/16-deta, za koji je koeficijent korelacije nešto niži, a Q_{eq}

vrijednost veća od eksperimentalne za pseudo-drugi red. Ovo ukazuje da kinetički model pseudo-prvog reda nije primenljiv za sorpciju ispitivanih metala na uzorku SGE-10/16-deta. S druge strane, teoretske Q_{eq} vrijednosti za sve ispitivane metalne jone pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima za kinetiku pseudo-drugog reda, sa koeficijentima korelacije većim od 0,99 (sa jednim, već pomenutim izuzetkom). Ovo sugeriše da sorpcija teških metala u kompetitivnim uslovima na PGME-deta prati kinetiku pseudo-drugog reda, što znači da brzina sorpcije zavisi i od svojstava metala i kopolimernog sorbenta, uz izražen uticaj porozne strukture sorbenta. Model unutarčestične difuzije se ne može se adekvatno primjeniti na nekompetitivnu sorpciju Cu(II) jona, niti na kompetitivnu sorpciju iz miješanog Cu(II)/Cr(VI) rastvora.



Slika 4.3.5. Grafički prikaz modela unutarčestične difuzije sorpciju za Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona na SGE-10/16-deta

Na grafiku zavisnosti Q_t od $t^{1/2}$ (slika 4.3.5.) zapažaju se dve pravolinijske zavisnosti različitih nagiba što potvrđuje uticaj unutarčestične difuzije kroz mezopore i makropore na proces sorpcije jona Cr(VI), Cu(II), Cd(II) i Co(II) jona u kompetitivnim uslovima. Pozitivna vrijednost odsječka ukazuje na to da difuzija kroz granični sloj ima značajan uticaj na brzinu sorpcije.

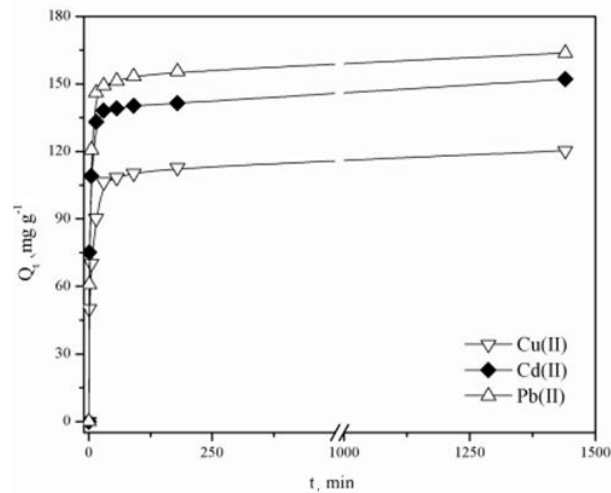
4.3.2. Sorpcija bakra, kadmijuma i olova na PGME-deta

Zavisnost sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta od vremena je ispitivana u šaržnim uslovima na sobnoj temperaturi (298 K), a eksperimenti su trajali 24 časa. Početna koncentracija svih jednokomponentnih rastvora metalnih jona je bila 0,05 M, a pH vrijednosti rastvora je podešavana rastvorom HCl na način opisan u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlje 3.3.2.). U određenim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti rastvora, razblaživani 1000x i u njima je određena koncentracija Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona pomoću ICP-OES (podaci u tabeli 4.3.6.). Pomoću izmjerenih koncentracija su izračunati kapaciteti sorpcije metalnih jona (jednačina 3.2.) i prikazani u tabeli 4.3.6. i na slici 4.3.6.

Tabela 4.3.6. Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja brzine sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta

<i>t</i> min	Cu(II)			Cd(II)			Pb(II)		
	<i>C_t</i> mol dm ⁻³	<i>Q_t</i> mg g ⁻¹	<i>pH</i>	<i>C_t</i> mol dm ⁻³	<i>Q_t</i> mg g ⁻¹	<i>pH</i>	<i>C_t</i> mol dm ⁻³	<i>Q_t</i> mg g ⁻¹	<i>pH</i>
0	0,057	0	4,00	0,053	0	4,00	0,05	0	2,00
1	0,049	50,13	4,14	0,046	0,67	4,46	0,048	0,30	2,7
5	0,046	70,18	4,41	0,043	0,97	4,95	0,045	0,58	3,47
15	0,042	90,23	4,62	0,041	1,18	5,58	0,043	0,69	4,15
30	0,041	100,26	4,70	0,040	1,23	5,95	0,044	0,71	4,75
60	0,041	104,45	4,74	0,040	1,24	5,55	0,044	0,72	5,03
90	0,039	110,29	4,74	0,040	1,26	5,70	0,043	0,74	5,18
180	0,039	115,00	4,68	0,040	1,31	6,05	0,043	0,76	5,31
1440	0,037	120,31	5,16	0,039	1,35	6,25	0,043	0,79	5,20

Zavisnosti sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) na makroporoznom SGE-10/12-deta od vremena imaju oblik glatke i kontinuirane krive, što ukazuje na mogućnost jednoslojnog prekrivanja površine sorbenta jonima teških metala.



Slika 4.3.6. Zavisnost sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta od vremena ($C_0=0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, $T=298 \text{ K}$)

Sorpcija se odvija brzo u početnoj fazi (u prvih 10 minuta), a proces se, zatim, postepeno usporava do 30 minuta, zbog efekta unutarčestične difuzije [215]. Stanje ravnoteže se postiže nakon približno 45 min za Cu(II) i Cd(II), a poslije približno 60 min i za Pb(II) jone. Kapaciteti sorpcije nakon 5, 30 i 180 min (Q_5 , Q_{30} i Q_{180}) i maksimalni kapacitet (Q_{max}) za sorpciju ispitivanih jona metala na SGE-10/12-deta prikazani su u tabeli 4.3.7.

Tabela 4.3.7. Kapaciteti sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta

Metalni joni	Q_5	Q_{30}	Q_{90}	Q_{180}	Q_{max}
	mmol g ⁻¹ (mg g ⁻¹)	mmol g ⁻¹ (mg g ⁻¹)	mmol g ⁻¹ (mg g ⁻¹)	mmol g ⁻¹ (mg g ⁻¹)	mmol g ⁻¹ (mg g ⁻¹)
Cu(II)	1,10 (66)	1,67 (103)	1,43 (109)	1,77 (112)	1,89 (120)
Cd(II)	0,97 (103)	1,23 (137)	1,25 (140)	1,26 (141)	1,35 (152)
Pb(II)	0,58 (108)	0,72 (152)	0,74 (152)	0,75 (154)	0,79 (164)

Poluvrijeme sorpcije, $t_{1/2}$, definisano kao vrijeme potrebno da dostigne 50% od ukupnog kapaciteta sorpcije, bilo je oko 5 min za ispitivane metalne jone. Već poslije 30 min, SGE-10/12-deta je dostigao oko 90 %, a nakon 180 min 95 % od maksimalnog kapaciteta sorpcije.

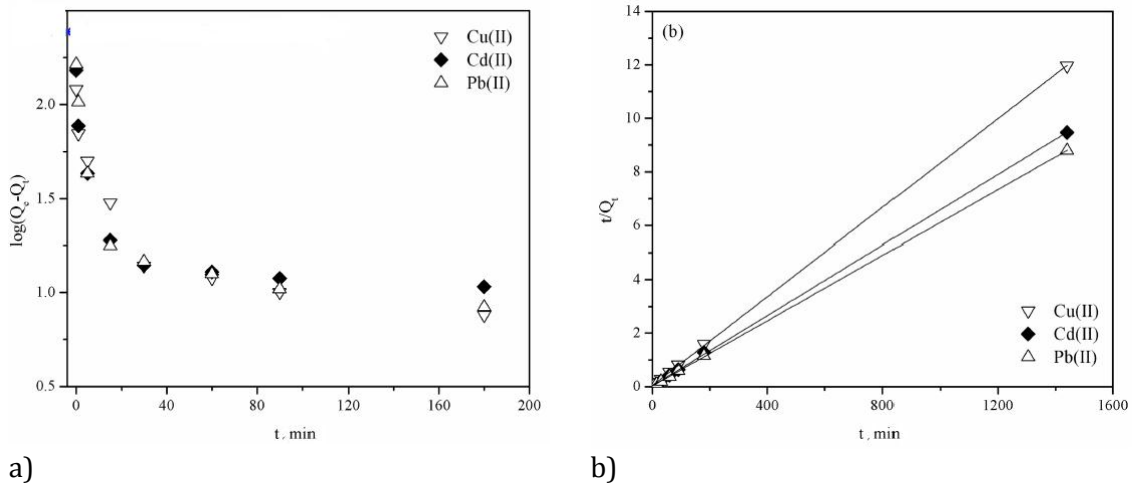
4.3.2.1. Uticaj pH vrijednosti

Polazna pH vrijednost vodenog rastvora je jedan od ključnih parametara u procesu sorpcije metalnih jona. Pošto pH vrijednost ima uticaj na specijaciju metalnih jona i naelektrisanje površine sorbenta u vodenom rastvoru, samim tim utiče i na sam mehanizam sorpcije [216].

Eksperimenti sorpcije Cu(II) i Cd(II) pomoću SGE-10/12-deta su započeti na vrednosti $pH_i = 4$, dok je sorpcija Pb(II) počela na $pH_i = 2$ (tabela 4.3.6.). Vrijednosti pH su praćene sve do uravnoteženja. Zapaženo je da pH raste tokom sorpcije i dostiže ravnotežnu vrijednost za Cu(II) i Cd(II) nakon 20 minuta na pH 4,7 i 6, redom. Za sorpciju Pb(II) jona pH raste mnogo sporije i dostiže vrijednost $pH = 4,7$ poslije 30 min, a stabilizuje se nakon 90 minuta na pH vrijednosti od 5,2. Naime, pri niskoj pH vrijednosti (2-3) amino grupe su protonovane i odbijanje između SGE-10/12-deta i pozitivno naelektrisanih Cu (II), Cd (II) i Pb (II) jona ima za posljedicu nizak kapacitet sorpcije. Sa povećanjem pH vrijednosti, površina SGE-10/12-deta je manje protonovana i pozitivno nabijeni joni metala se mogu približiti protonovanim amino grupama na površini uzorka kopolimera. Prisustvo slobodnog elektronskog para na atomu azota omogućava koordinaciju sa metalnim jonom, dajući odgovarajući kopolimer-metalni kompleks [217].

4.3.2.2. Kinetički modeli za opisivanje sorpcije bakra, kadmijuma i olova

Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutarčestične difuzije su korišćeni da se ispita kontrolni mehanizam sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na uzorku SGE-10/12-deta. Linearni oblici jednačina za reakcije pseudo-prvog i pseudo-drugog reda su dati u poglavlju 2.8.3, jednačinama 2.3. i 2.5, redom. Grafici za modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda sorpcije odabranih metala na uzorku SGE-10/12-deta prikazani su na slikama 4.3.7.a. i 4.3.7.b, redom.



Slika 4.3.7. Kinetika sorpcije pseudo-prvog (a) i pseudo-drugog (b) reda za sorpciju Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta

Vrijednosti za Q_{eq} , k_1 i k_2 su određene sa grafika i date u tabeli 4.3.8.

