



Univerzitet u Beogradu  
Tehnološko-metalurški fakultet

Dragoslav S. Budimirović

**NOVE FORME ADSORPCIONI  
MATERIJALA NA BAZI MODIFIKOVANIH  
UGLJENIČNIH NANOCEVI ZA  
UKLANJANJE JONA ARSENA, OLOVA I  
KADMIJUMA IZ VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2017



University of Belgrade  
Faculty of Technology and Metallurgy

Dragoslav S. Budimirović

**NEW FORMS OF ADSORBENT  
MATERIALS BASED ON MODIFIED  
CARBON NANOTUBES FOR ARSENIC,  
LEAD AND CADMIUM IONS REMOVAL  
FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017



---

PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE

---

Mentor: Dr Aleksandar Marinković, docent  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Komentor: Dr Zlate Veličković, docent  
Univerziteta odbrane u Beogradu, Vojna akademija

---

Član: Dr Petar Uskoković, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Član: Dr Dušan Antonović, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Član: Dr Antonije Onjia, naučni savetnik  
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

---

Datum odbrane:

---

## ZAHVALNICA

*Zahvaljujem se svima koji su pomogli izradu ove doktorske disertacije.*



---

INFORMACIJE O DOKTORSKOJ DISERTACIJI

---

Naslov doktorske disertacije: Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode

---

Rezime: Cilj ove doktorske disertacije se odnosio na sintezu novih nanostrukturnih materijala na bazi modifikacije ugljeničnih nanocevi, optimalnih adsorpcionih svojstava primenljivih u realnim sistemima.

U prvom delu ispitivanja sintetizovana su dva adsorbenta nanošenjem nano depozita  $\alpha$ -FeOOH i hibridnog  $\alpha$ -FeOOH/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> na funkcionalizovane MWCNT pomoću „šest grana” (eng. *six arm*) 6-amino-polietilenglikola (PEG/MWCNT). Dobijeni su Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenti koji su upotrebljeni za uklanjanje As(V) iz vodenih rastvora. Ispitivan je uticaj pH vrednosti rastvora, vremena kontakta, početnih koncentracija arsena i temperature u šaržnom sistemu. Kinetiku procesa adsorpcije najbolje opisuje model pseudo drugog reda i Weber-Morisov model koji predviđa da je unutar-čestična difuzija korak koji kontroliše ukupnu brzinu procesa. Kompetitivna kinetička studija u prisustvu kompetitivnih jona pokazala je mali uticaj na kapacitet i kinetiku uklanjanja arsena. Termodinamički parametri su pokazali da je adsorpcija spontan i endoterman proces. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti ispitivanih adsorbenata, određeni prema modelu Langmuirove adsorpcione izoterme su 49,39 mg/g za Fe/PEG/MWCNT i 59,78 mg/g za Fe-Mn/PEG/MWCNT. Dvostepeni proces uklanjanja u šaržnoj studiji je uspešno izvršen upotrebom PEG/MWCNT za uklanjanje katjona Pb<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> u prvom stepenu i Fe- ili Fe-Mn/PEG/MWCNT za uklanjanje As(V) u drugom stepenu.

U drugom delu rada izvršena je modifikacija MWCNT sa poliamidoamino dendrimernim strukturama u višestepenom

---

---

procesu i dobijeni su A1- i A2/MWCNT adsorbenti koji su korišćeni za uklanjanje katjona  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$ . A1- i A2/MWCNT adsorbenti su dalje tretirani nanošenjem nano depozita  $\alpha$ -FeOOH i tako su dobijeni A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbenti koji su korišćeni za uklanjanje As(V). Ispitivan je uticaj pH vrednosti rastvora, vremena kontakta, početnih koncentracija i temperature u šaržnom sistemu. Modelovanjem adsorpcionih podataka pomoću Langmuir-ove adsorpcione izoterme dobijeni su sledeći adsorpcioni kapaciteti: 18,8 mg/g za As(V), 60,1 i 44,2 mg/g za  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  na A2/MWCNT, respektivno. Međutim, ostvareni su kapaciteti od 27,55 i 29,75 mg/g pri uklanjanju As(V) na A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH). Termodinamički parametri su pokazali da je adsorpcija spontan i endoterman proces. Rezultati studije uticaja kompetitivnih jona: bikarbonata, sulfata, fosfata, silikata, hromata, fluorida i prirodnih organskih materija, na primer huminske kiseline, pokazali su visok efekat fosfata na smanjenje efikasnosti adsorpcije arsena. Kinetiku procesa adsorpcije najbolje opisuje model pseudo drugog reda i Weber-Morisov model koji predviđa da je unutar-čestična difuzija korak koji kontroliše ukupnu brzinu procesa. Takođe, iz kinetičkih podataka je dobijena i aktivaciona energija: 8,85 kJ/mol za  $Cd^{2+}$ , 9,25 kJ/mol za  $Pb^{2+}$  i 7,98 kJ/mol za As(V).

Kako bi se minimizovao negativni uticaj samih istraživanja na životnu sredinu primenjene su različite metode optimizacije koje omogućavaju postizanje najboljih rezultata sa minimalnim brojem eksperimenata, kao i optimalna tumačenja dobijenih rezultata.

---

Ključne reči: arsen, olovo, kadmijum, višeslojne ugljenične nanocevi, adsorpcija, nanokompoziti

---

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

---

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

---

UDK:

---



---

INFORMATION REGARDING Ph.D Thesis

---

Title: New forms of adsorbent materials based on modified carbon nanotubes for arsenic, lead and cadmium ions removal from water

---

Abstract: The goal of this doctoral thesis was related to the synthesis and modification of new nanostructured materials based on carbon nanotubes, the optimum adsorption properties applicable to real systems.

In the first part, a novel adsorbents, 6-arm amino polyethylene glycol functionalized multiwall carbon nanotubes (PEG/MWCNT) loaded with  $\alpha$ -FeOOH (Fe/PEG/MWCNT), and hybrid  $\alpha$ -FeOOH/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nano-deposit (Fe-Mn/PEG/MWCNT) were used for As (V) removal. In a batch test, the influence of pH, contact time, initial ion concentration and temperature on adsorption efficiency was studied. Time-dependent adsorption was best described by pseudo-second-order kinetic model and Weber–Morris model which predicted intra-particle diffusion as a rate-controlling step of overall process. Competitive kinetic study in the presence of interfering ions shows low detrimental effect on both capacity and kinetic of As(V) removal. Thermodynamic parameters showed that the adsorption was spontaneous and endothermic processes. High adsorption capacities: 49,39 and 59,78 mg/g were obtained for Fe/- and Fe–Mn/PEG/MWCNT, respectively, and multi-cycle reusability indicated high applicability of obtained material. Two step removal processes, in a batch study, was successfully performed by using PEG/MWCNT for cations removal in the first step, and Fe or Fe–Mn/PEG/MWCNT for As(V) removal in the second.

In the second part, the multistage synthesis of the multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) modified with polyamidoamine dendrimers, A1/ and A2/MWCNT, capable for cation removal

---

---

was presented in this work. Furthermore, a novel adsorbents based on these precursor materials and modified with goethite nano-deposit,  $\alpha$ -FeOOH, produced A1/ and A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbents used for As(V) removal. In a batch test, the influence of pH, contact time, initial ion concentration and temperature on adsorption efficiency were studied. Adsorption data modeling, by using Langmuir isotherm, revealed good adsorption capacities of 18,8 mg/g for As(V), 60,1 and 44,2 mg/g for  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on A2/MWCNT, respectively. Moreover, 27,55 and 29,75 mg/g of As(V) removal on A1/ and A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) were obtained, respectively. Thermodynamic parameters showed that the adsorption were spontaneous and endothermic processes. Results of the study of influences of competitive ions: bicarbonate, sulfate, phosphate, silicate, chromate, fluoride and natural organic matter (NOM), i.e. Humic acid (HA), showed highest effect of phosphate on decrease of arsenate adsorption. Time-dependent adsorption was best described by pseudo-second-order kinetic model and Weber-Morris model which predicted intra-particle diffusion as a rate-controlling step. Also, activation energy ( $E_a$ ): 8,85 kJ/mol for  $Cd^{2+}$ , 9,25 kJ/mol for  $Pb^{2+}$  and 7,98 kJ/mol for As(V), were obtained from kinetic data.

In order to minimize the negative impact of the environmental research itself, various optimization methods have been applied which enable the achievement of the best results with a minimum number of experiments, as well as optimal interpretation of the results obtained.

---

Key words: arsenic, lead, cadmium, multiwall carbon nanotubes, adsorption

---

Scientific field: Applied sciences

---

Scientific discipline: Environmental Engineering

---

UDK:

---



# Sadržaj

<b>Spisak skraćenica</b> -----	<b>iv</b>
<b>Spisak slika</b> -----	<b>vi</b>
<b>Spisak tabela</b> -----	<b>ix</b>
<b>1 Uvod</b> -----	<b>1</b>
<b>2 Teorijski deo</b> -----	<b>4</b>
<b>2.1 Poreklo, oblici i uticaj arsena, olova i kadmijuma na kvalitet vode za piće</b> -----	<b>4</b>
2.1.1 Arsen-----	5
2.1.1.1 Specijacije neorganskog arsena u vodi-----	11
2.1.2 Olovo i kadmijum-----	15
2.1.2.1 Specijacije neorganskog olova u vodi-----	17
2.1.2.2 Specijacije neorganskog kadmijuma u vodi-----	18
<b>2.2 Pregled postojećih metoda za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vode za piće</b> <b>19</b>	
2.2.1 Procesi precipitacije-----	21
2.2.2 Koagulacija i flokulacija-----	23
2.2.3 Jonska izmena-----	24
2.2.4 Membranska filtracija-----	24
<b>2.3 Adsorpcija</b> -----	<b>26</b>
2.3.1 Modeli za definisanje ravnotežnog stanja procesa adsorpcije-----	29
2.3.2 Kinetika adsorpcije-----	33
2.3.2.1 Reakcioni modeli adsorpcije-----	35
2.3.2.1.1 Jednačina pseudo-prvog reda-----	35
2.3.2.1.2 Jednačina pseudo-drugog reda-----	35
2.3.2.1.3 Elovich-ev model-----	36
2.3.2.2 Difuzioni modeli adsorpcije-----	37
2.3.2.2.1 Difuzioni modeli tečnog filma-----	37
2.3.2.2.1.1 Zakon linearne pokretačke sile-----	37
2.3.2.2.1.2 Boyd-ov model-----	37
2.3.2.2.2 Unutar-čestični difuzioni modeli-----	38
2.3.2.2.2.1 Difuzioni model na homogenoj čvrstoj podlozi (HSDM)-----	38
2.3.2.2.2.2 Dimvald-Vagnerov ( <i>Dumwald-Wagner</i> ) model-----	39
2.3.2.2.2.3 Dupli eksponencijalni model (DEM)-----	39
2.3.2.2.2.4 Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije-----	40
<b>2.4 Pregled materijala za adsorpciju</b> -----	<b>41</b>
2.4.1 Aktivni ugalj-----	41
2.4.2 Adsorbenti niske cene koštanja-----	43
2.4.2.1 Poljoprivredni proizvodi i njihovi nusproizvodi-----	43
2.4.2.2 Industrijski nusproizvodi/otpadi-----	44
<b>2.5 Nanomaterijali u procesu adsorpcije</b> -----	<b>47</b>
2.5.1 Metalne nanočestice-----	47
2.5.2 Grafeni-----	48
2.5.3 Ugljenične nanocevi-----	49
2.5.3.1 Funkcionalizacija CNT-----	53
<b>2.6 Predikcija adsorpcije</b> -----	<b>55</b>
2.6.1 Regresiona analiza-----	55
2.6.2 Segmentirana linearna regresiona analiza-----	60