Tabela 4.3.8. Kinetički podaci za sorpciju Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta ($c_0=0,05M$, $T=289K$, $pH_i=4$ za Cu(II) i Cd(II) jone, $pH_i=4$ za Pb(II) jone, $t=24h$)

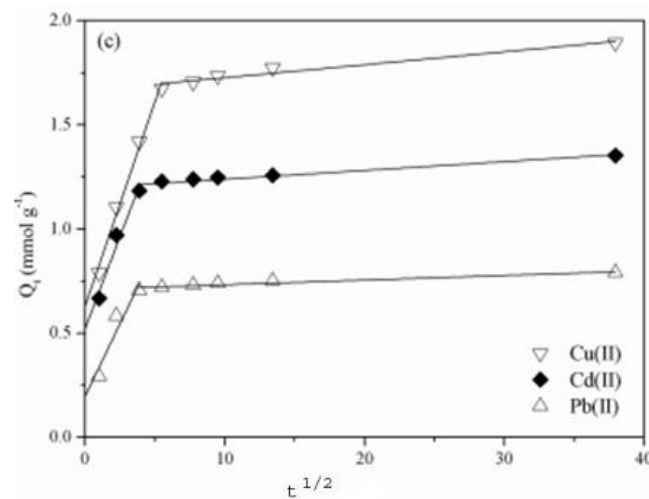
Parametri		Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
$Q_{eq,exp}$	mmol g ⁻¹	1,89	1,35	0,79
	mg g ⁻¹	120	152	164
Model pseudo-prvog reda				
k_1				
min ⁻¹		1,31	10,9	12,9
Q_{eq}				
mmol g ⁻¹		0,74	0,39	0,23
R^2		0,641	0,461	0,511
Model pseudo-drugog reda				
k_2 , gmmol min ⁻¹		0,089	0,148	0,303
Q_{eq} , mmol g ⁻¹		1,90	1,36	0,79
$t_{1/2}$, min		5,99	4,97	4,71
R^2		0,999	0,999	0,999
Model unutarčestične difuzije				
k_{1id} , mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}		0,196	0,177	0,140
C_{1id} , mmol g ⁻¹		0,630	0,521	0,196
R^2		0,990	0,968	0,907
k_{2id} , mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}		6,22	4,24	2,22
C_{2id} , mmol g ⁻¹		1,66	1,20	0,710
R^2		0,948	0,926	0,910

Kao što se može vidjeti, brzina sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta ne prati model pseudo-prvog, već pseudo-drugog reda. Vrijednosti Q_{eq}

predviđene za pseudo-drugi model, za sve ispitivane koncentracije i temperature, se odlično slažu sa eksperimentalnim Q_{eq} vrijednostima i imaju visoke R^2 koeficijente (0,999), što znači da hemisorpcija igra važnu ulogu u sorpciji Cu(II), Cd(II) i Pb(II) na SGE-10/12-deta, kroz deljenje ili razmenu elektrona između sorbenta i sorbata [158]. Isto je primjećeno za sorpciju Pb(II) jona na terpolimerima glicidilmetakrilata, stirena i N,N'-metilenbisakrilamida, funkcionalizovanim sa etilendiaminom, dietilentriaminom i tetraetilenpentaminom, tj. sorpcija Pb(II) je pratila kinetiku pseudo drugog reda [218].

Pošto kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda ne mogu razjasniti uticaj difuzije na sorpciju, za to korišćen je model unutarčestične difuzije. Naime, u slučaju poroznog adsorbenta, spoljni prenos kroz masu i difuzija kroz pore moraju se uzeti u obzir [160].

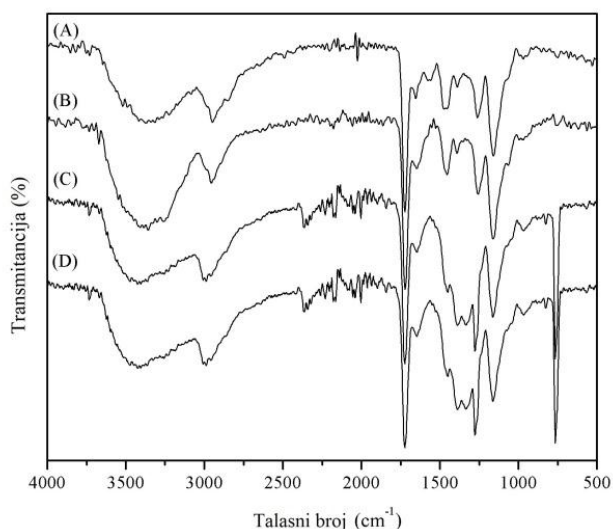
Model unutarčestične difuzije je testiran obradom eksperimentalnih podataka pomoću jednačine 2.8. (poglavlje 2.8.4.). Grafik modela unutarčestične difuzije za sorpciju Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta je prikazan na slici 4.3.8. Vrijednosti za C_{id} i k_{id} su određene iz odsječaka na ordinatnoj osi i nagiba pravaca $Q_t-t^{1/2}$ i date su u tabeli 4.3.8.



Slika 4.3.8. Model unutarčestične difuzije za sorpciju Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta

Postojanje dva različita nagiba na linearnim graficima ukazuje na mogućnost da su dva mehanizma difuzije uključena u proces sorpcije Cu (II), Cd (II) i Pb (II) na SGE-10/12-deta. Prva i najbrža faza bi mogla predstavljati sorpciju na površini čestica i u makroporama SGE-10/12-deta, dok bi se druga faza mogla pripisati difuziji kroz mezopore. Odsustvo treće faze ukazuje na nepostojanje mikropora kod ispitivanog uzorka SGE-10/12-deta. Visoke vrijednosti R^2 ($> 0,9$) ukazuju na definitivan uticaj difuzije kroz pore.

Uzorak SGE-10/12-deta, kao i uzorci SGE-10/12-deta sa vezanim Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jonima su okarakterisani su infracrvenom spektroskopijom, a njihovi spektri su dati na slici 4.3.9.



Slika 4.3.9. FTIR spektri SGE-10/12-deta (A), SGE -10/12-deta/Cu (B), SGE -10/12-deta/Pb (C) i SGE -10/12-deta/Cd (D)

Široka traka na 3040-3700 cm⁻¹ (ν_{N-H} + ν_{O-H}), traka na 1650 cm⁻¹ i 1565 cm⁻¹ [δ (NH), δ (NH₂)], kao traka na ~1390 cm⁻¹ [ν (C-N)] ukazuju na prisustvo -NH i -NH₂ grupa u strukturi SGE-10/12-deta kao rezultat funkcionalizacije sa dietilentriaminom. Traka vibracije estara na ~1725 cm⁻¹ [ν (C=O)] i traka na 2990 and 2950 cm⁻¹ (ν_{sym} and ν_{asym} of C-H) je prisutna i kod SGE-10/12-deta. Traka ν (C-H) na ~2950 cm⁻¹ za SGE-10/12-deta je pomjerena na ~2960 cm⁻¹ za PGME-10/12-deta/Cu, a na ~ 000 cm⁻¹ za SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb.

Navedeno može ukazivati na to da su, kao što je nagovješteno, atomi kiseonika u –OH grupama možda uključeni u sorpciju metalnih jona, ali u manjoj mjeri nego atomi azota [219]. Međutim, pik na $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{C}-\text{O})$] primjećen kod SGE-10/12-deta i SGE-10/12-deta/Cu je pomjeren na $\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ u spektrima SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb. Nedostatak pika na 1565 cm^{-1} [$\delta(\text{NH})$], kao i pomjeranje pika $\delta(\text{NH}_2)$ na $\sim 1645 \text{ cm}^{-1}$ primjećeno u spektrima SGE-10/12-deta/Cu, SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb, što jasno ukazuje na vezivanje Cu(II), Cd(II) i Pb(II) na amino-grupe u SGE-10/12-deta [220]. Prema literaturnim navodima vezivanje sa metalima mijenja tip hibridizacije kod azota uzrokujući slabljenje N-H veze [221]. Takođe, traka na $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ [$\delta(\text{CH}_2)$], prisutna u spektru SGE-10/12-deta je pomjerena na $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ u spektrima uzoraka kopolimera sa vezanim metalima.

Najznačajniji dio spektra, u vezi sa sorpcijom metalnih jona, se nalazi u oblasti $1000-700 \text{ cm}^{-1}$ [222]. Očigledan dokaz vezivanja Me(II) na SGE-10/12-deta je pojava pikova na ~ 770 , ~ 830 and $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ za SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb kao i pika na ~ 750 i $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ za SGE-10/12-deta/Cu, koji se može objasniti stvaranjem veze Me–O (Me–O–H deformacija) [223, 234].

Zbog dodatnog razumijevanja mehanizma sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona, površina i poprečni presjek čestica uzoraka SGE-10/12-deta/Cu, SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb su snimljeni skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske disperzivnom spektroskopijom x-zraka (SEM/EDX). Dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 4.3.9. i 4.3.10.

Tabela 4.3.9. Rezultati SEM-EDX analize površine čestica uzoraka SGE-10/12-deta/Cu, SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb čestica

Element	Površina					
	SGE-10/12-deta/Cu		SGE-10/12-deta/Cd		SGE-10/12-deta/Pb	
	mas %	atomski %	mas %	atomski %	mas %	atomski %
C-K	52,45	66,73	44,56	66,00	51,32	75,37
N-K	15,70	17,13	7,74	9,83	6,13	7,72
O-K	11,87	11,34	17,43	19,38	13,96	14,40
Cu-K	19,97	4,80	-	-	-	-
Cd-K	-	-	30,27	4,79	-	-
Pb-K	-	-	-	-	29,48	2,51

Tabela 4.3.10. Rezultati SEM-EDX analize poprečnog presjeka čestica uzoraka SGE-10/12-deta/Cu, SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb čestica

Element	Poprečni presjek					
	SGE-10/12-deta/Cu		SGE-10/12-deta/Cd		SGE-10/12-deta/Pb	
	mas %	atomski %	mas %	atomski %	mas %	atomski %
C-K	48,32	66,55	43,82	64,48	43,22	69,84
N-K	11,94	14,31	8,09	10,21	9,92	13,75
O-K	9,72	10,22	18,71	20,69	10,74	13,03
Cu-K	30,02	7,93	-	-	-	-
Cd-K	-	-	29,37	4,62	-	-
Pb-K	-	-	-	-	36,12	3,38

SEM-EDX analize su potvrdile prisustvo svih očekivanih elemenata (C, O, N i Cu, Cd i Pb). Kao što se može vidjeti, procenat azota za uzorke SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb bio veći na presjeku čestica, što ukazuje da se reakcija epoksi grupa sa dietilentriaminom odvija i u unutrašnjosti čestica u značajnoj meri. Dalje, EDX analiza pokazuje znatno veću količinu vezanih Cu(II) i Pb(II) jona na unutrašnjoj površini čestica. Iznos sorbovanih Cd(II) jona je skoro isti na površini čestica i u presjeku. Ovi rezultati podržavaju značaj unutarčestične difuzije kao kontrolnog stupnja kod sorpcije Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta.

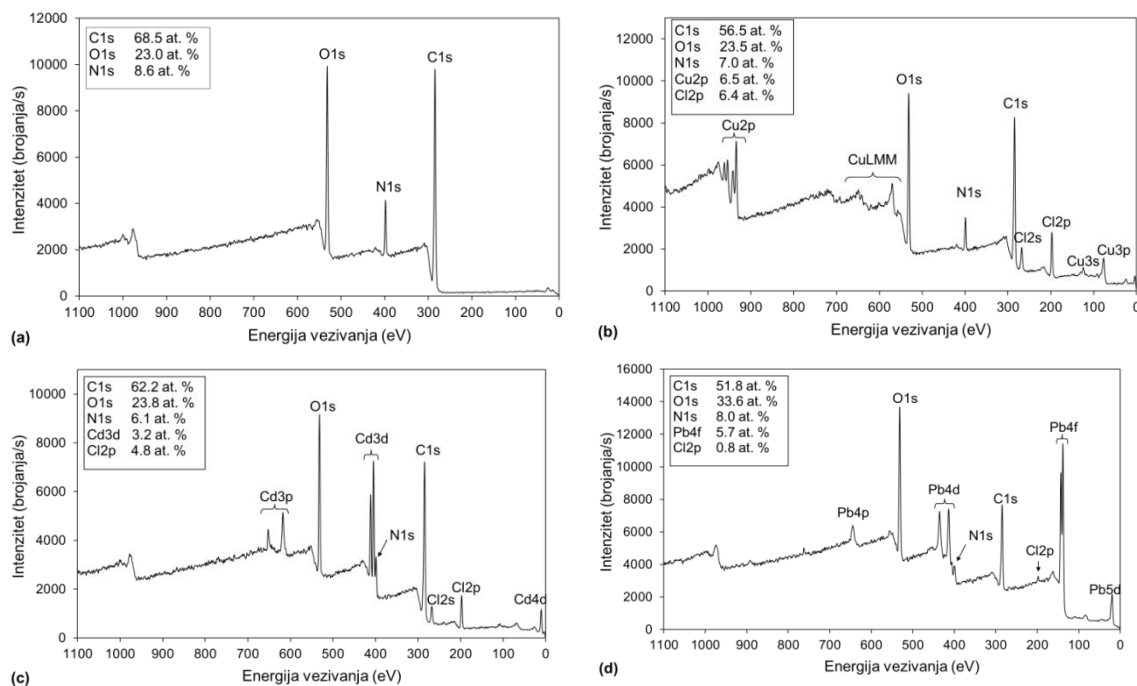
4.3.2.3. XPS analiza

Da bi se otkrile promjene elementarnog hemijskog sastava osnovnog kopolimera i prisustvo funkcionalnih grupa na površini uzoraka nakon amino-funkcionalizacije, a zatim i promjene nakon sorpcije Cu, Cd i Pb jona, korištena je XPS analiza. Slika 4.3.10. ilustruje XPS spektre SGE-10/12-deta, SGE-10/12-deta/Cu, SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb, redom.

Izraženi pik azota u spektru uzorka SGE-10/12-deta, ukazuje na uspješnu amino-funkcionalizaciju, odnosno na prisustvo amino grupa.