2.6.3	Levenberg-Marquardt i Ortogonalna regresiona razdaljina - algoritam	61
2.6.3.1	Ab initio izvođenje ODR	63
2.6.3.2	Funkcije greške	65
2.6.4	Metoda odzivnih površina	67
2.6.5	Modelovanje procesa adsorpcije	68
<b>2.7</b>	<b>Metode karakterizacije</b>	<b>69</b>
2.7.1	Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	69
2.7.2	Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	70
2.7.3	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	71
2.7.4	Određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET)	72
2.7.5	Termogravimetrijska analiza (TGA)	73
2.7.6	Indukovano kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)	73
<b>3</b>	<b>Eksperimentalni deo</b>	<b>74</b>
<b>3.1</b>	<b>Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT</b>	<b>74</b>
3.1.1	Materijali	74
3.1.2	Metode pripreme adsorbenata	75
3.1.2.1	Sinteza PEG/MWCNT (PEG-NH <sub>2</sub> /MWCNT)	75
3.1.2.2	Sinteza Goetit/PEG-6-amino/MWCNT i Fe-Mn/PEG-6-amino/MWCNT adsorbenata	76
3.1.3	Eksperimenti adsorpcije	77
3.1.4	Metode karakterizacije	78
3.1.5	Optimizacija pripreme adsorbenata	79
3.1.6	Modelovanje procesa adsorpcije	80
<b>3.2</b>	<b>Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera modifikovanih MWCNT</b>	<b>82</b>
3.2.1	Materijali	82
3.2.2	Priprema adsorbenata	82
3.2.2.1	Sinteza amino-modifikovanih MWCNT	83
3.2.2.2	Sinteza A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)	84
3.2.3	Eksperimenti adsorpcije	84
3.2.4	Metode karakterizacije	85
<b>4</b>	<b>Rezultati i diskusija</b>	<b>86</b>
<b>4.1</b>	<b>Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT</b>	<b>86</b>
4.1.1	Optimizacija pripreme adsorbenata	86
4.1.2	Karakterizacija adsorbenata	89
4.1.2.1	Teksturalna svojstva, pH <sub>pzc</sub> i zeta potencijal	89
4.1.2.2	XRD analiza	90
4.1.2.3	Morfološka karakterizacija	91
4.1.2.4	FTIR analiza pre i posle adsorpcije	92
4.1.2.5	TGA analiza	94
4.1.3	Uticaj pH na efikasnost adsorpcije	95
4.1.4	Adsorpcione izoterme	97
4.1.5	Evaluacija sistema PEG/MWCNT i Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata za uklanjanje neorganskog As, Cd <sup>2+</sup> i Pb <sup>2+</sup> u dvostepenom procesu	102
4.1.6	Termodinamika adsorpcionog procesa	105
4.1.7	Kinetička studija	106
4.1.8	Efekat kompetitivnih jona	111
4.1.9	Kompetitivna kinetička studija	116
4.1.10	Adsorpcija/desorpcija	117
4.1.11	Komparativna analiza adsorpcionih performansi MWCNT/ugljeničnih materijala i drugih adsorbenata	119

<b>4.2 Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera modifikovanih MWCNT</b> -----	<b>124</b>
4.2.1 Optimizacija pripreme adsorbenata -----	124
4.2.2 Karakterizacija adsorbenata -----	126
4.2.2.1 Teksturalne osobine i $pH_{pzc}$ -----	126
4.2.2.2 FTIR -----	126
4.2.2.3 Morfološka karakterizacija -----	128
4.2.3 Uticaj pH na efikasnost adsorpcije -----	129
4.2.4 Adsorpcione izoterme -----	132
4.2.5 Termodinamika adsorpcionog procesa -----	135
4.2.6 Kompetitivna adsorpcija As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) -----	138
4.2.7 Kompetitivna adsorpcija Cd <sup>2+</sup> i Pb <sup>2+</sup> jona na A2/MWCNT -----	139
4.2.8 Kinetika adsorpcije -----	140
<b>5 Zaključak</b> -----	<b>144</b>
<b>6 Literatura</b> -----	<b>148</b>
<b>Biografija autora</b> -----	<b>163</b>

## Spisak skraćenica

ATSDR	Agencija za registar bolesti i toksičnih supstanci ( <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i> )
BET	Adsorpciono-desorpciona metoda ( <i>Brunauer-Emmett-Teller</i> )
CNT	Ugljenične nanocevi
DIEA	<i>N,N'</i> -diizopropiletilamin
DMF	Dimetilformamid
d-MWCNT	MWCNT funkcionalizovane dietilentriaminom
DW	Dejonizovana voda
EA	Etil-akrilat
EDA	Etilendiamin
e-MWCNT	MWCNT funkcionalizovane etilendiaminom
FEG-SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom elektrona/primenom polja
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
HA	Huminska kiselina
HFO	Hidratisani gvožđe(III)-oksid
IARC	Međunarodna agencija za istraživanje raka ( <i>International Agency for Research on Cancer</i> )
ICP-MS	Indukovano spregnuta plazma u kombinaciji sa masenom spektrometrijom
LM	Levenberg-Marquardt algoritam
MDK	Maksimalno dozvoljena koncentracija
MWCNT	Višeslojne ugljenične nanocevi
N-HATU	<i>O</i> -(7-azabenzotriazol-1-il)- <i>N,N,N',N'</i> -tetrametiluronium heksafluorofosfat
n-MWCNT	Netretirane MWCNT
NOM	Prirodne organske materije

---

NZVI	Nanočestice na bazi nulavalentnog gvožđa
ODR	Ortogonalna regresiona razdaljina ( <i>Orthogonal distance regression</i> )
o-MWCNT	Oksidovane MWCNT
PEG	Polietilen glikol
PEG-NH <sub>2</sub> ili PEG	Polietilen-glikol-6-amino, „šest grana”
PEG-NH <sub>2</sub> /MWCNT ili PEG/MWCNT	Polietilen glikol-6-amino funkcionalizovane MWCNT
ppb	Delova na milijardu (1:10 <sup>9</sup> )
ppm	Delova na milion (1:10 <sup>6</sup> )
PSE	Periodni sistem elemenata
PSO	Pseudo drugog reda
PTFE	Poli(tetrafluoroetilen)
RSM	Metoda odzivnih površina ( <i>Response Surface Methodology</i> )
SAD	Sjedinjene Američke Države
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SWCNT	Jednoslojne ugljenične nanocevi
TCLP	Proceduri ispitivanja toksičnih karakteristika nakon izluživanja ( <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i> )
TGA	Termogravimetrijska analiza
THF	Tetrahidrofurana
t-MWCNT	MWCNT funkcionalizovane trietilentetraaminom
US EPA	Agencija za zaštitu životne sredine SAD ( <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
WHO	Svetska zdravstvena organizacija ( <i>World Health Organization</i> )
XRD	Rendgenska difrakcija X zracima ( <i>X-ray diffraction</i> )

---

## Spisak slika

<b>Slika 1.</b> Zemlje u kojima su registrovane povećane koncentracije arsena u podzemnim ili površinskim vodama [12].....	7
<b>Slika 2.</b> Globalna distribucija stanovništva pod uticajem kontaminacije arsenom: a) > 50 ppb As, b) > 10 ppb As.....	9
<b>Slika 3.</b> Distribucija jonskih vrsta As(V) u zavisnosti od pH vrednosti .....	13
<b>Slika 4.</b> Distribucija jonskih vrsta As(III) u zavisnosti od pH vrednosti .....	15
<b>Slika 5.</b> Distribucija jonskih vrsta Pb <sup>2+</sup> u zavisnosti od pH vrednosti .....	18
<b>Slika 6.</b> Distribucija jonskih vrsta Cd <sup>2+</sup> u zavisnosti od pH vrednosti.....	19
<b>Slika 7.</b> Grafen – jedan sloj .....	49
<b>Slika 8.</b> Jednoslojne ugljenične nanocevi – SWCNT.....	50
<b>Slika 9.</b> Višeslojne ugljenične nanocevi - MWCNT.....	51
<b>Slika 10.</b> Oksidovane SWCNT (SWCNT-COOH) (za crtanje 3D strukture i minimizaciju energije korišćen program NanoEngineer-1.....	54
<b>Slika 11.</b> SWCNT- COCl.....	55
<b>Slika 12.</b> SWCNT- CO-NH <sub>2</sub> .....	55
<b>Slika 13.</b> ODR i LM metoda .....	62
<b>Slika 14.</b> Uporedni prikaz ODR i LM metode .....	65
<b>Slika 15.</b> Reakciona šema dobijanja PEG/MWCNTs (a), i struktura agensa za modifikaciju PEG-6-amino „šest grana” (b) [81].....	75
<b>Slika 16.</b> Šematski sinteze adsorbenta u sistemu voda/ksilen primenjen za kontrolisano taloženje goetita na PEG/MWCNT .....	77
<b>Slika 17.</b> Šematski prikaz modifikacije MWCNT: oksidacija, o-MWCNT (a), funkcionalizacija o-MWCNT sa EDA (e-MWCNT) (b), nukleofilna adicija e-MWCNT na EA (A1/MWCNT) (c) i sinteza druge generacije adsorbenta A2/MWCNT (e).....	83
<b>Slika 18.</b> Dijagram koji predstavlja odnos kapaciteta ( $q_e$ ) prema $C_{[FeSO_4]}$ i $C_{[NaHCO_3]}$ za Fe/PEG/MWCNT (a); $q_e$ prema $C_{[FeSO_4]}$ i $C_{[KMnO_4]}$ za Fe-Mn/PEG/MWCNT (b); i $q_e$ za oba adsorbenta prema procentu nanetog gvožđa (c) ( $C_{i[As(V)]}=0,1 \text{ mg/dm}^3$ , $m/V=100 \text{ mg/dm}^3$ , $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	87
<b>Slika 19.</b> XRD spektri PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata.....	91
<b>Slika 20.</b> FEG-SEM slike Fe/PEG/MWCNT (a) i Fe-Mn/PEG/MWCNT (b) adsorbenata .....	92
<b>Slika 21.</b> FTIR spektri PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT pre i Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT/As posle As(V) adsorpcije .....	93
<b>Slika 22.</b> TGA (a) i DTG (b) krive PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata .....	94