Prisustvo metalnih jona je potvrđeno u uzorcima SGE-10/12-deta/Cu, SGE-10/12-deta/Cd i SGE-10/12-deta/Pb. Azot iz amino grupe, kao i ugljenik i kiseonik iz kopolimera se jasno zapažaju. Osim toga, pronađen je hlor u sva tri uzorka, što je razumljivo za uzorke SGE-10/12-deta/Cu i SGE-10/12-deta/Cd koji su dobijeni sorpcijom iz rastvora bakar hlorida i olovo hlorida. Imajući u vidu da je sorpcija

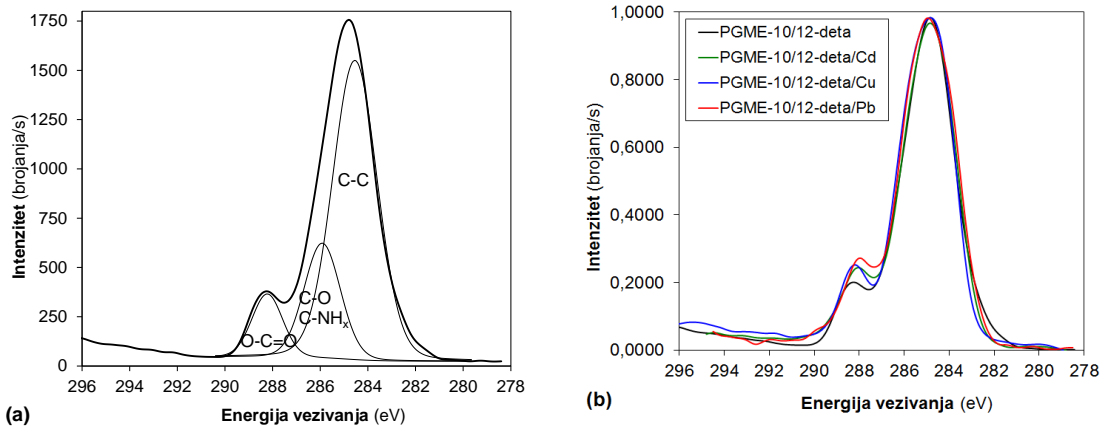
Pb(II) ispitivana iz rastvora olovo nitrata, tragovi hlora u uzorku SGE-10/12-deta/Pb vjerovatno se mogu smatrati nečistoćom ili potiču od kiseline HCl kojom je podešavana pH vrijednost.



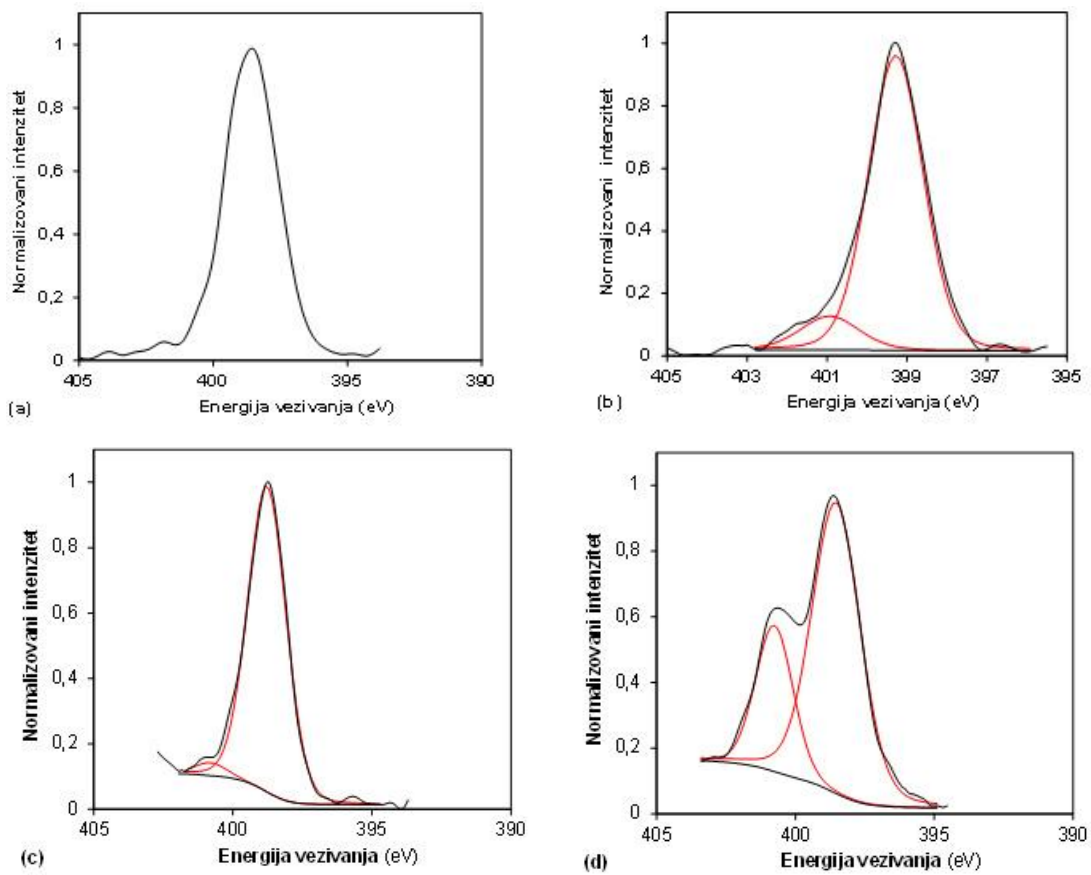
Slika 4.3.10. XPS spektri SGE-10/12-deta (a), SGE-10/12-deta/Cu (b), SGE-10/12-deta/Cd (c) i SGE-10/12-deta/Pb (d)

Da bi se više saznalo o interakciji između jona metala i amino grupa, napravljeni su spektri visoke rezolucije (HRES), i to: HRES C1s (Sl. 4.3.11.), HRES N1s (Sl. 4.3.12.), HRES Cd3d, Cu2p i Pb4f (slika 4.3.13.).

Spektar HRES C1s za PGME-10/12-deta (slika 4.3.11.a.) ima tri manja pika sa energijama vezivanja na 284,8; 286,2 i 288,6 eV, što odgovara vezama C-C, C-O/C-NH_x i treći za O=C-O grupe što je u saglasnosti sa očekivanim hemijskim sastavom kopolimera prikazanim na šemi 3.3. Na slici 4.3.11.b. je predstavljeno poređenje ugljenikovih vrhova za uzorke kopolimera sa i bez jona metala. Intenzitet podpika na 288,6 eV je neznatno veći za uzorke sa sorbovanim metalima. Ovo može biti zbog interakcija kiseonika iz O=C=O funkcionalne grupe i C-O grupe sa metalnim jonima, iako je u literaturi objavljeno da redukcija kod metala može biti praćena oksidacijom nekih funkcionalnih grupa [225].

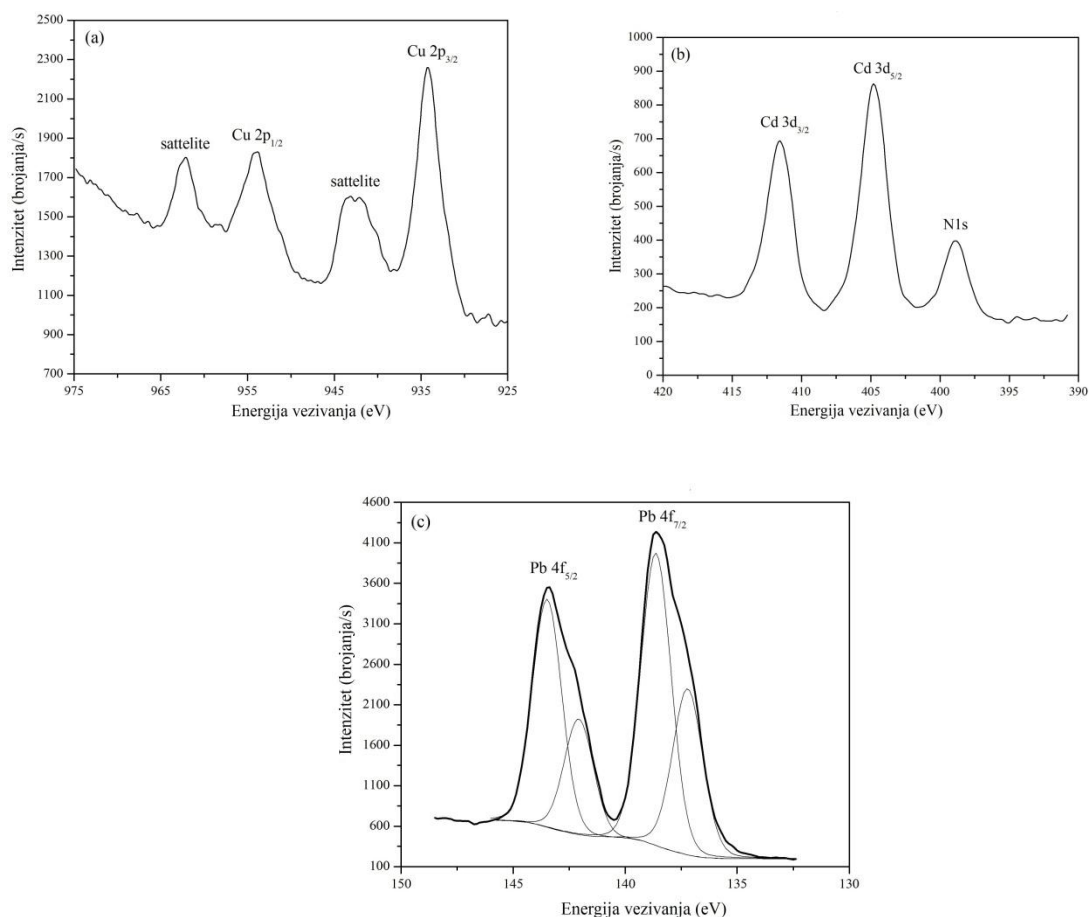


Slika 4.3.11. HRES C1s za SGE-10/12-deta (a), SGE-10/12-deta/Cu (b), SGE-10/12-deta/Cd (c) i SGE-10/12-deta/Pb (d)



Slika 4.3.12. HRES N1s za SGE-10/12-deta (a), SGE-10/12-deta/Cu (b), SGE-10/12-deta/Cd (c) i SGE-10/12-deta/Pb (d)

Za uzorak SGE-10/12-deta samo azotov pik odgovara amino grupama i pozicioniran je na energiji od 398,6 eV što znači da su neprotonovane (NH_2) amino grupe nađene u HRES N1s spektru (slika 4.3.12.a.). Spektar visoke rezolucije N1s za uzorke sa adsorbovanim metalnim jonima sugerirše da se Cu(II), Cd(II) i Pb(II) joni vezuju za amino grupe na površini SGE-10/12-deta. Prema podacima iz literature, slobodni elektronski par u atomu azota amino grupe može učestvovati u stvaranju veze između Me(II) i atoma azota [219]. Kao rezultat toga, gustina elektronskog oblaka azota se može smanjiti i pojaviti se na višoj energiji vezivanja (ovdje 400,8 eV). U slučaju uzorka SGE-10/12-deta/Cu sa Cu jonima, dva pika su primjećena: pik na 399,3 eV i novi pik na 400,8 eV malog intenziteta (slika 4.3.12.b.).



Slika 4.3.13. HRES Cd3d, Cu2p i Pb4f za SGE-10/12-deta (a), SGE-10/12-deta/Cu(b), SGE-10/12-deta/Cd (c) i SGE-10/12-deta/Pb (d)

Kao što se vidi na slici 4.3.13.a , glavni Cu2p pik u HRES spektru za uzorak SGE-10/12-deta/Cu je pozicioniran na 934,4 eV koja odgovara Cu²⁺. Prisustvo tipičnog “shake-up satelit” pika u Cu2p spektrima je indikacija prisustva Cu(II) čestica. Pik Cd3d_{5/2} (4.3.13.b), koji se nalazi sasvim blizu pika azota N1s za uzorak SGE-10/12-deta/Cd se nalazi na 404,8 eV što bi moglo da odgovarati Cd²⁺. Dvostruki pik Pb4f za uzorak SGE-10/12- deta/Pb (4.3.13.c) se sastoji od dva vrha sa različitim oksidacionim stanjima. Glavni pik Pb4f_{7/2} može ima dva maksimuma pozicionirana na 137,2 eV i 138,7 eV, koji bi mogli odgovarati Pb⁴⁺ i Pb²⁺ redom.