<b>Slika 23.</b> Uticaj pH na As(V) uklanjanje pomoću PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT ( $C_{i[As(V)]} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), i $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ jona pomoću PEG/MWCNT ( $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	96
<b>Slika 24.</b> Fitovanje ODR metodom sa Freundlich adsorpcionom izotermom za uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT a) i Fe-Mn/PEG/MWCNT b) ( $C_{i[As(V)]} = 0,10 - 10,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $\text{pH} = 6,0$ ).....	100
<b>Slika 25.</b> Šematski prikaz dijagrama toka dvostepenog adsorpcionog sistema .....	103
<b>Slika 26.</b> Grafik za pseudo-n-ti red adsorpcije As(V) pomoću Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $\text{pH} = 6,0$ ).....	108
<b>Slika 27.</b> Model unutar-čestične difuzije za adsorpciju As(V) na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 298 \text{ K}$ , $\text{pH} = 6,0$ ).....	110
<b>Slika 28.</b> Efekat fosfata na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	113
<b>Slika 29.</b> Efekat sulfata na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	113
<b>Slika 30.</b> Uticaj jonske jačine na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	114
<b>Slika 31.</b> Efekat silicijuma na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	114
<b>Slika 32.</b> Efekat $\text{Ca}^{2+}$ na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	115
<b>Slika 33.</b> Efekat $\text{Mg}^{2+}$ na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $C_{i[As(V)]} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	115
<b>Slika 34.</b> Mehanizam adsorpcije/desorpcije As(V) na Fe/PEG/MWCNT.....	117
<b>Slika 35.</b> FTIR spektar A2/MWCNT pre i posle adsorpcije $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ (a) i FTIR spektar A1/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) pre i posle adsorpcije As(V) (b), ( $C_i = 5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $\text{pH} = 6$ ).....	127
<b>Slika 36.</b> FEG-SEM slike A2/MWCNT (a) i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) (b).....	129
<b>Slika 37.</b> Distribucija jonskih vrsta u zavisnosti od pH vrednosti, adsorpcija i desorpcija $\text{Cd}^{2+}$ (a), $\text{Pb}^{2+}$ (b) na A2/MWCNT, i As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) (c), [ $C_i = 0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $t = 90 \text{ min}$ . $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ]. .....	131
<b>Slika 38.</b> Adsorpcione izoterme $\text{Cd}^{2+}$ (a), $\text{Pb}^{2+}$ (b) na A2/MWCNT i As(V) jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) (c) na 298, 308 i 318 K, ( $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $\text{pH} = 6$ ). .....	133
<b>Slika 39.</b> Efekat ko-egzistirajućih anjona i HA na adsorpciju As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) ( $C_{i[As(V)]} = 0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ , $\text{pH} = 6$ ).....	139
<b>Slika 40.</b> Promene adsorpcionog kapaciteta u zavisnosti od odnosa $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ u binarnom metalnom rastvoru ( $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , $t = 60 \text{ min}$ , $T = 298 \text{ K}$ i $\text{pH} = 6$ ).....	140

**Slika 41.** Vremenska zavisnost adsorpcije  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  jona na A2/MWCNT, i As(V) jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) ( $C_{i[Pb^{2+}]} = 0,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[Cd^{2+}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[As(V)]} = 0,2 \text{ mg/L}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $pH=6$ )..... 141

**Slika 42.** Grafik modela unutar-čestične difuzije na 298 K ( $C_{i[Pb^{2+}]} = 0,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[Cd^{2+}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[As(V)]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $pH=6$ )... 142



## Spisak tabela

<b>Tabela 1.</b> Klasifikacija agenasa prema IARC-u .....	4
<b>Tabela 2.</b> Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) As, Pb i Cd u vodi za piće.....	5
<b>Tabela 3.</b> Koncentracija arsena u podzemnim vodama i populacija izložena riziku [13]	8
<b>Tabela 4.</b> Najčešći oblici arsena u prirodi .....	11
<b>Tabela 5.</b> Reakcije i konstante ravnoteže za As(V).....	12
<b>Tabela 6.</b> Distribucija jonskih oblika arsena As(III) i As(V) u zavisnosti od pH [14] ...	13
<b>Tabela 7.</b> Reakcije i konstante ravnoteže za As(III).....	14
<b>Tabela 8.</b> Klasifikacija arsena, olova i kadmijuma prema IARC-u.....	16
<b>Tabela 9.</b> Reakcije i konstante ravnoteže za Pb(II) .....	17
<b>Tabela 10.</b> Usporedni pregled najvažnijih tehnologija za uklanjanje arsena i teških metala .....	21
<b>Tabela 11.</b> Jednačine adsorpcionih izoterma korišćene za fitovanje eksperimentalnih podataka .....	33
<b>Tabela 12.</b> ANOVA tablica .....	58
<b>Tabela 13.</b> Lista funkcija greške i odgovarajuće jednačine.....	66
<b>Tabela 14.</b> Eksperimentalni plan za RSM i eksperimentalni rezultati za adsorbente Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT ( $C_i[\text{As(V)}] = 0,1 \text{ mg/dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	80
<b>Tabela 15.</b> Konstante formiranja površinskih kompleksa adsorpcije As(V) na goetitu i parametri upotrebljeni u 2-pK DLM modelu .....	81
<b>Tabela 16.</b> Elementarna analiza i $DA_{Kaiser}$ za s-, e-, d-, t- i PEG-MWCNT.....	88
<b>Tabela 17.</b> Specifična površina, zapremina i prečnik pora, $pH_{PZC}$ i zeta potencijal s-, o-, e-, PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata. ....	89
<b>Tabela 18.</b> Parametri adsorpcionih izoterma dobijenih ODR metodom .....	98
<b>Tabela 19.</b> Parametri adsorpcionih izoterma dobijenih LM metodom.....	99
<b>Tabela 20.</b> Eksperimentalni rezultati za $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ i As(V) uklanjanje na PEG-MWCNT na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [81].....	102
<b>Tabela 21.</b> Određivanje neorganskog As, $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ koncentracija u modelu i realnom uzorku vode .....	104
<b>Tabela 22.</b> Određivanje kapaciteta PEG/MWCNT, $q_1$ , i Fe/PEG/MWCNT, $q_2$ , upotrebom modela i realnog uzorka vode u odnosu na neorganski As, $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ ....	104
<b>Tabela 23.</b> Određivanje kapaciteta PEG/MWCNT, $q_1$ , i Fe-Mn/PEG/MWCNT, $q_2$ , upotrebom modela vode u odnosu na neorganski As, $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ .....	105
<b>Tabela 24.</b> Izračunate Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za As(V) adsorpciju .....	106

<b>Tabela 25.</b> Izračunate Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{As(V)}$ adsorpciju na PEG-MWCNT na 298, 308 i 318 K [81] .....	106
<b>Tabela 26.</b> Kinetički parametri dobije i pomoću Levenberg–Marquardt (LM) algoritma .....	107
<b>Tabela 27.</b> Konstante brzine za $\text{As(V)}$ adsorpciju na Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT dobijene na 25, 35 i 45 °C pomoću PSO jednačine .....	109
<b>Tabela 28.</b> Rezultati fitovanja W-M modela za Fe- i Fe–Mn/PEG/MWCNT adsorbente .....	109
<b>Tabela 29.</b> Efikasnost uklanjanja neorganskog As pomoću Fe/- i Fe–Mn/PEG/MWCNT u prisustvu ometajućih anjona .....	111
<b>Tabela 30.</b> Efikasnost uklanjanja neorganskog As pomoću Fe/- i Fe–Mn/PEG/MWCNT u prisustvu ometajućih katjona .....	112
<b>Tabela 31.</b> Sadržaj jona u realnom uzorku vode, uzorak vode za navodnjavanje (IWS) .....	112
<b>Tabela 32.</b> Rezultati pseudo n-tog fitovanja za uklanjanje arsena u prisustvu ometajućih jona .....	116
<b>Tabela 33.</b> Rezultati adsorpciono/desorpcionih ciklusa za Fe/i Fe-Mn/PEG/MWCNT .....	118
<b>Tabela 34.</b> Adsorpcija $\text{Cd}^{2+}$ na različitim adsorbentima, pregled literature [31, 81]... 120	
<b>Tabela 35.</b> Adsorpcija $\text{Pb}^{2+}$ na različitim adsorbentima, pregled literature [86] .....	121
<b>Tabela 36.</b> Adsorpcioni kapacitet uklanjanja $\text{As(V)}$ pomoću ugljeničnih nanocevi i amino funkcionalizovanih adsorbenata [114].....	122
<b>Tabela 37.</b> Adsorpcioni kapacitet A1/ i A2/MWCNT u odnosu na sadržaj amino grupa (T=318 K).....	124
<b>Tabela 38.</b> Fizičke osobine A1/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbenata ...	126
<b>Tabela 39.</b> FTIR spektar adsorbenta A2/MWCNT posle tretmana sa $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ i adsorbenta A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) posle tretmana sa $\text{As(V)}$ ( $C_i = 5 \text{ mg/dm}^3$ , $m/V=100 \text{ mg/dm}^3$ , $\text{pH} = 6$ ).....	128
<b>Tabela 40.</b> Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju $\text{As(V)}$ na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), i $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Cd}^{2+}$ na A2/MWCNT adsorbentima .....	135
<b>Tabela 41.</b> Izračunate Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za adsorpciju jona $\text{As(V)}$ , $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ .....	136
<b>Tabela 42.</b> Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda adsorpcije $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Cd}^{2+}$ jona na A2/MWCNT, i $\text{As(V)}$ jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) ( $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 0,5 \text{ mg/dm}^3$ , $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ , $C_{i[\text{As(V)}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ , $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ , $T = 298 \text{ °K}$ , $\text{pH} = 6$ )	142
<b>Tabela 43.</b> Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije za adsorpciju $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Cd}^{2+}$ jona na A2/MWCNT, i $\text{As(V)}$ jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) .....	143

# 1 UVOD

Ubrzani razvoj čovečanstva i neprestani rast svetske populacije sve više ugrožavaju životnu sredinu<sup>1</sup> i dovode do pogoršanja kvaliteta životne sredine<sup>2</sup>. Razvoj industrije i tehnologije direktno uzrokuju zagađivanje životne sredine<sup>3</sup> i konstantno povećavaju opterećenje životne sredine<sup>4</sup>. Socijalne promene takođe dovode do povećanja opterećenja životne sredine zbog sve većeg grupisanja stanovništva u gradovima. Socijalne promene deluju i indirektno tako što viši standard zahteva povećanu potrošnju svih resursa. Naravno, sve je uslovljeno i povećanom potrošnjom energije. Kombinacija navedenih faktora, ne samo da dovodi do ozbiljne degradacije životne sredine<sup>5</sup>, već predstavlja i veliki izazov održivom razvoju društva.

Održivi razvoj podrazumeva ravnomeran razvoj, racionalno raspolaganje svim raspoloživim prirodnim vrednostima<sup>6</sup> pri zadovoljavanju potreba društva, što znači ravnotežu između potrošnje resursa i sposobnosti njihovog obnavljanja. Kada se kaže „održivi razvoj” prvo se pomisli na ekologiju i zaštitu životne sredine, ali, održivi razvoj je mnogo širi pojam. To je nova strategija i filozofija sveukupnog društvenog razvoja čiji je osnovni cilj da obezbedi dugoročni opstanak čovečanstva na planeti Zemlji, što podrazumeva i očuvanje prirodnog okruženja. Zbog toga održivi razvoj uključuje i ekonomski razvoj, tehnološki razvoj i socijalni razvoj, a u novije vreme, i kulturni razvoj. Najstarija i najčešće navođena definicija održivog razvoja je ona koju je dala Brutland komisija 1987. godine u svom izveštaju „Naša zajednička budućnost”: „*Održivi razvoj je*

---

<sup>1</sup> životna sredina jeste skup prirodnih i stvorenih vrednosti čiji kompleksni međusobni odnosi čine okruženje, odnosno prostor i uslove za život. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

<sup>2</sup> kvalitet životne sredine jeste stanje životne sredine koje se iskazuje fizičkim, hemijskim, biološkim, estetskim i drugim indikatorima. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

<sup>3</sup> zagađivanje životne sredine jeste unošenje zagađujućih materija ili energije u životnu sredinu, izazvano ljudskom delatnošću ili prirodnim procesima koje ima ili može imati štetne posledice na kvalitet životne sredine i zdravlje ljudi. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

<sup>4</sup> opterećenje životne sredine jeste pojedinačni ili zbirni uticaj aktivnosti na životnu sredinu koje se može izraziti kao ukupno (više srodnih komponenti), zajedničko (više raznorodnih komponenti), dozvoljeno (u okviru graničnih vrednosti) i prekomerno (preko dozvoljenih graničnih vrednosti) opterećenje. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

<sup>5</sup> degradacija životne sredine jeste proces narušavanja kvaliteta životne sredine koji nastaje prirodnom ili ljudskom aktivnošću ili je posledica nepreduzimanja mera radi otklanjanja uzroka narušavanja kvaliteta ili štete po životnu sredinu, prirodne ili radom stvorene vrednosti

<sup>6</sup> prirodne vrednosti jesu prirodna bogatstva koja čine: vazduh, voda, zemljište, šume, geološki resursi, biljni i životinjski svet. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjice, ne dovodeći u pitanje sposobnost budućih generacija da zadovolje vlastite potrebe". U novije vreme u literaturi se sve više navodi jedna sveobuhvatnija definicija: „Održivi razvoj predstavlja integralni ekonomski, tehnološki, socijalni i kulturni razvoj, usklađen sa potrebama zaštite i unapređenja životne sredine, koji omogućava sadašnjim i budućim generacijama zadovoljavanje njihovih potreba i poboljšanje kvaliteta života”.

Jedna od najvažnijih ali i najugroženijih prirodnih vrednosti je svakako voda<sup>7</sup>. U toku svog kružnog ciklusa u prirodi voda je izložena različitim uticajima. Teško da se može zamisliti aktivnost u kojoj se voda ne koristi u nekom obliku. Mnogobrojni zagađivači<sup>8</sup> ispuštaju različite zagađujuće materije<sup>9</sup> zbog čega dolazi do povećanja nivoa zagađujućih materija<sup>10</sup> u vodi. Bez obzira na veliku zastupljenost u prirodi, vode nema dovoljno za osnovne ljudske potrebe što predstavlja svojevrsan paradoks. Samo 2,5% od ukupne količine vode na planeti je slatka voda. Svet je već dugo suočen sa nedostatkom vode za piće a procena je da će taj problem u budućnosti biti sve veći, posebno imajući u vidu klimatske promene, koje se evidentno događaju. Jedna od prvih i najvećih posledica klimatskih promena biće nestašice vode. Zbog svega toga bitka za vodu će biti presudna za opstanak čovečanstva. Sačuvati čistu vodu i smanjiti zagađivanje u procesu njene eksploatacije biće glavni globalni problemi u 21. veku.

Veliku opasnost za vode predstavljaju teški metali koji spadaju u najopasnije zagađujuće materije. Teški metali su posebno opasni jer su toksični pri niskim koncentracijama, nisu biorazgradivi i imaju sposobnost da se akumuliraju u živim organizmima. Tako dospevaju i u lanac ishrane. Prirodni su sastojci Zemljine kore ali se zbog velike mobilnosti nalaze i u prirodnim vodama, atmosferi i biološkim sistemima. Neki od njih (Fe, Zn, Cu) imaju značajnu ulogu u metabolizmu ali samo u određenim niskim koncentracijama, dok su drugi ( $As^{3+}/As^{5+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ) izrazito toksični čak i u tragovima. Teški metali dospevaju u prirodne vode na dva načina: prirodnim

---

<sup>7</sup> vode jesu sve tekuće i stajaće vode na površini zemlje i sve podzemne vode. (*Zakon o vodama, Službeni glasnik RS 101/2016*)

<sup>8</sup> zagađivač jeste pravno ili fizičko lice koje svojom aktivnošću ili neaktivnošću zagađuje životnu sredinu. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

<sup>9</sup> zagađujuće materije jesu materije čije ispuštanje u životnu sredinu utiče ili može uticati na njen prirodni sastav, osobine i integritet. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

<sup>10</sup> nivo zagađujuće materije jeste koncentracija zagađujuće materije u životnoj sredini, kojom se izražava kvalitet životne sredine u određenom vremenu i prostoru. (*Zakon o zaštiti životne sredine, Službeni glasnik RS 14/2016*)

putem, (rastvaranjem stena, erozijom) i kao rezultat antropogenih uticaja (hemijska industrija, rudarstvo, poljoprivreda...).

Uklanjanje teških metala iz vode predstavlja veliki izazov za istraživače koji već dugo rade na pronalaženju što boljih i efikasnijih tehnika prečišćavanja voda. Nanomaterijali doživljavaju ogromnu ekspanziju praktične primene u mnogim oblastima, pa i u tehnologiji prečišćavanja voda. Posebno velika očekivanja su u prečišćavanju voda zagađenih teškim metalima zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih osobina.

Predmet ove disertacije je ispitivanje novih formi ugljeničnih nanomaterijala za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vodenih rastvora. Planiranju eksperimenata je posvećena posebna pažnja tako što su korišćene različite metode optimizacije i predikcije rezultata eksperimenata. Na taj način se izbegava izvođenje suvišnih eksperimenata i direktno doprinosi smanjenju negativnih uticaja samih istraživanja na životnu sredinu.

## 2 TEORIJSKI DEO

### 2.1 Poreklo, oblici i uticaj arsena, olova i kadmijuma na kvalitet vode za piće

Veliku pretnju za vode predstavljaju teški metali koji spadaju u najopasnije zagađujuće materije. Termin „*heavy metals*” označava metale i metaloide relativno visoke gustine (pet ili više puta veće od gustine vode) i koji imaju atomsku masu između 63,5 i 200,6 [1, 2]. U teške metale spadaju:  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i dr. Teški metali su posebno opasni jer su toksični pri niskim koncentracijama, nisu biorazgradivi, imaju sposobnost da se akumuliraju u živim organizmima i tako dospevaju u lanac ishrane. Agencija za bolesti i toksične supstance SAD (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry - U.S. Department of Health and Human Services*) na svake dve godine utvrđuje listu opasnih supstanci. Na toj listi teški metali zauzimaju visoke pozicije: arsen i olovo se nalaze na prvom i drugom mestu, a kadmijum na sedmom [3]. Na osnovu epidemioloških i eksperimentalnih studija koje su pokazale povezanost izloženosti teškim metalima sa pojavom kancera kod ljudi i životinja, Agencija za zaštitu životne sredine SAD (*United States Environmental Protection Agency – US EPA*) i Međunarodna agencija za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer - IARC*) klasifikovale su ove metale kao „poznate” ili „verovatne” kancerogene materije (**Tabela 1**) [4, 5].

**Tabela 1.** Klasifikacija agenasa prema IARC-u

Grupa	Opis	Broj agenasa
1	Kancerogeni za čoveka	119
2A	Verovatno kancerogeni za čoveka	81
2B	Mogući kancerogeni za čoveka	292
3	Nisu klasifikovani kao kancerogeni za čoveka	505
4	Verovatno nisu kancerogeni za čoveka	1

Svetska zdravstvena organizacija (*World Health Organization – WHO*) dala je preporuke za maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) svakog od teških metala u vodi za piće. Prema WHO najtoksičniji su joni As, Pb i Cd. Srbija je prihvatila preporuke WHO i uključila ih u svoje zakonodavstvo (**Tabela 2**) preko Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće („Službeni list SRJ”, br. 42/98 i 44/99).

**Tabela 2.** Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) As, Pb i Cd u vodi za piće

Metal	MDK, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Arsen	10
Olovo	10
Kadmijum	3

Teški metali su prirodni sastojci Zemljine kore ali se zbog velike mobilnosti nalaze i u prirodnim vodama, atmosferi i biološkim sistemima. Teški metali dospevaju u prirodne vode na dva načina: prirodnim putem, (rastvaranjem stena, erozijom) i kao rezultat antropogenih uticaja (industrija, rudarstvo, poljoprivreda, sagorevanje fosilnih goriva, opasan otpad, atmosferska depozicija i drugo). U vodi mogu biti u rastvorenom, suspendovanom ili koloidnom obliku [2]. Takođe, u vodi mogu graditi teško rastvorljive, hidrokside, sulfide, karbonate [6] koji se talože na dnu reka i jezera, gde dolazi do njihove akumulacije. U određenim niskim koncentracijama neki od njih (Fe, Zn, Cu, Co, Mn) imaju značajnu ulogu u metabolizmu, na primer, kao katalizatori enzimskih reakcija, dok su drugi (As, Pb, Cd, Ni, Hg) izrazito toksični čak i u tragovima i oni su najveća opasnost, kako za površinske, tako i za podzemne vode.

Teški metali predstavljaju veliku opasnost kada dospeju u biološke sisteme (putem vode, hrane, vazduha ili preko kože) predstavljaju veoma veliku opasnost. Zbog svojih osobina da lako stupaju u interakcije sa biomolekulima, kao što su proteini i nukleinske kiseline, izazivaju niz negativnih efekata: oštećenja enzima, ćelijske membrane, genetičkog materijala, stimulišu nastajanje slobodnih radikala itd. Na primer, zahvaljujuću reakcijama u kojima učestvuju karboksilne (-COOH), amino (-NH<sub>2</sub>) i sulfhidrilne (-SH) grupe proteina, dolazi do stvaranja kompleksa jona metala sa proteinima tako da oni gube svoju funkciju [2]. Zbog visokog stepena toksičnosti i kancerogenosti od svih teških metala kao najopasniji i najznačajniji za javno zdravlje svrstano je sledećih pet metala: arsen, olovo, kadmijum, živa i hrom [4].

### 2.1.1 Arsen

Arsen je element pete grupe periodnog sistema elemenata (PSE) koji ima atomski broj 33, molekulsku masu 74,9216 g/mol i elektronsku konfiguraciju poslednje ljuske 4s<sup>2</sup>4p<sup>3</sup>. Može imati sledeća oksidaciona stanja: +5 (arsenat), +3 (arsenit), 0 (arsenik) i -3 (arsin). Iako je metaloid, svrstava se u grupu toksičnih „teških metala”.

Sadržaj arsena u magmatskim i sedimentnim stenama je 0,5-2,5 ppm, prosečno 2,0 ppm, dok neki morski sedimenti mogu sadržati i do 3000 ppm. Jedan je od glavnih konstituenata preko 200 različitih minerala i u prirodi je uglavnom vezan za sulfidne minerale od kojih je najzastupljeniji arsenopirit [7]. Bez obzira na relativno malu zastupljenost u prirodi arsen se, zbog velike mobilnosti nalazi u svim medijima životne sredine pa i u biološkim sistemima. Arsen može dospeti u površinske i podzemne vode prirodnim i antropogenim putem i to najčešće spiranjem sa stena, biološkom i vulkanskom aktivnošću, primenom pesticida koji sadrže arsen, depozicijom iz atmosfere, kao posledica rudarske aktivnosti, ispuštanja otpadnih voda iz industrije i dr.

Koncentracija arsena u nezagađenoj svežoj vodi se kreće u opsegu 1-10 ppb [7, 8], dok se u oblastima bogatim sulfidnim rudama kreće u opsegu 100-5000 ppb [7]. Koncentracija arsena u morskoj vodi pokazuje vrlo male varijacije i kreće se oko 1,5 ppb [9]. U rečnim vodama i jezerima su još manje i kreću se od 0,1-1,7 ppb [10].

Prirodno kontaminiranoj vodi arsenom izloženo je više od 70 zemalja širom sveta (Slika 1). Pojava arsena u prirodnim vodama je poznata svega 100 godina. Najraniji izveštaji koji govore o arsenu kao otrovu koji dovodi do raka kože potiču iz Poljske iz 1898 godine, a prvi slučaj endemske bolesti izazivane arsenom iz vode za piće je zabeležen 1920 godine u Argentini. Iako su ove pojave uticale na desetine hiljada ljudi, za ovaj slučaj se malo znalo do kraja dvadesetog veka. U narednom periodu pa sve do današnjih dana došlo je do pojave više slučajeva trovanja arsenom preko vode za piće: Kanada (1935), Japan (1950), Tajvan (1960), Čile (1960), Indija (1975), Kina (1980), Zapadni Bengal u Indiji (1983), Čile i Argentina (1996-98), Vijetnam (2001), Bangladeš (2004) [11].