4.3.3 Sorpcija tehnećijuma-99m iz vodenih rastvora pomoću makroporoznih amino-funkcionalizovanih PGME

Ispitana je mogućnost uklanjanja TcO₄⁻ iz vodenih rastvora pomoću dva uzorka makroporoznog PGME amino-funkcionalizovanog etilendiaminom, SGE-10/12-en i trietilentetraminom, SGE-10/12-teta. Eksperimenti sorpcije pertehnetatnog jona ^{99m}TcO₄⁻ su izvedeni na način opisan u Eksperimentalnom dijelu (poglavlje 3.3.3.). Određena je relativna sorbovana radioaktivnost za pertehnetat u zavisnosti od vremena za izabrane pH vrijednosti (u opsegu pH 2-8), a zatim preračunata u kapacitet sorpcije (Q_t , MBq g⁻¹). Dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 4.3.11. i 4.3.12.

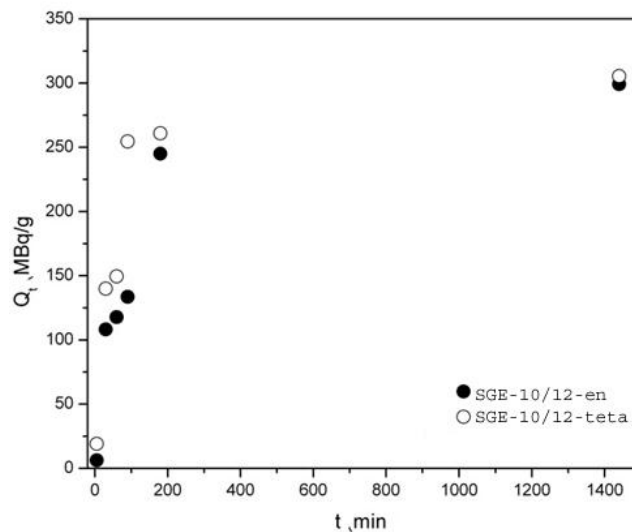
Tabela 4.3.11. Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja sorpcije ^{99m}TcO₄⁻ na SGE-10/12-en

<i>t</i> min	<i>R</i> %				<i>Q_t</i> MBq g ⁻¹			
	pH=2	pH=4	pH=6	pH=8	pH=2	pH=4	pH=6	pH=8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	1	2	4	0	3	6	13	0
30	14	34	15	1	45	108	48	3
60	25	37	33	2	80	118	105	6
90	28	42	38	7	89	134	121	22
180	50	77	48	10	159	245	153	32
1440	92	94	93	75	293	299	296	239

Tabela 4.3.12. Prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanja sorpcije $^{99m}\text{TcO}_4^-$ na SGE-10/12-teta

t min	R %				Q_t MBq g ⁻¹			
	pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=1	pH=3	pH=5	pH=7
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	3	6	5	2	10	19	16	6
30	28	44	32	22	89	140	102	70
60	38	47	42	34	121	150	134	108
90	43	80	72	44	137	255	229	140
180	64	82	71	51	204	261	226	162
1440	90	96	95	91	286	305	302	290

Na slici 4.3.12. su prikazane zavisnosti kapaciteta sorpcije pertehnetatnog jona od vremena za uzorke SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta pri pH na kojoj je zapažena najpovoljnija sorpcija, odnosno, najveći kapaciteti sorpcije, a to je pH=4 za SGE-10/12-en i pH=3 za SGE-10/12-teta.



Slika 4.3.12. Zavisnost kapaciteta sorpcije pertehnetatnog jona od vremena za uzorke SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta (pri pH 4 za SGE-10/12-en i pH 3 za SGE-10/12-teta, 298 K)

U tabeli 4.3.13. prikazani su kapaciteti sorpcije nakon 30, 60 i 180 minuta, kao i maksimalni kapaciteti sorpcije pertehnetatnog jona za oba ispitivana uzorka.

Tabela 4.3.13. Kapaciteti sorpcije pertehnetatnog jona pomoću na SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta

Uzorak	Q_{30} MBq g ⁻¹	Q_{90} MBq g ⁻¹	Q_{180} MBq g ⁻¹	Q_{max} MBq g ⁻¹
SGE-10/12-en	108	134	245	299
SGE-10/12-teta	140	255	261	305

Prikazani rezultati ukazuju da je pomoću SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta moguće gotovo u potpunosti (94-96 %) ukloniti $^{99m}\text{TcO}_4^-$ iz vodenih rastvora. Maksimalni kapaciteti sorpcije $^{99m}\text{TcO}_4^-$ anjona postižu se za 24 h. Vrijednosti relativne sorbovane radioaktivnosti za pertehnetat od 77% za SGE-10/12-en i 82% za SGE-10/12-teta, ukazuju da se već poslije 180 minuta može ukloniti značajna količina pertehnetatnog anjona, što je veoma značajno za potencijalnu praktičnu primjenu. Takođe, zapaža se da za oba ispitivana kopolimera, sorpcija značajno zavisi od pH vrijednosti.

Dobijeni rezultati ukazuju da je SGE-10/12-teta efikasniji sorbent TcO_4^- jona od SGE-10/12-en, kako u pogledu količine apsorbovanog pertehnetata, tako i u pogledu brzine sorpcije, što je i očekivano imajući u vidu mehanizam vezivanja pertehnetata za amino-funkcionalizovane kopolimere utvrđen u prethodnim istraživanjima [69].

Naime, utvrđeno je da se sorpcija pertehnetata pomoću SGE-10/12-teta u kiselim i neutralnim rastvorima odvija interakcijom NH_3^+ grupa na površini čestica amino-funkcionalizovanog kopolimera i TcO_4^- anjona u vodenom rastvoru. Na osnovu rezultata dobijenih u ovom radu, može se zaključiti da isti mehanizam važi i za sorpciju pertehnetata pomoću uzoraka PGME amino-funkcionalizovanih etilendiaminom i trietilentetraminom - SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta.

Do vrijednosti $\text{pH} \sim 3$, znatan broj amino grupa je u protonovanom obliku i može stupiti u interakciju sa negativno naelektrisanim pertehnetatnim anjonom, što objašnjava veliki kapacitet sorpcije. pK vrijednosti amino grupa kod slabo baznih anjonskih jonoizmenjivača su u rasponu $\text{pH} 8-10$. U neutralnim i slabo alkalnim uslovima i dalje postoje protonovane amino grupe, ali preovlađuju vodonične veze između djelimično protonovanih i slobodnih amino grupa. Uslijed

toga, smanjeno je vezivanje TcO_4^- preko elektrostatičkih interakcija, što za posledicu ima smanjenje kapaciteta sorpcije u opsegu pH 1-8.

U ovom radu eksperimenti nisu vršeni na $\text{pH} > 8$, jer su prethodni rezultati pokazali da je na $\text{pH} \sim 9$ količina vezanih pertehnetatnih anjona manja oko 40% usljed odbijanja negativno naelektrisanih TcO_4^- jona i negativno naelektrisane površine amino-funkcionalizovanih kopolimera PGME [69].

Pokazalo se da je uzorak SGE-10/12-en manje efikasan sorbent TcO_4^- jona, iako on ima veću specifičnu površinu i srednji prečnik pora ($S_{Hg} = 70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{V/2} = 78 \text{ nm}$) od uzorka SGE-10/12-teta ($S_{Hg} = 60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $D_{V/2} = 52 \text{ nm}$), te se može zaključiti da razlika u parametrima porozne strukture u ovom slučaju imaju manji uticaj od vrste amina uvedenog u strukturu makroporoznog kopolimera i koncentracije amino grupa dostupnih za sorpciju.

Može se zaključiti da na proces sorpcije TcO_4^- jona presudan uticaj ima pH vrijednost rastvora (odnosno prisustvo protonovanih amino grupa) i koncentracija amino grupa u funkcionalizovanom kopolimeru, a rezultati elementarne analize ukazuju da uzorak SGE-10/12 -teta ima više amino grupa ($5,3 \text{ mmol g}^{-1}$) nego SGE-10/12 -en ($4,4 \text{ mmol g}^{-1}$).

Iz rezultata se vidi da je optimalno područje za maksimalnu sorpciju pertehnetatnih jona (93-96%) opseg $\text{pH} = 3-6$. Sa povećanjem pH vrijednosti, količina sorbovanih TcO_4^- jona se značajno smanjuje, do 75% na $\text{pH} = 8$. U jako kiselim rastvorima ($\text{pH} = 1$) sorpcija opada na približno 90%.

Imajući u vidu da se uobičajena pH vrijednost površinskih voda kreće se u opsegu 6,5-8,5, dok je pH podzemnih voda u opsegu 6-8,5 [226], dobijeni rezultati ukazuju da bi amino-funkcionalizovani PGME bili dobri sorbenti za sorpciju $^{99}\text{TcO}_4^-$ jona iz vodenih rastvora. Njihova eventualna primjena u prečišćavanju zagađene vode bi minimizirala upotrebu hemikalija koje se dodaju radi podešavanja pH i/ili neutralisanja vode prije ispuštanja u vodotokove, uz istovremenu zadovoljavajuću efikasnost procesa sorpcije.

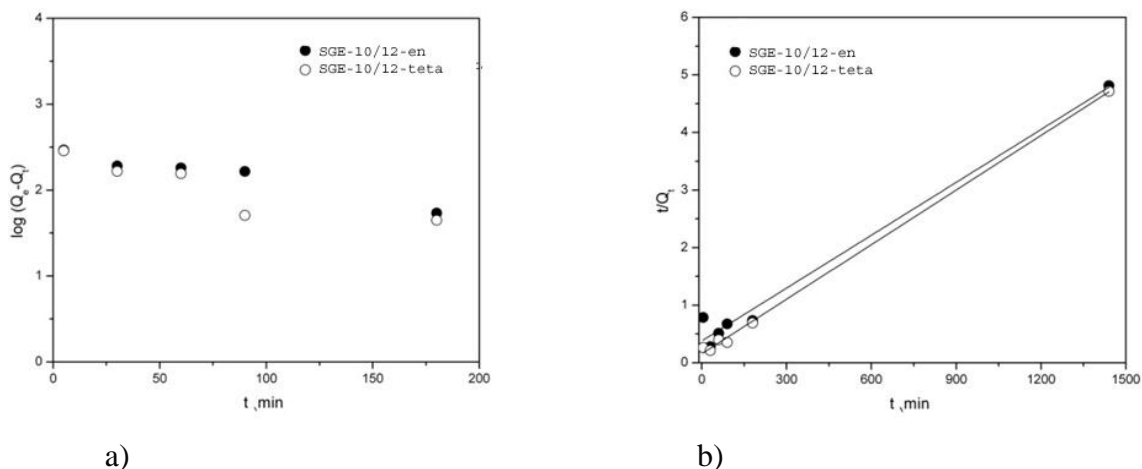
Rezultati dobijeni u ovom radu se ne mogu direktno porediti sa podacima iz literature o sorpciji pertehnetata iz vodenih rastvora jer su dobijeni pri različitim eksperimentalnim uslovima. Ilustracije radi, kod sorpcije pertehnetata na

aktivnom uglju je bilo potrebno oko 5 časova za dostizanje ravnotežne vrijednosti kapaciteta [227].

4.3.3.1. Kinetika sorpcije pertehnetata

Da bi se ispitao mehanizam sorpcije pertehnetatnog anjona pomoću uzoraka SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta i odredio najsporiji stupanj procesa sorpcije, eksperimentalni rezultati su analizirani korišćenjem kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Primena modela unutačestične difuzije nije bila moguća.

Linearni oblici jednačina za reakcije pseudo-prvog i pseudo-drugog reda su dati u poglavlju 2.8.3., jednačinama 2.3. i 2.5., redom. Grafici za modele pseudo-prvog i pseudo-drugog reda sorpcije pertehnetata na uzorcima SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta, pri optimalnim pH vrijednostima (pH 4 za SGE-10/12-en i pH 3 za SGE-10/12-teta), prikazani su na slici 4.3.13.



Slika 4.3.13. Kinetika pseudo-prvog (a) i pseudo-drugog reda (b) za sorpciju $^{99}\text{TcO}_4^-$ pomoću SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta (pri pH 4 za SGE-10/12-en i pH 3 za SGE-10/12-teta, 298 K)

Izračunate vrijednosti konstante brzine sorpcije pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, k_1 i k_2 , početne brzine sorpcije, h , kao i odgovarajući korelacioni faktori, R^2 , prikazani su u tabelama 4.3.14. i 4.3.15.