Slika 1. Zemlje u kojima su registrovane povećane koncentracije arsena u podzemnim ili površinskim vodama [12]

Zapadni Bengal u Indiji i Bangladeš spadaju među najugroženije oblasti izložene hroničnom trovanju arsenom prirodnog porekla preko pijaće vode (Tabela 3). U Zapadnom Bengalu je oko 5 miliona ljudi izloženo koncentracijama arsena u vodi za piće iznad  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a 300.000 ljudi u ovom području pati od melanoma, keratoza i kancera kao posledica trovanja arsenom [13].

Hronična izloženost koncentracijama arsena iznad  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  u vodi za piće dovodi do ozbiljnih zdravstvenih problema: kožne, kardiovaskularne, hematološke i respiratorne probleme, hiperpigmentacija i keratoza, slabost, anemija, peckanje očiju, oticanje nogu, fibroza jetre, hronične plućne bolesti, gangrenozni prsti, neuropatija i rak kože [14].

Tabela 3. Koncentracija arsena u podzemnim vodama i populacija izložena riziku [13]

Država	Koncentracija arsena, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Izvor	Populacija izložena riziku
Argentina	100-2.000	Prirodni	2.000.000
Australija	1-300.000	Prirodni i antropogeni	Nepoznato
Bangladeš	1-4.700	Prirodni	50.000.000
Čile	900-1.040	Prirodni	437.000
Kina	220-2.000	Prirodni	Preko 2.000.000 ljudi izloženo viskim koncentracijama i 20.000 pati od bolesti
Madarska	60-4.000	Prirodni	220.000
Indija, Zapadni Bengal	10-3.900	Prirodni	Preko 5.000.000 izloženo As > 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 300.000 pati od bolesti
Meksiko	10-4.100	Prirodni	400.000
Nepal	4-2.620	Prirodni	Preko 550.000 izloženo As > 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i 3.190.000 izloženo As > 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Peru	500	Prirodni	250.000
Rumunija	10-176	Prirodni	36.000
Tajvan	10-1.820	Prirodni	140.000
Tajland	1-5.000	Rudarske aktivnosti	15.000
SAD	10-48.000	Prirodni, geotermalni i rudarske aktivnosti	Nepoznato
Vijetnam	1-3.050	Prirodni	>1.000.000

Procenjeno je da više od 50 miliona ljudi piju vodu koja sadrži više od 50 ppb arsena (Slika 2 a)) i više od 140 miliona ljudi sa više od 10 ppb (Slika 2 b))! Ovo su minimalne procene jer neke oblasti uopšte nisu bile uključene i neki podaci nedostaju. Dve trećine ljudi koji piju vodu koja sadrži više od 50 ppb arsena živi u Bangladešu i Indiji. U ovim zemljama je i veoma visok broj ljudi koji pate od arsenioza (*arsenicosis* – bolesti koje su povezane sa arsenom) zato što su podzemne vode bogate arsenom glavni izvor snabdevanja pitkom vodom. Na trećem mestu je Kina koja je pod ozbiljnim uticajem i po pitanju izloženosti i po pitanju bolesti. Interesantan je primer SAD, koje su na četvrtom mestu, sa velikim brojem stanovnika koji su izloženi, ali, uprkos tome, broj arsenioza nije veliki. Razloge treba tražiti u činjenici da je u SAD, kao visoko razvijenoj zemlji, mali unos bunarske vode po glavi stanovnika i u velikom stepenu prečišćavanja voda [11].

a) &gt;50 ppb As



b) &gt;10 ppb As



**Slika 2.** Globalna distribucija stanovništva pod uticajem kontaminacije arsenom:  
a) > 50 ppb As, b) > 10 ppb As

U Evropi takođe postoje područja sa relativno velikom koncentracijom arsena u podzemnim vodama koje se koriste za vodosnabdevanje. Najugroženije su: Turska (10.700 ppb), Češka (1.690 ppb), Italija u vulkanskim oblastima (1.558 ppb), Finska (1040 ppb), Mađarska (800 ppb), Španija (615 ppb), Hrvatska (610 ppb), Švajcarska (370 ppb), Rumunija (200 ppb), Srbija (150 ppb) [13]. Srbija ima povećane koncentracije arsena u podzemnim vodama prirodnog porekla u većem delu svoje severne pokrajine

Vojvodine. U tim područjima već dugo postoji problem snabdevanja stanovništva ispravnom vodom za piće. Istraživanje koje je sprovedeno na 577 uzoraka vode iz javnog vodovoda iz deset opština u Vojvodini pokazalo je da je u skoro 63% svih uzoraka premašena dozvoljena koncentracija arsena. Na primer, u Zrenjaninu je 93,9% uzoraka sa nedozvoljenom koncentracijom arsena a maksimalna izmerena vrednost je 200 ppb. U nekim manjim mestima maksimalne vrednosti su dostizale čak 350 ppb, a u Temerinu je izmerno rekordnih 420 ppb [15]. To je bio razlog da se u Zrenjaninu sprovede istraživanje u cilju utvrđivanja mogućih odnosa između prisustva arsena u vodi i pojave bolesti. Utvrđeno je da građani Zrenjanina imaju veći rizik od nastanka akutnog koronarnog sindroma u odnosu na populaciju koja konzumira vodu sa sadržajem arsena u okviru dozvoljenih granica [16]. U drugom istraživanju je ispitivana veza između prisustva arsena u vodi za piće i pojave dijabetesa tipa 2 u srednjem Banatu. Broj obolelih od dijabetesa tipa 2 srednjeg Banata je upoređivan sa šest regiona u centralnoj Srbiji gde nije zabeleženo prisustvo arsena u vodi za piće. Rezultati pokazuju da je stanovništvo iz srednjeg Banata pod većim rizikom za nastanak dijabetesa tipa 2 u odnosu na stanovništvo iz centralne Srbije koje nije izloženo arsenu iz vode za piće [17].

Toksičnost arsena najviše zavisi od njegovog hemijskog oblika. Istraživanja su pokazala da je arsen neorganskog porekla toksičniji od organskog, i da su neorganski trovalentni oblici toksičniji od petovalentnih. Neorganski As(III) je 2-10 puta toksičniji od neorganskog As (V) oblika. Povezivanjem sa sulfhidrilnom (-SH) grupom proteina As(III) može da inhibira preko 200 enzima, a As(V) može da zameni fosfate koji učestvuju u mnogim biohemijskim procesima [4]. Drugi autori navode da je As(III) 60 puta toksičniji od As(V) a da su neorganska jedinjenja arsena oko 100 puta toksičnija od organskih [18]. Neorganska jedinjenja arsena su klasifikovana u Grupu 1 prema IARC (**Tabela 8**), što znači da su kancerogena za čoveka [5, 19]. Organski oblici arsena su više prisutni u površinskim nego u podzemnim vodama. Javljaju se kao posledica delovanja mikroorganizama, kao i usled primene organo arsenovih pesticida [10]. U tabeli (**Tabela 4**) dat je prikaz najčešćih oblika arsena u prirodi.

Tabela 4. Najčešći oblici arsena u prirodi

Naziv	Skraćenica	Hemijska formula
Arsenitna kiselina	As(III)	$H_3AsO_3$
Arsenatna kiselina	As(V)	$H_3AsO_4$
Oksitioarsenatna kiselina		$H_3AsO_3S$
Monometilarsenatna kiselina	MMA(V)	$CH_3AsO(OH)_2$
Monometilarsenitna kiselina	MMA(III)	$CH_3As(OH)_2[CH_3AsO]_n$
Dimetilarsenatna kiselina	DMA(V)	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Dimetilarsenitna kiselina	DMA(III)	$(CH_3)_2AsOH[((CH_3)_2As)_2O]$
Trimetilarsin	TMA	$(CH_3)_3As$
Trimetilarsin-oksid	TMAO	$(CH_3)_3AsO$
Tetrametilarsonijum jon	$Me_4As^+$	$(CH_3)_4As^+$
Arsenoholin	AsC	$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$
Arsenobetain	AsB	$(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$

Jedinjenja arsena prema toksičnosti mogu se poređati u sledeći niz: arsin > neorganski As(III) > organski As(III) > neorganski As(V) > organski As(V) > arsonijum jedinjenja > elementarni arsen.

#### 2.1.1.1 Specijacije neorganskog arsena u vodi

Specijacije (*speciation*) su konkretni hemijski oblici u kojima element postoji u vodi. Koristi se i termin vrsta (*species*) koji se odnosi se na stvarni oblik u kojem je molekul ili jon prisutan u rastvoru. Na primer, neki element može biti prisutan kao jednostavan hidratizirani jon, kao molekul, kao kompleks sa drugim jonima ili molekulima, i tako dalje. Molekulski oblik (*arsenic species*) u kojem se arsen nalazi u vodi određuje, ne samo njegovu toksičnost, već i mobilnost i način uklanjanja iz vode. Redukovana forma arsenit - As(III) i oksidovana forma arsenat - As(V) su glavni i najznačajniji oblici u kojima se arsen pojavljuje u vodi.

As(V) oblik je dominantan u oksidovanim vodama u kojima se, zavisno od pH, nalazi u jednom od sledećih oblika:  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  i  $AsO_4^{3-}$ . Odgovarajuće reakcije i konstante ravnoteže su date u sledećoj tabeli:

Tabela 5. Reakcije i konstante ravnoteže za As(V)

Reakcija	Konstanta ravnoteže, K	$pK = -\log K$ , [20, 21]
$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H^+$	$K_1 = \frac{[H_2AsO_4^-] \times [H^+]}{[H_3AsO_4]}$	2,20
$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H^+$	$K_2 = \frac{[HAsO_4^{2-}] \times [H^+]}{[H_2AsO_4^-]}$	6,94
$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H^+$	$K_3 = \frac{[AsO_4^{3-}] \times [H^+]}{[HAsO_4^{2-}]}$	11,50

Logaritmovanjem izraza za konstantu ravnoteže  $K$  i uvođenjem izraza  $pH = -\log[H^+]$  i  $pK = -\log[K]$  dobijaju se sledeće jednačine:

$$pH - pK_1 = \log \frac{X_1}{X_0} \quad (1)$$

$$pH - pK_2 = \log \frac{X_2}{X_1} \quad (2)$$

$$pH - pK_3 = \log \frac{X_3}{X_2} \quad (3)$$

$$X_0 + X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (4)$$

gde su  $X_0$ ,  $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$  udeli  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  i  $AsO_4^{3-}$  respektivno. Rešavanjem sistema jednačina primenom programa MAPLE dobija se zavisnost udela jonskih vrsta od pH:

$$X_0 = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2} + 10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}} \quad (5)$$

$$X_1 = \frac{1 + 10^{pH-pK_1}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2} + 10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}} \quad (6)$$

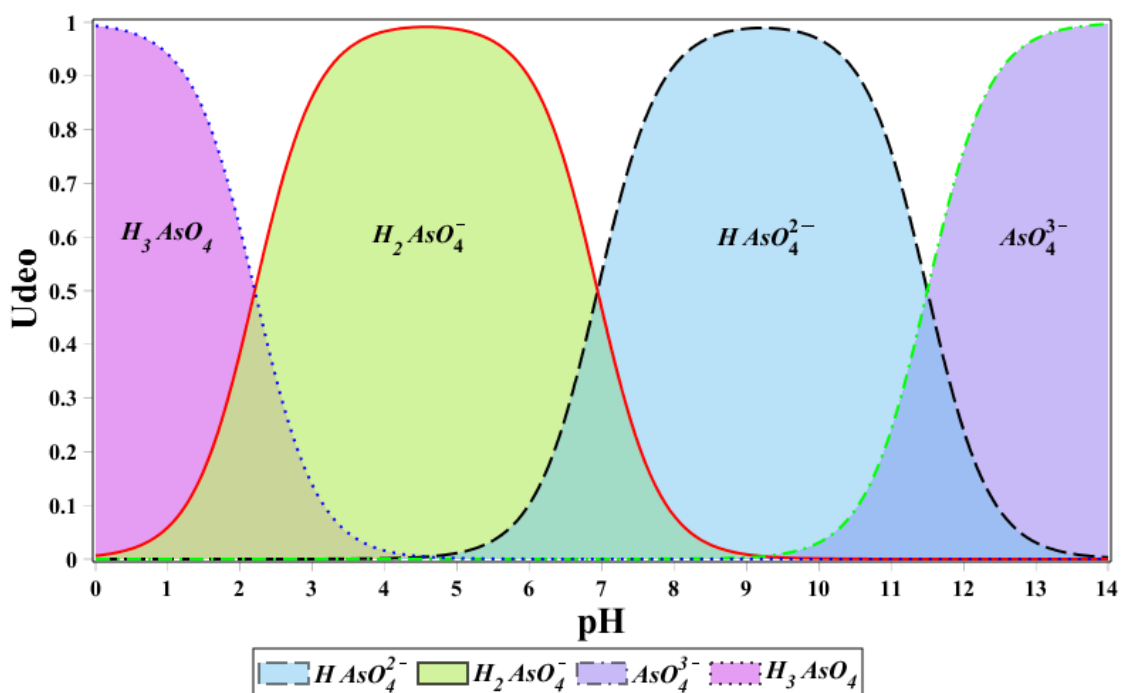
$$X_2 = \frac{10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2} + 10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}} \quad (7)$$

$$X_3 = \frac{10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2} + 10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}} \quad (8)$$

Dobijene jednačine su predstavljene grafički (Slika 3). Arsenatna kiselina u nedisosovanom obliku postoji samo u jako kiselim sredinama, pri  $\text{pH} < 2$ , dok su jonski oblici  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  dominantni u opsegu  $\text{pH}$  6-9, tipičan za prirodne vode, a  $\text{AsO}_4^{3-}$  jon se pojavljuje tek u jako baznoj sredini (Tabela 6).

**Tabela 6.** Distribucija jonskih oblika arsena As(III) i As(V) u zavisnosti od  $\text{pH}$  [14]

Redukcioni uslovi		Oksidacioni uslovi	
$\text{pH}$	As(III)	$\text{pH}$	As(V)
0-9	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	0-2	$\text{H}_3\text{AsO}_4$
10-12	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$	3-6	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$
13	$\text{HAsO}_3^{2-}$	7-11	$\text{HAsO}_4^{2-}$
14	$\text{AsO}_3^{3-}$	12-14	$\text{AsO}_4^{3-}$



**Slika 3.** Distribucija jonskih vrsta As(V) u zavisnosti od  $\text{pH}$  vrednosti

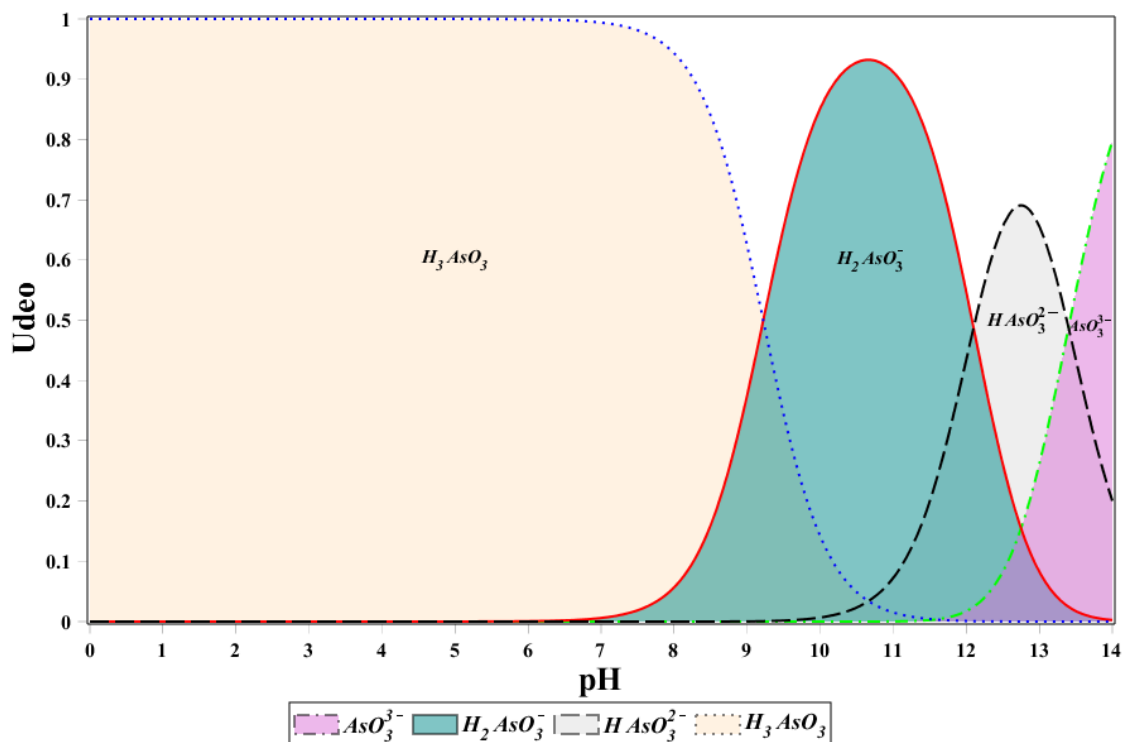
Analogno, As(III) oblik je dominantan u redukcionoj sredini i, zavisno od  $\text{pH}$ , pojavljuje se u jednom od sledećih oblika:  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  i  $\text{AsO}_3^{3-}$ . Odgovarajuće reakcije i konstante ravnoteže su date u sledećoj tabeli:

Tabela 7. Reakcije i konstante ravnoteže za As(III)

Reakcija	Konstanta ravnoteže	$pK = -\log K, [20, 21]$
$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + H^+$	$K_1 = \frac{[H_2AsO_3^-] \times [H^+]}{[H_3AsO_3]}$	9,22
$H_2AsO_3^- \rightleftharpoons HAsO_3^{2-} + H^+$	$K_2 = \frac{[HAsO_3^{2-}] \times [H^+]}{[H_2AsO_3^-]}$	12,10
$HAsO_3^{2-} \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H^+$	$K_3 = \frac{[AsO_3^{3-}] \times [H^+]}{[HAsO_3^{2-}]}$	13,40

Pošto je oblik jednačina za konstante ravnoteže isti kao kod As(V), za grafičko predstavljanje se mogu upotrebiti potpuno iste jednačine (5)-(8) zavisnosti udela jonskih vrsta od pH, sa odgovarajućim vrednostima konstanti  $pK$  (**Slika 4**). Velika razlika u odnosu na As(V) oblik je što je u rastvoru dominantna nenaelektrisana arsenitna kiselina  $H_3AsO_3$  za vrednosti  $pH < 9,2$  (**Tabela 6**). Ova činjenica je ključna za uklanjanje arsena iz vode. Negativno naelektrisani joni se lako adsorbuju na površini metalnih oksida pri čemu stepen adsorpcije jako zavisi od pH. To je objašnjenje zašto se As(III) teže uklanja adsorpcijom i zašto je potrebno prethodno izvršiti oksidaciju u As(V) [22]. Dalje se može videti da je u opsegu 10-12 dominantan jon  $H_2AsO_3^-$ , oko 13 dominira  $HAsO_3^{2-}$  a jon  $AsO_3^{3-}$  se pojavljuje tek pri jako visokim pH vrednostima.





Slika 4. Distribucija jonskih vrsta As(III) u zavisnosti od pH vrednosti

Imajući u vidu da u površinskim vodama vladaju oksidacioni uslovi zbog prisustva kiseonika, a u podzemnim uglavnom redukcionim, može se reći da se As(V) češće može naći u površinskim vodama, a As(III) u podzemnim. Ipak, ovo nije pravilo jer se ponekad u istom izvoru podzemnih voda mogu naći oba oblika.

### 2.1.2 Olovo i kadmijum

Olovo je element četvrte grupe PSE koji ima atomski broj 82, molekulsku masu 207,2 g/mol i elektronsku konfiguraciju poslednje ljuske  $6s^26p^2$ . Može imati +IV, +II oksidaciona stanja. To je meki metal, srebrnasto-bele boje. Slabo provodi struju ali dobro apsorbuje rendgenske zrake pa se koristi u zaštiti od radijacije. Gradi veliki broj sulfidnih minerala (oko 80), od kojih je najznačajniji galenit–PbS. Danas se najviše koristi za proizvodnju baterija i akumulatora, municije, pigmenata, boja, legura, oblaganje kablova, zaštitu od korozije, izradu limova, kanizacionih i vodovodnih cevi itd. Ranije je korišćeno kao aditiv benzinima.

Kadmijum se element IIb grupe PSE, atomski broj 48, molekulska masa 112,4 g/mol, elektronska konfiguracija poslednje ljuske  $4d^{10}5s^2$ , oksidacioni broj +2. Mek je i srebrnasto-bele boje. Hemijski je sličan cinku i u prirodi se javlja u rudama cinka, bakra

i olova. Kadmijum se koristi kao antikorozivna prevlaka u elektroindustriji, u Ni-Cd baterijama, televizorima, proizvodnji pigmenata, boja, legura, kao nečistoća javlja se u fosfatnim đubrivima itd. Karakteristično za kadmijum je da u telo čoveka ulazi i preko duvanskog dima.

Velika upotreba olova i kadmijuma u industriji uslovlila je prisustvo ovih metala u svim medijima životne sredine. Zbog toga se koristi termin multimedijalni polutant<sup>11</sup>. Pošto su prisutni u vazduhu, vodi i zemljištu lako ulaze u lanac ishrane i biološke sisteme. Kada dospeju u telo čoveka vezuju se za eritrocite i tako raznose po celom organizmu. Najviše se akumuliraju u kostima, jetri, bubrezima i nervnom tkivu, a izlučuju se uglavnom urinom. Izuzetno štetno deluju na mozak i nervni sistem (neuropatija, mentalne retardacije, psihoze). Neki simptomi akutnog i hroničnog trovanja olovom i kadmijumom su: gubitak apetita, mučnina, nedostatak koncentracije, nesаница, zamor, halucinacije, vrtoglavica, glavobolja, niži koeficijent inteligencije, mentalna retardacija, psihoze, paraliza, anoreksija itd. Olovo je prema IARC svrstano u Grupu 2B – mogući kancerogen za čoveka, dok je kadmijum svrstan u Grupu 1, što znači da je kancerogen za čoveka (**Tabela 8**) [5, 23, 24].

**Tabela 8.** Klasifikacija arsena, olova i kadmijuma prema IARC-u

<b>Metal</b>	<b>Grupa prema IARC-u</b>	<b>Opis</b>
Arsen i neorganska jedinjenja arsena	1	kancerogen za čoveka
Olovo	2B	mogući kancerogen za čoveka
Kadmijum i jedinjenja kadmijuma	1	kancerogen za čoveka

Mehanizam toksičnog delovanja je sličan kao i kod drugih teških metala i ogleda se u interakciji sa proteinima i enzimima preko sulfhidrilne grupe, kao i kompeticiji sa esencijalnim metalima (kalcijumom, cinkom, gvožđem...) čime se ometaju biohemijski procesi i narušava normalan metabolizam [4].