Tabela 4.3.14. Kinetički parametri za sorpciju $^{99}\text{TcO}_4^-$ pomoću SGE-10/12-en

Parametri	pH=2	pH=4	pH=6
	Model pseudo-prvog reda		
$k_1 \cdot 10^3$ min ⁻¹	2,3	6,9	2,3
R^2	0,986	0,943	0,901
	Model pseudo-drugog reda		
$k_2 \cdot 10^5$, gmmol min ⁻¹	0,57	2,38	1,89
h , MBq g ⁻¹	1,42	2,64	2,10
R^2	0,991	0,984	0,997

Izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije, R^2 , za kinetiku pseudo-drugog reda su veće od R^2 vrednosti za kinetiku pseudo-prvog reda za oba ispitivana uzorka, što ukazuje da se sorpcija pertehnetatnog anjona na uzorcima SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, odnosno da sorpcija zavisi od svojstava sorbenta i sorbata.

Tabela 4.3.15. Kinetički parametri za sorpciju $^{99}\text{TcO}_4^-$ pomoću SGE-10/12-teta

Parametri	pH=1	pH=3	pH=5	pH=7
	Model pseudo-prvog reda			
$k_1 \cdot 10^3$ min ⁻¹	4,6	9,2	6,9	2,3
R^2	0,973	0,807	0,753	0,872
	Model pseudo-drugog reda			
$k_2 \cdot 10^5$, gmmol min ⁻¹	2,61	6,00	4,00	1,90
h , MBq g ⁻¹	2,91	6,45	4,55	2,10
R^2	0,997	0,998	0,998	0,991

Dobijeni rezultati su u skladu sa prethodnim istraživanjima koja su pokazala da se sorpcija pertehnetatnog anjona na uzorcima PGME-deta može najbolje opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda [69]. Za uzorak SGE-10/12-en, pri pH=8, primjena kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda nije dala zadovoljavajuće rezultate. Iz tog razloga podaci za pH=8 nisu prikazani u tabeli 4.3.15. Zapaženo je i da model unutarčestične difuzije nije primenljiv za sorpciju pertehnetata na uzorcima SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta, čime je potvrđeno da razlika u parametrima porozne strukture ima manji uticaj od

vrste amina uvedenog u strukturu makroporoznog kopolimera i koncentracije amino grupa dostupnih za sorpciju.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti:

- Uzorci umreženog makroporoznog kopolimera PGME su sintetisani postupkom suspenzione kopolimerizacije. Dva osnovna uzorka dobijena su sa istim odnosom monomera (GMA) i umreživača (EGDMA) u monomernoj smeši, ali različitim masenim udjelima i vrstama alifatskog alkohola u inertnoj komponenti.
- Sintetizovani uzorci PGME su modifikovani reakcijama sa etilendiaminom (SGE-10/12-en), dietilentriaminom (SGE-10/12-deta i SGE-10/16-deta) i trietilentetraminom (SGE-10/12-teta). Procenat konverzije epoksidnih grupa opada sa povećanjem molekule amina kojom se funkcionalizuje osnovni kopolimer, u redosljedu: SGE-10/12-en > SGE-10/12-deta > SGE-10/16-deta > SGE-10/12-teta, usljed sternih smetnji do kojih dolazi kada se kopolimer funkcionalizuje uvođenjem voluminoznih liganada. Vrijednosti V_s i $D_{V/2}$ kod amino-funkcionalizovanih uzoraka PGME, takođe, opadaju sa povećanjem voluminoznosti liganda, a uočeno je da uzorci SGE-10/12-deta i SGE-10/16-deta imaju skoro identične vrijednosti parametara porozne strukture.
- Utvrđeno je da sorpcija kisele boje Acid Orange 10 (AO10) iz vodenih rastvora na SGE-10/12-deta zavisi od mase sorbenta i pH rastvora boje. Vrijeme potrebno da se ukloni 50% boje iz rastvora pomoću kopolimernog sorbenta za AO10 iznosi $t_{1/2}$ približno 45 min za niže početne koncentracije: 20, 30 i 40 mg dm⁻³, a 55 min za 50, 60 i 70 mg dm⁻³. Vrijeme potrebno da se dostigne ravnotežni kapacitet sorpcije (Q_{eq}) je približno 180 min za niže, a oko 480 min za više koncentracije AO10. Efikasnost SGE-10/12-deta, kao sorbenta je upoređena sa aktivnim ugljem. Nakon 180 min, količina sorbovane AO10 (na 298 K) iznosi 68 mg g⁻¹ na SGE-10/12-deta, a na komercijalnom aktivnom uglju 63 mg g⁻¹. Pokazalo se da se sorpcija boje AO10 na SGE-10/12-deta može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, što znači da proces kontrolišu i kapacitet SGE-10/12-deta i početna koncentracija boje u rastvoru., a difuzija kroz pore je primarni ograničavajući stepen sorpcije.

Langmirova izoterma bolje odgovara eksperimentalnim podacima sorpcije AO10, što ukazuje da je distribucija aktivnih centara na SGE-10/12-deta homogena.

Teoretski maksimalni kapacitet za sorpciju AO10 na SGE-10/12-deta, izračunat na osnovu Langmirove jednačine, iznosio je 128, mg g⁻¹, a eksperimentalno određeni maksimalni kapacitet iznosi 116,5 mg g⁻¹ na 298 K (početna koncentracija AO10 iznosila je 70 mg dm⁻³).

- Utrvđeno je da sorpcija reaktivne boje Reactive Black 5 (RB5) iz vodenih rastvora na SGE-10/12-deta zavisi od mase sorbenta, pH i temperature rastvora boje, kao i režima miješanja. Step en uklanjanja RB5 pomoću SGE-10/12-deta je visok na početku sorpcije, a ravnoteža se postiže nakon 180 min za početne koncentracije RB5 od 30 i 50 mg dm⁻³, dok je za više početne koncentracije (130 i 150 mg dm⁻³) potrebno i do 24 h za uspostavljanje ravnoteže. Oblik krive zavisnosti sorpcije RB5 na SGE-10/12-deta od vremena ukazuje na mogućnost monoslojne prekrivenosti površine sorbenta molekulama RB5.

Kinetika sistema RB5/SGE-10/12-deta se precizno može opisati modelom reakcije pseudo-drugog reda, što ukazuje da proces sorpcije RB5 kontrolišu kapacitet SGE-10/12-deta i početna koncentracija boje u rastvoru. Ograničavajući step en je difuzija kroz pore, sa manjim uticajem difuzije kroz film, a uticaj oba mehanizma se pojačava sa povećanjem početne koncentracije i temperature.

Teoretski maksimalni kapacitet za sorpciju RB5 na SGE-10/12-deta, izračunat na osnovu Langmirove jednačine, iznosio je 353 mg g⁻¹, a eksperimentalno određeni maksimalni kapacitet iznosi 287,84 mg g⁻¹ na 298 K (početna koncentracija RB5 iznosila je 150 mg dm⁻³).

- Pokazalo se da na sorpciju Cr (VI) jona na SGE-10/16-deta veliki uticaj ima pH rastvora sorbata. U nekompetitivnim uslovima, na pH=1,8, sorpcija hroma je veoma brza ($t_{1/2} \leq 1$ min za početne koncentracije rastvora dihromata 0,02 M i 0,05 M) i u kompetitivnim uslovima (smješa Cr(VI), Cu(II), Co(II) i Cd(II) jona) na pH=1,0 ($t_{1/2} = 1,6$ min $C_0=0,05M$), dok je u kompeticiji samo sa Cu(II) jonima na pH=1,8 deset puta sporija ($t_{1/2} = 11$ min). Rezultati pokazuju da sorpcija Cr(VI), Cu(II), Co(II) i Cd(II) jona na SGE-10/16-deta u kompetitivnim uslovima prati kinetiku pseudo-drugog reda, što znači da brzina sorpcije zavisi i od svojstava metala i kopolimernog sorbenta, uz izražen uticaj porozne strukture sorbenta. Model unutarčestične difuzije se ne može adekvatno primjeniti na nekompetitivnu sorpciju Cu(II) jona, niti na kompetitivnu sorpciju iz miješanog Cu(II)/Cr(VI) rastvora.

- Sorpcija teških metala na SGE-10/12-deta je ispitivana pri pH=4 za bakar i kadmijum i pH=2 za olovo. Sorpcija Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona u ovim uslovima se odvija veoma brzo u prvih 10 minuta. Stanje ravnoteže se postiže nakon približno 45 min za Cu(II) i Cd(II), a poslije približno 60 min za Pb(II) jone. Kinetički reakcioni model pseudo-drugog reda je odgovarajući za sorpciju Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona na SGE-10/12-deta, što znači da hemisorpcija igra važnu ulogu, dok analiza modela unutarčestične difuzije ukazuje na bitan uticaj difuzije kroz pore.
- Analiza FTIR spektara ukazuje da su atomi kiseonika u OH-grupama možda uključeni u sorpciju metalnih jona, ali u manjoj mjeri nego azotovi atomi u amino grupama i da su joni Cu(II), Cd(II) i Pb(II) vezani na amino-grupe u SGE-10/12-deta. SEM-EDX analize su potvrdile prisustvo svih očekivanih elemenata (C, O, N i Cu, Cd i Pb), a EDX analiza je pokazala prisustvo znatno većih količina vezanih Cu(II) i Pb(II) jona na unutrašnjoj površini čestica, što podržava pretpostavke da je difuzija kroz pore najznačajniji kontrolni stupanj kod sorpcije metalnih jona pomoću makroporoznog sorbenta. XPS analiza je potvrdila uspješnu amino-funkcionalizaciju umreženog kopolimera i prisustvo Cu(II), Cd(II) i Pb(II) jona u uzorcima nakon sorpcije. Spektar visoke rezolucije HRES N1s, za uzorke SGE-10/12-deta sa adsorbovanim metalnim jonima, sugeriše da se Cu(II), Cd(II) i Pb(II) joni vezuju za amino grupe na površini SGE-10/12-deta.
- Efikasnost sorpcije pertehnetatnog jona na uzorcima SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta zavisi od pH vrijednosti rastvora sorbata. Maksimalni kapaciteti sorpcije su zabilježeni na pH=4 za SGE-10/12-en i pH=3 za SGE-10/12-teta, a postižu se za 24 h. Pomoću SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta moguće je ukloniti 94-96 % $^{99m}\text{TcO}_4^-$ iz vodenih rastvora. Sorpcija $^{99m}\text{TcO}_4^-$ na uzorcima SGE-10/12-en i SGE-10/12-teta se može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, što znači da sorpcija zavisi od svojstava i sorbenta i sorbata.
- Iz prethodno navedenog, slijedi zaključak da se umreženi amino-funkcionalizovani makroporozni kopolimeri na bazi glicidilmetakrilata mogu uspješno koristiti za sorpciju ispitivanih sintetičkih tekstilnih boja, teških metala i pertehnetatnog jona iz vodenih rastvora. U poređenju sa drugim sorbentima, ovi kopolimeri imaju niz prednosti: njihova poroznost se može podešavati izborom odgovarajućih uslova sinteze, stabilni su hemijski i mehanički, jeftiniji od

aktivnog uglja i selektivni prema određenom tipu tekstilnih boja i teškim metalima.

- S obzirom da otpadne vode iz tekstilne i kožne industrije, pored boja sadrže i teške metale, sinteza sorbenta, koji bi simultano uklanjao boje i metale, predstavljalo bi ekonomski povoljno rješenje. Dobijeni rezultati ukazuju na zadovoljavajuću efikasnost ispitivanih sorbenata za uklanjanje ispitivanih zagađujućih supstanci i na mogućnost njihove praktične primjene.

Literatura:

1. S.M. Jovanović, J. Đonlagić, Hemija makromolekula, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2004.
2. <http://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
3. <http://goldbook.iupac.org/M03667.html>
4. J. Kalal, F. Švec, V. Maroušek, Reaction of epoxide groups of glycidyl methacrylate copolymers, *J. Polymer Sci., Symp.*, 47 (1974) 155-166.
5. D.C. Sherrington, Preparation, structure and morphology of polymer supports, *Chem. Commun.*, (1998) 2275-2286.
6. J. Seidl, J. Malinsky, K. Dušek, W. Heitz, Macroporous styrene–divinylbenzene copolymers and their application in chromatography and for preparation of ion-exchange resins, *Adv. Polym. Sci.*, 5 (1967) 113-213.
7. F. Švec, J.M.J. Frechet, New designs of macroporous polymers and supports: from separation to biocatalysis, *Science*, 273(5272) (1996) 205-211.
8. D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds.), "Synthesis and Separations Using Functional Polymers", Wiley, New York, 1989.
9. D. Rabelo, F.M.B. Coutinho, Structure and properties of styrene-divinylbenzene copolymers I. Pure solvents as pore forming agents, *Polym. Bull.*, 33 (1994) 479-486.
10. Ig. C. Poinescu, C. D. Vlad, Effect of polymeric porogens on the properties of poly(styrene-co-divinylbenzene), *Eur. Polym. J.*, 33 (1997) 1515-1521.
11. F.M.B. Coutinho, M. Luz La Torre, D. Rabelo, Cosolvency effect on the porous structure formation of styrene divinylbenzene copolymers, *Eur. Polym. J.*, 34(5-6) (1998) 805-808.
12. W.L. Sederel, G.J. De Jong, Styrene–divinylbenzene copolymers. Construction of porosity in styrene divinylbenzene matrices, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973) 2835-2846.
13. M.T. Gokmen, F.E. Du Prez, Porous Polymer Particles – A Comprehensive Guide to Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, 37 (3) (2012) 365–405.

14. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1988.
15. P. Hodge, D.C.Sherrington, Polymer Supported Reactions, in: "Organic Synthesis", Wiley, New York-London, 1980.
16. H. Jacobelli, M. Bartoline, A. Guyot, Styrene divinyl benzene copolymers. I. Texture of macroporous copolymers with ethyl-2-hexanoic acid in diluent, *J. Appl. Poly. Sci.*, 23 (1979) 927-939.
17. O. Okay, Macroporous copolymer networks, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2000) 711-779.
18. P.J. Flory, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3083-3090.
19. A. Guyot, M. Bartholin, Design and properties of polymers as materials for fine chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, 8(3) (1982) 277-331.
20. A.B. Nastasović, Doktorska disertacija, „Sinteza, svojstva i primena makroporoznih kopolimera“, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2004.
21. K.A. Kun, R. Kunin, Macroreticular resins. III. Formation of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 6 (1968) 2689-2701.
22. F. Švec, T. B. Tennikova, Z. Deyl. (Eds.), *Monolithic Materials: Preparation, Properties, and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
23. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data, "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure Appl. Chem.*, 57(4) (1985) 603-919.
24. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous

- Solids: "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, 66(8) (1994) 1739–1758.
25. T.S. Pathak, "Macroporous polymeric affinity matrices for selective separation of contaminants", PhD thesis, University of Pune, India 2004.
 26. F. Švec, J. Hradil, J. Čoupek, J. Kalal, Reactive polymers I. Macroporous methacrylate copolymers containing epoxy groups, *J. Angew. Makromol. Chem.*, 48 (1975) 135-143.
 27. F. Švec, Reactive polymers, 56. Interaction of reactive sites of macroporous copolymers glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate, *Angew. Makromol. Chem.*, 144 (1986) 39-49.
 28. V. Šmigol, F. Švec, Synthesis and properties of uniform beads based on macroporous copolymer glycidyl methacrylate–ethylene dimethacrylate: A way to improve separation media for HPLC, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46 (1992) 1439–1448.
 29. V. Šmigol, F. Švec, J.M.J. Frechet, Use of polymeric catalysts in the pore-size-specific functionalization of porous polymers, *Macromolecules*, 26 (1993) 5615-5620.
 30. H. Kuroda, Z. Osawa, Synthesis and characterization of macroporous glycidyl methacrylate-divinylbenzene copolymer beads, *Eur. Polym. J.*, 31(1) (1995) 57–62.
 31. D. Horak, F. Švec, M. Ilavsky, M. Bleha, J. Baldrian, J. Kálal, Reactive Polymers. XXXVI. The effect of polymerization conditions on the porosity and mechanical properties of macroporous suspension copolymerization from glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate, *Angew. Makromol. Chem.*, 95 (1981) 117-127.
 32. D. Lindsay, D.C. Sherrington, Synthesis of chelating resins based on poly(styrene-co-divinylbenzene) and poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate), *React. Polym.*, 3 (1985) 327-339.
 33. M. Walenius, L. I. Kulin, P. Flodin, Synthesis and characterization of copolymers of trimethylolpropane trimethacrylate and glycidyl methacrylate in toluene. Part I, *React. Polym.*, 17(3) (1992) 309-323.

34. S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, Z. Savić, The influence of inert component composition on the porous structure of glycidyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate copolymers, *Angew. Makromol. Chem.*, 219 (1994)161-168.
35. A. Nastasović, "Sinteza i karakterisanje makroporoznih kopolimera na bazi metakrilata", Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1997.
36. D. Horak, F. Lednicky, M. Bleha, Effect of inert components on the porous structure of 2-hydroxyethyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymers, *Polymer* 37(19) (1996) 4243-4249.
37. J.R. Millar, D.G. Smith, W.E. Marr, T.R.E. Kressman, Solvent-modified polymer networks. Part I. The preparation and characterisation of expanded-network and macroporous styrene-divinylbenzene copolymers and their sulphonates, *J. Chem. Soc.*, (1963) 218-225.
38. D. Horak, F. Švec, M. Bleha, J. Kalal, Reactive polymers, XXXV. The effect of polymerization conditions on the specific surface area of macroporous copolymers from glycidylmethacrylate-ethylenedimethacrylate, *J. Angew. Makromol. Chem.*, 95 (1981) 109-115.
39. S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, The influence of the crosslinking agent on the pore structure on macroporous copolymers of glycidyl methacrylate, *J. Serb. Chem. Soc.*, 58(5) (1993) 343-348.
40. S. M. Jovanović, A. Nastasović, N. N. Jovanović, K. Jeremić, Targeted Porous Structure of Macroporous Copolymers Based on Glycidyl Methacrylate, *Mater. Sci. Forum*, 214 (1996) 155-162.
41. T. D. Jović, „Sinteza i karakterizacija makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) kopolimera“, Diplomski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2007.
42. D. Horak, Z. Pelzbauer, F. Švec, J. Labsky, M. Bleha, Reactive polymers, 46. The effect of diluents on the surface reactivity of polymers obtained from glycidyl methacrylate, *Angew. Makromol. Chem.*, 117 (1983)117-129.

43. P.D. Verweij, D.C. Sherrington, High-surface-area resins derived from 2,3-epoxypropyl methacrylate cross-linked with trimethylolpropane trimethacrylate. *J. Mater. Chem.*, 1991, 1, 371–374.
44. Z. Vuković, „Modifikacija porozne strukture Ca-smektita, kopolimera na bazi glicidilmetakrilata i njihovih kompozita“, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010.
45. P. Putanov, „Uvod u heterogenu katalizu“, Prosveta, Beograd, 1995.
46. J. Jagur-Grodynski, "Heterogenous modification of polymers, matrix and surface reactions", J. Wiley, Chichester, England, 1997.
47. „Comprehensive polymer science, the synthesis, characterization, reactions and applications of polymers“, Vol.6, Pergamon Press, Oxford, England, 1989.
48. F. Švec, H. Hrudkova, D. Horak, J. Kalal, Reactive polymers. VIII. Reaction of the epoxide groups of the copolymer glycidyl methacrylate – ethylenedimethacrylate with aliphatic amino compounds, *Angew. Makromol. Chem.*, 63 (1977) 23–36.
49. B.Paredes, S.González, M.Rendueles, M.A.Villa-García, M.Díaz, Influence of the amination conditions on the textural properties and chromatographic behaviour of amino-functionalized glycidyl methacrylate-based particulate supports, *Acta Materialia*, 51 (2003) 6189-6198.
50. E.Kalalova, Z.Radova, F.Švec, Reactive polymers—VII. Complexes of bivalent ions with reaction products of the copolymer glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate with 2-hydroxyethyl, ethyl and diethyl amine, *Eur. Polym. J.*, 13 (1977) 293-297.
51. E. Kalalova, J. Kalal, F. Švec, Reaktive polymere. V. Metallkomplexe polymergebundener schiffscher basen, *Angew. Makromol. Chem.* 54 (1976) 141-149.
52. F.Švec, A.Jeličkova, Reactive polymers, XXXIX. Synthesis of copolymers of glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate with aminopyridines and their sorption properties, *Angew. Makromol. Chem.*, 99 (1981) 11–22.
53. P.M. van Bekerel, P.D. Verweij, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, Metal uptake by didentate and tridentate pyrazole-containing ligands

- immobilized onto poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate), *Eur. Polym. J.*, 28 (1992) 747-754.
54. P.M. van Bekerel, M. Punt, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, Highly copper(II)-selective chelating ion-exchange resins based on bis(imidazole)-modified glycidyl methacrylate copolymers, *React. Funct. Polym.*, 32 (1997) 139-151.
55. P.M. van Bekerel, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, A. Zitsmanis, Metal-ion binding affinity of azole-modified oxirane and thiirane resins, *React. Funct. Polym.*, 27 (1995) 15-28.
56. D. Horak, J. Straka, J. Stokr, B. Schneieder, T.B. Tehnikova, F. Švec, Reactive polymers: 61. Reaction of macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) with phenol, *Polymer*, 32(6) (1991) 1135-1139.
57. R. R. Navarro, K. Sumi, M. Matsumura, Heavy metal sequestration properties of a new amine-type chelating adsorbent, *Wat. Sci. Tech.*, 38(4-5) (1998) 195-201.
58. D. Herault, C. Saluzzo, R. Duval, M. Lemaire, Preparation of monodisperse enantiomerically pure glycidyl methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate copolymers in dispersion copolymerization: Functionalization, *React. Funct. Polym.*, 66 (2006) 567-577.
59. F. Švec, J.M.J. Fréchet, Molded rigid monolithic porous polymers: an inexpensive, efficient, and versatile alternative to beads for the design of materials for numerous applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 34-48.
60. A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, Metal sorption on macroporous poly(GMA-co-EGDMA) modified with ethylene diamine, *React. Funct. Polym.*, 58(2) 139-147 (2004).
61. Lj. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević, Z. Vuković, Surface modification of macroporous glycidyl methacrylate based copolymers for selective sorption of heavy metals, *J. Mater. Sci.*, 42(10) (2007) 3326-3337.
62. A. Nastasović, D. Jakovljević, Z. Sandić, D. Đorđević, Lj. Malović, S. Kljajević, J. Marković, A. Onjia, Amino-functionalized glycidyl methacrylate based macroporous copolymers as metal ion sorbents, in: M.I. Barroso (Ed.),

- "Reactive and Functional Polymers Research Advances", Nova Science Publishers, New York, 2008, 79–112.
63. A.B. Nastasović, Z.P. Sandić, D.D. Maksin, A.E. Onjia, A.D. Milutinović-Nikolić, D.M. Jovanović, "Macroporous and non-porous amino-functionalized glycidyl methacrylate based copolymers for hexavalent chromium sorption", In Margaret P. Salden ed.: "Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies", Ch. 8, 155-172, Nova Science publishers, New York, 2011.
64. A. Nastasović, Z. Sandić, Lj. Suručić, D. Maksin, D. Jakovljević, A. Onjia, Kinetics of hexavalent chromium sorption on amino-functionalized macroporous glycidyl methacrylate copolymer, *J. Hazard. Mater.*, 171 (1-3) (2009) 153-159.
65. D.D. Maksin, A.B. Nastasović, A.D. Milutinović-Nikolić, Lj.T. Suručić, Z.P. Sandić, R.V. Hercigonja, A.E. Onjia, Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers, *J. Hazard. Mater.*, 209-210 (2012) 99-110.
66. Z.P. Sandić, A.B. Nastasović, N.P. Jović-Jovičić, A.D. Milutinović-Nikolić, D.M. Jovanović, Sorption of textile dye from aqueous solution by macroporous amino functionalized copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21(1) (2011) 234-242.
67. Z.P. Sandić, M.J. Žunić, D.D. Maksin, A.D. Milutinović-Nikolić, A.R. Popović, D.M. Jovanović, A.B. Nastasović, Glycidyl methacrylate macroporous copolymer grafted with diethylene triamine as sorbent for Reactive Black 5, *Hem. Ind.*, 68(6) 685–699 (2014).
68. D.D. Maksin, R.V. Hercigonja, M.Ž. Lazarević, M.J. Žunić, A.B. Nastasović, Modeling of kinetics of pertechnetate removal by amino-functionalized glycidyl methacrylate copolymer, *Polym. Bull.*, 68(2) (2012) 507-528.
69. R.V. Hercigonja, D.D. Maksin, A.B. Nastasović, S.S. Trifunović, P.B. Glodić, A.E. Onjia, Adsorptive removal of technetium-99 using macroporous poly(GMA-co-EGDMA) modified with diethylene triamine, *J. Appl. Polym. Sci.*, 123 (2012) 1273–1282.
70. N. Miletić, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, Macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) resins - Versatile