<sup>11</sup> zagađujuća materija

## 2.1.2.1 Specijacije neorganskog olova u vodi

Olovo se u vodenim rastvorima, zavisno od pH, nalazi u obliku slobodnog  $Pb^{2+}$  jona,  $Pb(OH)_2$  ili niza hidrokso-kompleksa. Odgovarajuće reakcije i konstante ravnoteže su date u sledećoj tabeli:

Tabela 9. Reakcije i konstante ravnoteže za Pb(II)

Reakcija	Konstanta ravnoteže, K	$pK = -\log K$ , [20]
$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)^+ + H^+$	$K_1 = \frac{[Pb(OH)^+] \times [H^+]}{[Pb^{2+}]}$	7,71
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + 2H^+$	$K_2 = \frac{[Pb(OH)_2] \times [H^+]^2}{[Pb^{2+}]}$	17,12
$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+$	$K_3 = \frac{[Pb(OH)_3^-] \times [H^+]^3}{[Pb^{2+}]}$	28,06

Logaritmovanjem izraza za konstantu ravnoteže  $K$  i uvođenjem izraza  $pH = -\log[H^+]$  i  $pK = -\log[K]$  dobijaju se sledeće jednačine:

$$pH - pK_1 = \log \frac{X_1}{X_0} \quad (9)$$

$$pH - pK_2 = \log \frac{X_2}{X_0} \quad (10)$$

$$pH - pK_3 = \log \frac{X_3}{X_0} \quad (11)$$

$$X_0 + X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (12)$$

gde su  $X_0$ ,  $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$  udeli  $Pb^{2+}$ ,  $Pb(OH)^+$ ,  $Pb(OH)_2$  i  $Pb(OH)_3^-$  respektivno. Rešavanjem sistema jednačina primenom programa MAPLE dobija se zavisnost udela jonskih vrsta od pH:

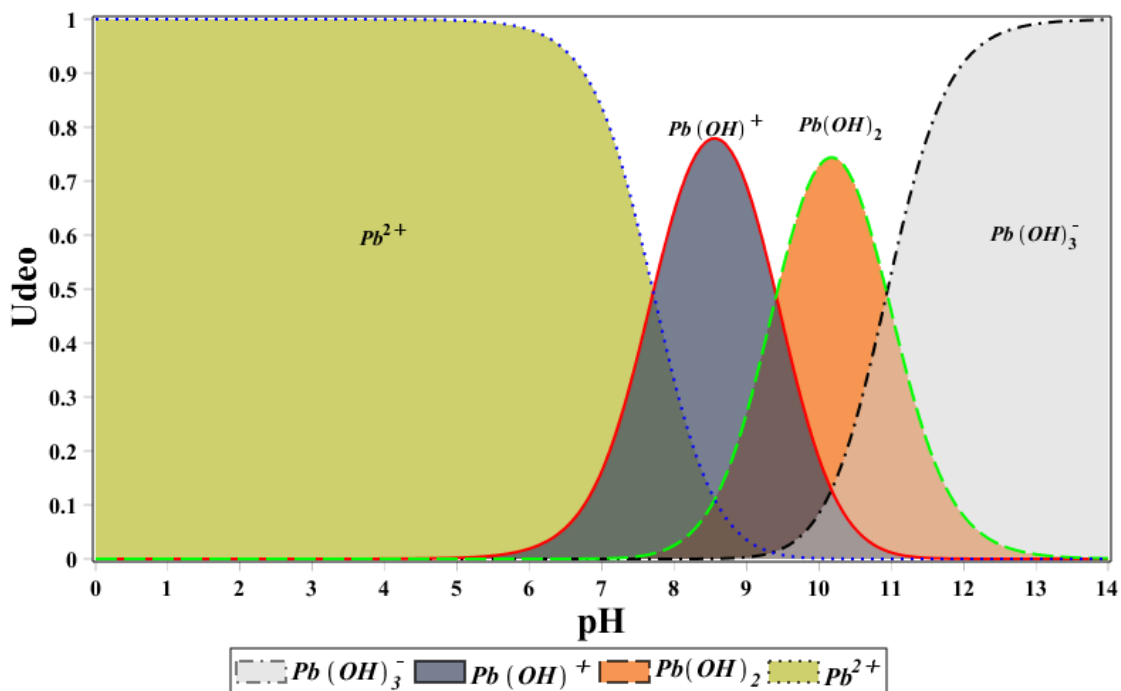
$$X_0 = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_2} + 10^{3pH-pK_3}} \quad (13)$$

$$X_1 = \frac{10^{pH-pK_1}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_2} + 10^{3pH-pK_3}} \quad (14)$$

$$X_2 = \frac{10^{2pH-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_2} + 10^{3pH-pK_3}} \quad (15)$$

$$X_3 = \frac{10^{3pH-pK_3}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_2} + 10^{3pH-pK_3}} \quad (16)$$

Dobijene jednačine su predstavljene grafički (Slika 5).



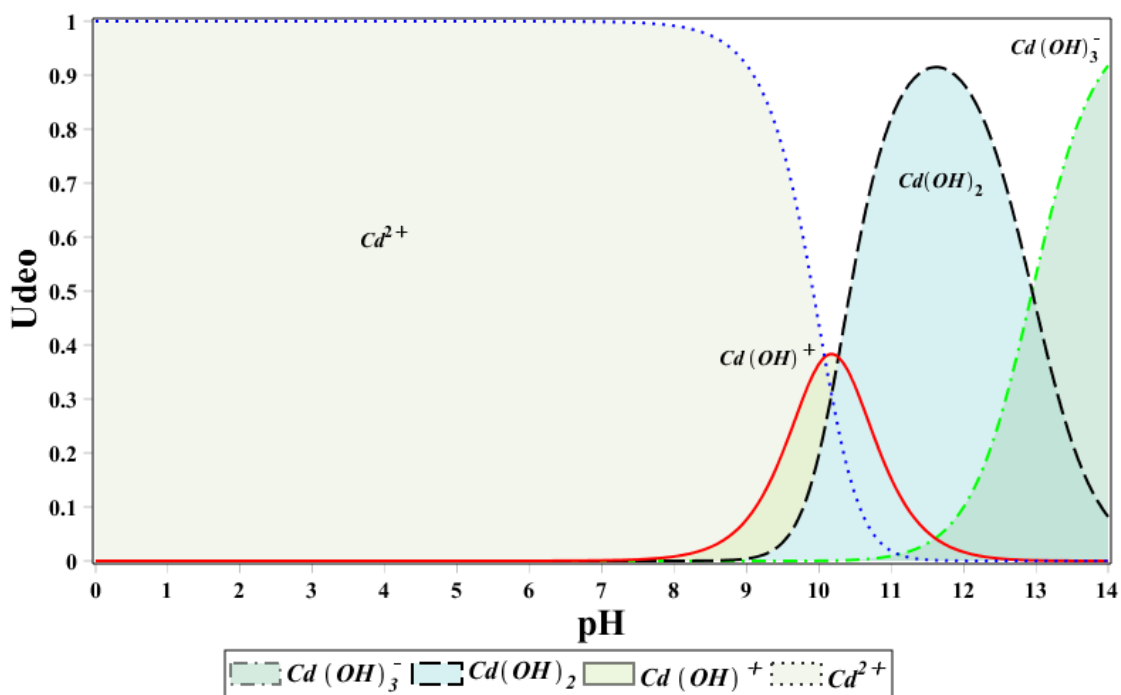
Slika 5. Distribucija jonskih vrsta  $Pb^{2+}$  u zavisnosti od pH vrednosti

Pri  $pH < 6$  dominantan je slobodan jon  $Pb^{2+}$ . U baznoj sredini u opsegu pH vrednosti 7-10 dominiraju različiti hidrokso-kompleksi ( $Pb_2(OH)^{3+}$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$ ,  $Pb(OH)^+$ ) od kojih se izdvaja  $Pb(OH)^+$  koji dostiže maksimum na  $pH=8,5$ . Pri  $pH > 10$  najvažnija vrsta je  $Pb(OH)_2$  koji dominira u rasponu 10-11 a posle toga apsolutnu dominaciju preuzima jon  $Pb(OH)_3^-$ .

### 2.1.2.2 Specijacije neorganskog kadmijuma u vodi

Za grafičko predstavljanje zavisnosti udela jonskih vrsta od pH (Slika 6) mogu se upotrebiti jednačine (13)-(16) kao kod olova, sa odgovarajućim vrednostima konstanti  $pK$  [20]:

$$pK_1 = 10,08, pK_2 = 20,35 \text{ i } pK_3 = 33,30$$



Slika 6. Distribucija jonskih vrsta  $Cd^{2+}$  u zavisnosti od pH vrednosti

Pri  $pH < 8$  dominantan je slobodan jon  $Cd^{2+}$ , pri  $pH = 8$  započinje hidroliza pa je pored  $Cd^{2+}$  zastupljen i  $Cd(OH)^+$  sve do  $pH=10$ , kada  $Cd(OH)^+$  dostiže maksimum sa udelom od skoro 40%, a  $Cd^{2+}$  i  $Cd(OH)_2$  u tom trenutku imaju isti udeo od po 30%.  $Cd(OH)_2$  dostiže maksimum na  $pH=11,62$  sa udelom, od 91,51%. Posle toga, dominantna vrsta je  $Cd(OH)_3^-$ .

## 2.2 Pregled postojećih metoda za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vode za piće

Zagađivanje životne sredine prouzrokuje sve veće štetne posledice na kvalitet životne sredine i zdravlje ljudi. Pored toga, visoki standardi kvaliteta postavljaju pred naučnike i inženjere težak zadatak pronalaženja optimalnih tehnologija za uklanjanje teških metala iz vode. WHO je još 1993. godine smanjila preporučenu vrednost arsena u vodi za piće sa 50 ppb na 10 ppb. Preporuka je prihvaćena od strane velikog broja zemalja među kojima su skoro sve evropske zemlje i SAD, čak i Kina od 2006. godine [25]. Ima izuzetaka kao na primer Francuska (15 ppb), Australija (7 ppb), Meksiko i Vijetnam (50 ppb) [24].

Postoje mnogobrojne tehnike uklanjanja arsena iz vode ali ni jedna ne može da reši sve probleme koji se pojavljuju u praksi jer svaka od njih ima svoje prednosti i nedostatke. Koja će se metoda koristiti zavisi od niza faktora: početne koncentracije i pojavnog oblika metala, sastava vode - prisustva koegzistirajućih jona i njihovog uticaja na uklanjanje arsena, lokalnih standarda za arsen u vodi za piće, potrebnog kapaciteta postrojenja, investicionih troškova, operativnih troškova postrojenja, uticaja na životnu sredinu itd [26]. Izbor metode za uklanjanje arsena posebno zavisi od specijacije arsena u vodi. Recimo, arsen može, pored jonskih oblika, biti prisutan u koloidnoj formi gradeći veoma složene i zaštićene koloidne micide, relativno male pokretljivosti. Upravo u tim koloidnim micelama su najzastupljenije najtoksičnije jonske forme arsena.