- immobilization supports for biocatalysts, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 56(4) (2009) 196-201.
71. N. Miletić, R. Rohandi, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, Surface modification of macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) resins for improved *Candida antarctica* lipase B immobilization, *React. Funct. Polym.*, 69 (2009) 68-75.
72. <http://textofvideo.nptel.iitm.ac.in/116104044/lec1.pdf>
73. http://tarek.kakhia.org/books_eng/Dyes_Colors_Pigments.Tarek_Kakhia.pdf
74. F.M.D. Chequer, G.A.R. de Oliveira, E.R.A. Ferraz, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, D.P. de Oliveira (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, Dr. Melih Gunay (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/53659. Available from: <http://www.intechopen.com/books/eco-friendly-textile-dyeing-and-finishing/textile-dyes-dyeing-process-and-environmental-impact>
75. A. Bafana, S.S. Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: past, present and the future, *Environ. Res.*, 19 (2011) 350–371.
76. M.V. Supekar, P.M. Nithyamol, A. Babu, J.T. Varkey, Analysis of different chemical dyes on fabrics based on their dyeing properties, *Int. J. Dev. Res.*, 4(8) (2014) 1779-1782.
77. H. Zollinger, Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments. In: "Color Chemistry", VCH Publishers, New York, USA, 1987.
78. K.Z. Elwakeel, M. Rekaby, Efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous media using glycidyl methacrylate resin modified with tetraethelenepentamine, *J. Hazard. Mater.*, 188 (2011) 10–18.
79. https://en.wikipedia.org/wiki/Colour_Index_International
80. <http://wanda.uef.fi/uku-vaitokset/vaitokset/2008/isbn978-951-27-0979-3.p>
81. J.A. Kiernan, Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, *Biotech Histochem.*, 76(5-6) (2001) 261-78.
82. H.B. Mansour, D. Corroler, D. Barillier, K. Ghedira, L. Chekir, R. Mosrati, Evaluation of genotoxicity and pro-oxidant effect of the azo dyes: Acids

- yellow 17, violet 7 and orange 52, and of their degradation products by *Pseudomonas putida* mt-2, *Food Chem. Toxicol.*, 45 (9) (2007) 1670-1677.
83. K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutat. Res.*, 277 (3) (1992) 201-220.
84. H.G. Dietrich, K. Golka, Bladder tumors and aromatic amines - historical milestones from Ludwig Rehn to Wilhelm Hueper. *Front. Biosci. (Elite Ed.)* 4 (2012) 279-288.
85. J.C. Arcos, M.F. Argus, "Chemical Induction of Cancer: Structural Bases and Biological Mechanisms", Academic Press, New York/London, 1974.
86. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:243:0015:0018:en:PDF>
87. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile eluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, 77 (2001) 247-255.
88. Y. Fu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresour. Technol.*, 79 (2001) 251-262.
89. S. Sen, G.N. Demirel, Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor, *Water Res.*, 37(8) (2003)1868-1878.
90. C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J. Membr. Sci.*, 269 (2006) 15-34.
91. C.C.I. Guaratini, M.V.B. Zanoni, Textile dyes, *Quím. Nova* 23(1) (2000) 71-78.
92. A.B. Dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.*, 98(12) (2007) 2369-2385.
93. Ratna, B.S. Padhi, Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation, *Int. J. Environ. Sci.*, 3(3) (2012) 940-955.
94. J.J. Pierce, Colour in textile effluents—the origins of problem, *J. Soc. Dyers Colour.*, 110 (2008) 131-133.
95. A. Kuleyin, F. Aydin, Removal of reactive textile dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by surfactant-modified natural zeolite, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 30 (2011) 141-151.

96. O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang, Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci.*, 30(4) (2000) 449-505.
97. P.I.M. Firmino, M.E.R. da Silva, F.J. Cervantes, A.D. Santos, Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. *Bioresour. Technol.*, 101(20) (2010) 7773-7779.
98. C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Delée, Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biot.*, 74(11) (1999) 1009-1018.
99. S.R. Couto, Dye removal by immobilised fungi, *Biotechnol. Adv.*, 27(3) (2009) 227-235.
100. Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments*, 37 (1997) 335–356.
101. M.N.V.R. Kumar, T.R. Sridhari, K.D. Bhavani, P.K. Dutta, Trends in colour removal from textile mill effluents, *Colorage*, 40 (1998) 25–34.
102. A.Y. Dursun, O. Tepe, G. Uslu, G. Dursun, Y. Saatci, Kinetics of Remazol Black B adsorption onto carbon prepared from sugar beet pulp, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 20 (2013) 2472–2483.
103. Z. Eren, F.N. Acar, Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash, *J. Hazard. Mater.*, 143 (2007) 226–232.
104. K.Z. El-wakeel, Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins, *J. Hazard. Mater.*, 167 (2009) 383–392.
105. Q. Liu, L. Wang, A. Xiao, J. Gao, W. Ding, H. Yu, J. Huo, M. Ericson, Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 181 (2010) 586–592.
106. J. H. Duffus, “Heavy metals”—a meaningless term (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 74(5) (2002) 793–807.
107. Katarina Trivunac, „Separacija jona metala kombinovanom kompleksirajućemikrofiltracionom metodom“, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2013.

108. P. B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Heavy Metals Toxicity and the Environment, *EXS*, 101 (2012) 133–164, http://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
109. World Health Organization, "Trace Elements in Human Nutrition and Health", WHO/FAO/IAEA, Geneva, Switzerland, 1996.
110. P. Tchounwou, C. Newsome, J. Williams, K. Glass, Copper-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells, *Metal Ions Biol, Med.*, 10 (2008) 285–290.
111. L.W. Chang, L. Magos, T. Suzuki (Eds.), "Toxicology of Metals", CRC Press, Boca Raton, USA, 1996.
112. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to human. Vol. 100C, International Agency for Research on Cancer Lyon, 2012.
113. I. Narin, Y. Surme, M. Soylak, M. Dogan, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Ambers orb 563 resin, *J. Hazard. Mater.*, 136 (2006) 579–584.
114. E. Uğuzdoğan, EB Denkbaş, OS Kabasakal, The use of polyethylene glycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel(II) and chromium(VI) ions, *J. Hazard. Mater.*, 177 (2010) 119–125.
115. International programme on chemical safety, Environmental health criteria 61: Chromium, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1988. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm#SectionNumber:3.1>
116. F.C. Richard, A.C.M. Bourg, Aqueous geochemistry of chromium: a review, *Water Res.*, 25 (1991) 807-816.
117. J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environ. Pollut.*, 107 (2000) 263-283.
118. J.O. Nriagu, Production and uses of chromium, In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), "Chromium in Natural and Human Environments", Wiley Interscience, New York, 1988. 81-104.
119. JA. Jacobs, S.M. Testa, Overview of chromium(VI) in the environment: background and history. In: J. Guertin, J.A. Jacobs, C.P. Avakian (Eds.) "Chromium (VI) Handbook", CRC Press, Boca Raton, USA, 2005. 1-22.

120. E.M. García, C. Cabrera, J. Sánchez, M.L. Lorenzo, M.C. López, Chromium levels in potable water, fruit juices and soft drinks: influence on dietary intake, *Sci. Total Environ.*, 241 (1999) 143-150.
121. U.S. Environmental Protection Agency, Toxicological Review of Hexavalent Chromium, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, 1998.
122. P. Miretzkya, A. Fernandez Cirelli, Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *J. Hazard. Mater.*, 180(1-3) (2010) 1-19.
123. M.J. Kendrick, M.T. May, M.J. Plishka, K.D. Robinson, Metals in biological systems, Ellis Horwood Ltd., England, 1992.
124. G. Bayramoglu, M.Y. Arica, Adsorption of Cr(VI) onto PEI immobilized acrylatebased magnetic beads: isotherms, kinetics and thermodynamics study, *Chem. Eng. J.*, 139 (2008) 20-28.
125. A. Bielicka, I. Bojanowska, A. Wiśniewski, Two Faces of Chromium - Pollutant and Bioelement, *Pol. J. Environ. Stud.*, 14(1) (2005) 5-10.
126. R. Codd, C.T. Dillon, A. Levina, P.A. Lay, Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell, *Coord. Chem. Rev.*, 537 (2001) 216-217.
127. Chromium in Drinking-Water, Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 2, Health Criteria and Other Supporting Information, 2nd ed., World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1996.
128. P.A. Kumar, M. Ray, S. Chakraborty, Adsorption behaviour of trivalent chromium on amine-based polymer aniline formaldehyde condensate, *Chem. Eng. J.* 149 (1-3) (2009) 340-347.
129. T. Kawasaki, K. Kono, T. Dote, K. Usuda, H. Shimizu, E. Dote, Markers of cadmium exposure in workers in a cadmium pigment factory after changes in the exposure conditions, *Toxicol. Ind. Health*, 20 (2004) 51-56.
130. S.E. Lorenz, R.E. Hamon, S.P. McGrath, P.E. Holm, T.H. Christensen, Applications of fertilizer cations affect cadmium and zinc concentrations in soil solutions and uptake by plants, *Eur. J. Soil. Sci.*, 45 (1994) 159-165.

131. http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/Interim_reviews/UNEP_GC26_INF_11_Add_2_Final_UNEP_Cadmium_review_and_appendix_Dec_2010.pdf
132. K. Nogawa, E. Kobayashi, Y. Okubo, Y. Suwazono, Environmental cadmium exposure, adverse effects and preventive measures in Japan, *Biometals*, 17 (2004) 581-587.
133. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, "Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposure in the Glass Manufacturing Industry", World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, vol. 58, WHO, Geneva, Switzerland, 1993, pp. 119–237.
134. D.S. Veselinović, I.A. Gržetić, Š.A. Đarmati, D.A. Marković. Stanja i procesi u životnoj sredini, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1995.
135. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132-c6.pdf>
136. B.R. Stern, Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations, *Toxicol Environ Health A*, 73(2) (2010) 114–127.
137. L. Järup, Hazards of heavy metal contamination, *Br. Med. Bull.*, 68 (2003) 167-182.
138. Lead, Environmental Health Criteria, vol. 165, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1995.
139. <https://en.wikipedia.org/wiki/Technetium>
140. K. Schwochau, Artificial occurrence, In: "Technetium: chemistry and radiopharmaceutical applications", 1st ed., Wiley-VCH, New York, pp. 10-34, 2000.
141. <https://en.wikipedia.org/wiki/Technetium-99m>
142. M. Garcia-Leon, 99Tc in the environment: sources, distribution and methods, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, 6(3) (2005) 253-259.
143. USEPA, Office of Air and Radiation, Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d, Values, Volume III: Review of Geochemistry and Available K_d

- Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium, EPA 402-R-04-002C, 2004.
144. USEPA (2002) EPA facts about technetium-99; <http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/radiation/pdfs/technetium.pdf>; Accessed June 13th 2011
 145. R. Amano, A. Ando, T. Hiraki, H. Mori, H. Matsuda, K. Hisada, Specific activity of $^{99m}\text{TcO}_4^-$ – eluates from clinical $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ generators, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 146(5) (1990) 359-365.
 146. S. Liu. D. S. Edwards, ^{99m}Tc -Labeled Small Peptides as Diagnostic Radiopharmaceuticals, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2235–2268.
 147. Fenglian Fu, Qi Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, 92 (2011) 407-418.
 148. J.F. Blais, S. Dufresne, G. Mercer, State of the art of technologies for metal removal from industrial effluents (article in French), *Rev. Sci. Eau.*, 2 (2000) 687-711.
 149. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34 (1999) 451–465.
 150. H. Qiu, L. Lv, B.C. Pan , Q.J. Zhang, W.M. Zhang, Q.X. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. Sci. B*, 10(5) (2009) 716-724.
 151. http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html
 152. S. Đ. Đorđević, V. J. Dražić, „Fizička hemija”, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1987.
 153. I.D. Holclajtner-Antunović, „Opšti kurs fizičke hemije”, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2000.
 154. Y. S. Ho, J. C. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Sep. Purif. Method.*, 29(2) (2000) 189-232.
 155. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Sven. Vetenskapsakad Handl.*, 24 (1898) 1-39.
 156. Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, B136 (2006) 681-689.

157. L. Caceres, M. Escudey, E. Fuentes, M. E. Baec, Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. *J. Hazard. Mater.*, 179(1-3) (2010) 795-803.
158. Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot. (Trans. Ichem. E, Part B)*, 76 (1998) 332-340.
159. K. K. H. Choy, J. F. Porter, G. McKay Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon, *Chem. Eng. J.*, 103(1-3) (2004) 133-145.
160. A.W.M. Ip, J.P. Barford, G. McKay, A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chem. Eng. J.*, 157(2-3) (2010) 434-442.
161. V. Vadivelan, K.V. Kumar Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interface Sci.*, 286 (2005) 90-100.
162. W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. AM. Soc. Civ. Eng.*, 89 (1963) 31-60.
163. G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II: kinetics, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2836-2842.
164. A.M. Donia, A.A. Atia, W.A. Al-Amrani, A.M. El-Nahas, Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica, *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 1544-1550.
165. A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid. Interface Sci.*, 276 (2004) 39-46.
166. B.S. Inbaraj, C.P. Chiu, G.H. Ho, J. Yang, B.H. Chen, Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(γ -glutamic acid), *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 1026-1035.
167. Y.S. Ho, Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent, *Bioresource Technol.*, 96 (2005) 1292-1296.

168. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156(1) (2010) 2–10.
169. H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385-471.
170. Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, and G. McKay, Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses, *Process Biochem.*, 39(6) (2004) 693–702.
171. I.J. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
172. G. Annadurai, L.Y. Ling, J.F. Lee, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *J. Hazard. Mater.*, 152(1) (2008) 337–346.
173. B. H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 144(2) (2008) 235-244.
174. H. Chen, G. Dai, J. Zhao, A. Zhong, J. Wu, H. Yan, Removal of copper(II) ions by a biosorbent—*Cinnamomum camphora* leaves powder. *J. Hazard. Mater.*, 177(1-3) (2010) 228-236.
175. Z.P. Sandić, „Sorpcija teških i plemenitih metala pomoću amino-funkcionalizovanih makroporoznih polimera na bazi glicidilmetakrilata”, Magistarski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2007.
176. A.M. Donia, A.A. Atia, K.Z. Al-wakeel, Gold(III) recovery using synthetic chelating resins with amine, thio and amine/mercaptan functionalities, *Sep. Purif. Technol.*, 42 (2005) 111-116.
177. P.A. Webb, C. Orr, “Analytical Methods in Fine Particle Technology”, Norcross, GA. : Micromeritics Instrument Corporation, Georgia, 1997.
178. P.K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigm.*, 56 (2003) 239-249.
179. F. Senkal, F. Bildik, E. Yavuz, A. Sarac, Preparation of poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfonamide based polystyrene resin with tertiary

- amine for the removal of dye from water, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 1471-1477.
180. Y. Yu, Y. Y. Zhuang, Z. H. Wang, M. Q. Qiu, Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin, *Chemosphere*, 54 (2004) 425-430.
181. C. Valderrama, J. L. Cortina, A. Farran, X. Gamisand, F. X .De las Heras, Evaluation of hyper-cross-linked polymeric sorbents (Macronet MN200 and MN300) on dye (Acid red 14) removal process, *React. Funct. Polym.*, 68 (2008) 679-691.
182. C. Long, A. Li, H. Wub, Q. Zhang, Adsorption of naphthalene onto macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent: Effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic properties, *Colloids Surfaces, A* 333 (2009) 150–155.
183. A. Marco, S. Esplugas, G. Saum, How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Water. Sci. Technol.*, 1997, 35, 321-27.
184. V.O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Recent progress on biosorption of heavy metals from liquid using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *CLEAN-Soil Air Water*, 36 (2008) 937–962.
185. A.E. Ofomaja, Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust, *Chem. Eng. J.*, 143 (2008) 85–95.
186. V. Ponnusami, S. Vikram, S.N. Srivastava, Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 152 (2008) 276–286.
187. A. Szyguła, E. Guibal, M. Ruiz, A.M. Sastre, The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan, *Colloids Surf. A*, 330 (2008) 219–226.
188. B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, T.R. Macedo, C. Airoidi, A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal, *J. Hazard. Mater.*, 181 (2010) 366–374.
189. A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 276 (2004)39–46.

190. H. Chen, G. Dai, J. Zhao, A. Zhong, J. Wu, H. Yan, Removal of copper(II) ions by a biosorbent—Cinnamomum camphora leaves powder, *J. Hazard. Mater.*, 177 (2010) 228–236.
191. C. Liu, “Study of polyamines-functionalized PGMA beads as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions”, PhD Thesis, National university of Singapore, Singapore, 2009.
192. B. Oram, The pH of water, Water Research Center, <http://www.water-research.net/ph.htm> (accessed Dec, 2011)
193. K.J. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 1993.
194. E. Coates, Aggregation of dyes in aqueous solutions, *J. Soc. Dyers Colour.*, 85 (1969) 355–368.
195. G.M. Walker, L.R. Weatherley, Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation, *Chem. Eng. J.*, 83 (2001) 201–206
196. A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study, *Chem. Eng. J.*, 175 (2011) 260–270.
197. M. Emine, Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 899–908.
198. V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 570–576.
199. F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.*, **153** (2009) 1–8
200. D. Kumar, J.P. Gaur, Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat, *Bioresour. Technol.* **102** (2011) 633–640.
201. Q. Sun, L. Yang, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water. Res.* **37** (2003) 1535–1544.

202. T.K. Saha, N.C. Bhoumik, S. Karmaker, M.G. Ahmed, H. Ichikawa, Y. Fukumori, Adsorption characteristics of Reactive Black 5 from aqueous solution onto chitosan, *Clean-Soil Air Water*, 39 (2011) 984–993.
203. S. Chatterjee, T. Chatterjee, S.H. Woo, Influence of the polyethyleneimine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive Black 5 from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 166 (2011) 168–175.
204. G.S. Kirk, L.S. Donald, Temperature effect on nickel sorption kinetics at the mineral–water interface, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65 (2001) 719–728.
205. K. Kesenci, R. Say, A. Denizli, Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 1443–1448.
206. B. Saha, R.J. Gill, D.G. Bailey, N. Kabay, M. Arda, Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336, *React. Funct. Polym.*, 60 (2004) 223–244.
207. N. Kabay, M. Arda, B. Saha, M. Streat, Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336, *React. Funct. Polym.*, 54 (2003) 103–115.
208. A. Baran, E. Bicak, S.H. Baysal, S. Onal, Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresour. Technol.*, 98 (2006) 661–665.
209. F. Gode, E. Pehlivan, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatitanion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, 119(1–3) (2005) 175–182.
210. G. Bayramoglu, M.Y. Arica, Ethylenediamine grafted poly(glycidylmethacrylate-co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions, *Sep. Purif. Technol.*, 45 (2005) 192–199.
211. G. Bayramoglu, M.Y. Arica, Adsorption of Cr(VI) onto PEI immobilized acrylate-based magnetic beads: Isotherms, kinetics and thermodynamics study, *Chem. Eng. J.*, 139 (2008) 20–28.
212. L. Uzun, A. Kara, N. Tüzmen, A. Karabaklan, N. Besirli, A. Denizli, Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4-triazole) copolymer beads for heavy-metal removal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (2006) 4276–4283.

213. C. Liu, R. Bai, L. Hong, Diethylenetriamine-grafted poly(glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption, *J. Colloid Interf. Sci.*, 303 (2006) 99–108.
214. X. Hua, J. Wang, Y. Liu, X. Li, G. Zenga, Z. Bao, X. Zeng, A. Chen, F. Longa, Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.*, 185 (2011) 306–314.
215. E. Pehlivan, S. Cetin, Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 448-453.
216. J. Gao, Y. Wang, W. Yang, Y. Li, Synthesis and characterization of adsorbent for Pb(II)-capture by using glow discharge electrolysis plasma, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31 (2010) 406-414.
217. A. Atia, A.M. Donia, S.A. Abou-El-Enein, A.M. Yousif, Studies on uptake behavior of copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties, *Sep. Purif. Technol.*, 33 (2003) 295–301.
218. A. Gupta, R. Jain, D.C. Gupta, Studies on uptake behavior of Hg(II) and Pb(II) by amine modified glycidyl methacrylate–styrene–N,N'-methylenebisacrylamide terpolymer, *React. Funct. Polym.*, 93 (2015) 22-29.
219. L. Jin, R. Bai, Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads, *Langmuir*, 18 (2002) 9765–9770.
220. L. D'Souza, P. Devi, D. Shridhar M.P., C.G. Naik, Use of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to study cadmium-induced changes in *Padina Tetrastromatica* (Hauck), *Anal. Chem. Insights* 3 (2008) 135–143.
221. K. Golcuk, A. Altun, M. Kumru, Thermal studies and vibrational analyses of m-methylaniline complexes of Zn(II), Cd(II) and Hg (II) bromides, *Spectrochim. Acta A*, 59 (2003) 841–847.
222. E. Guibal, C. Milot, O. Eterradosi, C. Gauffier, A. Domard, Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses, *Int. J. Biol. Macromol.*, 24 (1999) 49–59.

-
223. D.C. Pereira, D.L.A. de Faria, V.R.L. Constantino, Cu^{II} hydroxy salts: characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1678-4790.
224. N.V. Rathod, A. Rao, P. Kumar, K.L. Ramakumar, D.D. Malkhede, Studies on complexation and supercritical fluid extraction of Cd²⁺ with calixarenes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3933–3941.
225. L. Dambies, C. Guimon, S. Yiacoumi, E. Guibal, Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy, *Colloid. Surface. A*, 177 (2001) 203-214.
226. A. Kidouguchi, N. Kanda, S. Nagahara, Bench-scale continuous pyrolysis test of spent ion exchange resin, Proceedings of 7th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM '99), Nagoya, Japan; American Society of Mechanical Engineers: New York, 1999; CD-ROM.
227. E. Holm, T. Gäfvert, P. Lindhal, P. Roos, In situ sorption of technetium using activated carbon, *Appl. Radiat. Isot.*, 53 (2000) 153-157.

Biografija

Zvezdana Sandić je rođena 31. decembra 1968. godine u Banjoj Luci. Osnovnu i srednju školu je završila u rodnom gradu i diplomirala na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci.

Od juna 1999. godine je zaposlena na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci, a u oktobru iste godine je upisala postdiplomske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Magistarski rad, pod nazivom „Sorpcija teških i plemenitih metala pomoću amino-funkcionalizovanih makroporoznih polimera na bazi glicidilmetakrilata“, odbranila je 25. decembra 2007. godine.

U oktobru 2008. godine izabrana u zvanje višeg asistenta na Studijskom programu hemija Prirodno-matematičkog fakulteta u u Banjoj Luci.

Doktorsku disertaciju je prijavila na Hemijskom fakultetu u Beogradu u novembru 2012. godine.

Do sada je, u saradnji sa drugim autorima objavila 2 poglavlja u tematskim zbornicima međunarodnog značaja (M14) i 11 naučnih radova, od toga 3 u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), 2 u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), 3 u međunarodnim časopisima (M23) i 1 rad u časopisu međunarodnog značaja (M51). Takođe, objavila je 25 saopštenja na naučnim skupovima, od čega 7 na skupovima međunarodnog značaja štampana u cjelini (M33), 7 na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34), 2 na skupovima nacionalnog značaja štampana u cjelini (M63) i 9 na skupovima nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64).

Živi i radi u Banjoj Luci.

Изјава о ауторству

Потписана Звјездана Сандић

број индекса

Изјављујем

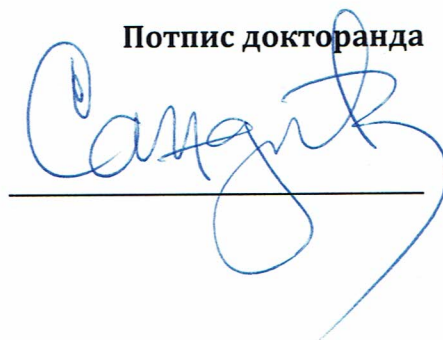
да је докторска дисертација под насловом

**Испитивање уклањања одабраних текстилних боја и тешких метала из
отпадних вода помоћу аминок-функционализованих макропорозних
полимера на бази глицидилметакрилата**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 13.6.2016. год.

Потпис докторанда



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Звјездана Сандић

Број индекса

Студијски програм _____

Наслов рада Испитивање уклањања одабраних текстилних боја и тешких метала из отпадних вода помоћу аминок-функционализованих макропорозних полимера на бази глицидилметакрилата

Ментор Проф. Др Александар Поповић

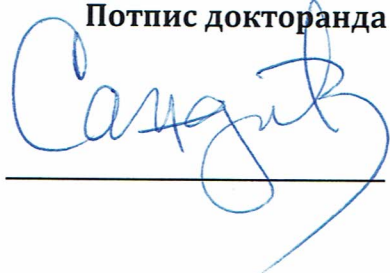
Потписана ЗВЈЕЗДАНА САНДИЋ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

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

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

У Београду, 13.6.2016. год.

Потпис докторанда


Изјава о коришћењу

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

Испитивање уклањања одабраних текстилних боја и тешких метала из отпадних вода помоћу аминок-функционализованих макропорозних полимера на бази глицидилметакрилата

која је моје ауторско дело.

Дисертацију, са свим прилозима, предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 13. 6. 2016. год.

Потпис докторанда



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

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

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

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

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

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