Generalno, strategija uklanjanja arsena iz vode svodi se na:

- transformaciju rastvorenog arsena u čestični (adsorpcija, koagulacija, precipitacija/koprecipitacija, biološki procesi) i njegovo uklanjanje nekom separacionom tehnikom tečno-čvrsto (sedimentacija, filtracija, membranska filtracija)
- jonsku izmenu
- procese u kojima se koristi visoki pritisak kao što je membranska filtracija

Tradicionalne metode pored arsena uklanjaju i ostale zagađujuće materije iz vode ali, pored poznatih nedostataka, u novije vreme ispoljavaju još jedan nedostatak. To je činjenica da se sve teže uklapaju u savremene standarde zaštite životne sredine. Zbog toga se intenzivno radi na razvoju novih efikasnijih metoda koje će biti prihvatljive, ne samo sa stanovišta zaštite životne sredine, već i sa ekonomske tačke gledišta. Poseban izazov predstavlja razvoj efikasnih metoda za uklanjanje arsena kada je prisutan u niskim koncentracijama. Neke od tehnika koje se koriste za uklanjanje arsena i teških metala prikazane su tabeli (**Tabela 10**):

**Tabela 10.** Uporedni pregled najvažnijih tehnologija za uklanjanje arsena i teških metala

<b>Tehnologija</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
Hemijsko taloženje	Relativno jednostavna, niska cena, pored arsena i teških metala uklanjaju se i ostale nečistoće iz vode	Ne mogu zadovoljiti sve strožije ekološke regulative, ne primenljive kod otpadnih voda koje kao nečistoće sadrže helatne agense, neefikasne su kod niskih koncentracija metala
Koagulacija i flokulacija	Omogućavaju uklanjanje koloida i drugih suspendovanih čestica, ima veliku primenu, dobro poznata	Uklanjanje velike količine nastalog mulja poskupljuje tretman i predstavlja ekološki problem, ne može se samostalno primeniti za uklanjanje teških metala
Jonska izmena	Relativno dobro poznata i komercijalno dostupna, potrebna zamena nakon četiri do pet regeneracija, dobro definisani srednji kapaciteti, pH vrednost ne utiče;	Potreban predtretman za uklanjanje suspendovanih čestica, visoki troškovi za zamenu smole, izdvaja se mulj
Membransko razdvajanje: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza	Omogućavaju istovremeno uklanjanje suspendovanih čestica, organskih jedinjenja i neorganskih kontaminanata, dobro definisana i visoka efikasnost uklanjanja, ne nastaje toksični otpad	Veoma visoka kapitalna ulaganja i cena pokretanja, velika količina vode za odbacivanje, nezahvalan rad i održavanje

### 2.2.1 Procesi precipitacije

Hemijsko taloženje se veoma često koristi jer je efikasan, jeftin i jednostavan proces. Sastoji se u dodavanju agensa za taloženje koji reaguje sa metalom pri čemu nastaje nerastvorni talog koji se relativno lako može odvojiti. U dosadašnjim istraživanjima za uklanjanje teških metala iz vode najčešće su korišćeni:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [6, 24-26]. Arsen, olovo i kadmijum se mogu efikasno ukloniti taloženjem u obliku hidroksida, arsen i olovo u obliku sulfida, a olovo i kadmijum u obliku karbonata [6].

Omekšavanje krečom (*lime softening*) je fizičko-hemijski proces koji se obično koristi za uklanjanje kalcijuma i magnezijuma pri omekšavanju vode. Dodavanjem kreča ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dolazi do taloženja  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ali i arsena, koprecipitacijom.  $\text{As}(\text{V})$  se uklanja uglavnom koprecipitacijom sa  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (90%), dok na koprecipitaciju sa  $\text{CaCO}_3$  otpada samo 10%. Uklanjanje arsena na ovaj način jako zavisi od pH vrednosti i prisustva

nekog oksidacionog sredstva (npr. hlora) za oksidaciju As(III) u As(V). Tokom procesa potrebno je održavati pH iznad 10,5, a na kraju se pH mora vratiti na neutralnu vrednost. Ovim postupkom teško se može smanjiti koncentracija arsena ispod 10 ppb [24]. Pored toga, postupak se preporučuje samo za velike sisteme kada je potrebno ukloniti jone kalcijuma i magnezijuma. Možda najveći problem predstavlja nastajanje velikih količina mulja koji se mora odložiti u skladu sa propisima o zaštiti životne sredine. Pre odlaganja, mulj je potrebno tretirati radi zgušnjavanja i odvodnjavanja, što zahteva dodatna ulaganja. Samo odlaganje je značajan trošak posebno zbog toga što se radi o opasnom otpadu. Generalno, sa stanovišta zaštite životne sredine ovakvi postupci, gde nastaju velike količine opasnog otpada, se smatraju neprihvatljivim i zastarelim. Taloženjem olova krečom pri pH = 11,5 postižu se koncentracije od 19-20 ppb [6].

Precipitacija gvožđem je fizičko-hemijski proces koji se koristi za uklanjanje metala i drugih neorganskih materija na primer fosfata. Najveće prednosti precipitacije gvožđem su njena jednostavnost, prilagodljivost i niska cena. U ovom procesu, metalna komponenta, kao što je so gvožđa (gvožđe hlorid ili sulfat) se dodaje u netretiranu vodu. Arsen sa gvožđem gradi precipitat (metalni oksihidroksid u formi mulja) koji pada na dno posude za razdvajanje. Najbolje uklanjanje arsena se postiže na pH vrednostima manjim od 8,5 sa ili bez hlora. U praksi se dosta više koristi gvožđe hlorid nego sulfat ali je Jones proučavao uklanjanje As(V) pomoću rastvora sulfata. Na ovaj način je uklonio 99% arsena i došao do zaključka da je ovakav tretman dosta efikasniji u kombinaciji sa krečom i magnezijum-hidroksidom [25]. Prema drugim autorima uklanjanje arsena koprecipitacijom u obliku gvožđe-hidroksida dobijaju se koncentracije u efluentu ispod 5 ppb [6].

Taloženje u obliku sulfida ima prednosti u odnosu na taloženje u obliku hidroksida: sulfidi su daleko manje rastvorni, nisu amfoterni, može se postići visok stepen udaljavanja u širokom opsegu pH i nastali mulj ima bolje osobine u pogledu daljeg tretmana. Kao taložni agens se koriste rastvorni sulfidi (Na<sub>2</sub>S ili NaHS) ili slabo rastvorni sulfidi (FeS). Proces se odvija u kiseljoj sredini (pH < 3) pri čemu nastaje H<sub>2</sub>S koji sa jonima metala u rastvoru gradi sulfid. Velika mana ovog procesa je nastajanje isparenja vodonik-sulfida i tendencija sulfida da formiraju koloide što stvara probleme u daljem tretmanu [26]. Koncentracija arsena u efluentu od 50 ppb se dobija precipitacijom arsena



kao sulfida dodatkom Na<sub>2</sub>S ili NaHS pri pH = 6-7. Taloženjem olova kao sulfida pomoću Na<sub>2</sub>S pri pH = 7,5-8,5 postižu se koncentracije od 10 ppb [6].

Neki teški metali, kao na primer kadmijum i olovo, mogu se istaložiti u obliku karbonata, pri čemu se kao taložno sredstvo koristi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Prednost taloženja karbonata je u tome što se proces izvodi na nižim pH (7,5-9), pa nije potrebna naknadna neutralizacija vode [24]. Taloženjem olova u obliku karbonata pri pH = 9-9,5 postižu se koncentracije u efluentu 10-30 ppb [6].

Kadmijum formira nerastvorne i veoma stabilne hidrokside. Taloženjem kadmijuma u obliku hidroksida i sulfida pri pH = 8,5-10 uz filtraciju će dati izlazne koncentracije 2-30 ppb, dok se koprecipitacijom sa gvožđe-hidroksidom pri pH = 6,5 dobijaju koncentracije kadmijuma u efluentu od 8 ppb. Taloženje kadmijuma ometa prisustvo jona koji mogu graditi komplekse kao na primer cijanidi. U tom slučaju potrebno je izvršiti predtretman otpadne vode kako bi se uklonili kompleksirajući agensi [6].

### 2.2.2 Koagulacija i flokulacija

Procesi koagulacije i flokulacije čine nezaobilaznu fazu u većini postrojenja za preradu vode zato što omogućavaju uklanjanje koloida i drugih suspendovanih čestica iz vode. Gravitaciono taloženje se ne može primeniti na koloidne rastvore jer su koloidne čestice dispergovane, i kao takve, stabilne, tako da se ne mogu jednostavno istaložiti. Stabilnost koloidnih čestica u vodenoj sredini je u najvećoj meri rezultat postojanja površinskog naelektrisanja, pa je u cilju destabilizacije čestica potrebno to naelektrisanje neutralisati. Faza destabilizacije koloidnih čestica, kojom se omogućava njihova aglomeracija i taloženje predstavlja fazu koagulacije, a faza transporta destabilizovanih čestica, kojom se ubrzava proces aglomeracije, naziva se faza flokulacije. Procesi koagulacije i flokulacije nisu dovoljni za potpuno uklanjanje teških metala, već moraju biti praćeni drugim procesima kao što su sedimentacija i filtracija. Pored toga, nastajanje velike količine otpadnog mulja i visoka cena procesa ograničavaju njihovu primenu. Ipak, ova tehnika je jedna od najčešće primenjivanih metoda za uklanjanje arsena.

Za vreme procesa koagulacije rastvoreni arsen se transformiše u čestični arsen putem precipitacije, koprecipitacije i adsorpcije. Precipitacija se odnosi na formiranje

nerastvornih jedinjenja  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$  i/ili  $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ . Koprecipitacija se definiše kao ugradnja rastvorenih vrsta arsena u rastuću fazu hidroksida inkluzijom i adsorpcijom. Adsorpcija se odnosi na elektrostatičke interakcije i formiranje površinskih kompleksa između rastvorenog arsena i čvrstog oksihidroksida. Sva tri procesa doprinose udaljavanju polutanta, a u slučaju arsena direkta precipitacija ima minornu ulogu. Faktori koji utiču na proces koagulacije su: doza koagulanta, pH, mutnoća, prisustvo prirodnih organskih materije, prisustvo anjona i katjona, zeta potencijal i temperatura. Takođe, prethodno je potrebno oksidovati As(III) u As(V). Kao koagulanti se koriste soli gvožđa(III) ili aluminijuma(III) - sulfati i hloridi. Kada je u pitanju arsen, bolji rezultati se postižu pomoću gvožđe(III)-sulfata pri pH vrednostima 5-8, zato što gvožđe-hidroksid ima veći afinitet prema As(V) vrstama, kao i veću stabilnost u datom opsegu pH. Na ovaj način može se udaljiti 88-99% arsena [24].

Istraživanjem flokulacije pomoću huminskih kiselina, utvrđeno je da se dodatkom katjonskog polielektrolita polidialildimetilamonijum-hlorida, dodatno poboljšava uklanjanje jona  $\text{Pb}^{2+}$  [26].

### 2.2.3 Jonska izmena

Jonska izmena je fizičko-hemijski proces u kome dolazi do razmene jona između tečne i čvrste faze. Sintetičke jonoizmenjivačke smole se dosta upotrebljavaju za uklanjanje mnogih jona iz vode. Uklanjanje arsena se postiže kontinualnim propuštanjem vode kroz jednu ili više kolona sa jonoizmenjivačkom smolom. As(V) se razmenjuje sa hloridnim ili hidroksidnim jonima pri pH 6,5-9. Efikasnost uklanjanja je veoma visoka jer je koncentracija arsena u efluentu 1 ppb [24]. Pored veoma dobrih osobina kao što su visoka selektivnost i mala zavisnost od pH, ozbiljni nedostaci su činjenica da se jonoizmenjivačke smole vremenom troše pa se moraju se zameniti i nastajanje mulja koji se mora odložiti u skladu sa sve strožijim propisima.

### 2.2.4 Membranska filtracija

Membranska filtracija je separacioni proces baziran na upotrebi sintetičkih membrana i primeni pritiska kao pogonske sile. Membrana sadrži ogroman broj pora koje deluju kao selektivne barijere. Najvažnija karakteristika membrane je propustljivost koja

zavisi od veličine pora. U zavisnosti od primenjenog pritiska i veličine pora membranske tehnologije se dele na:

- Mikrofiltracija (MF): veličina pora kod ovih membrana je 100 nm, filtracijom kroz njih uklanjaju se suspendovane čestice i bakterije pri radnom pritisku od 1-4 bara.
- Ultrafiltracija (UF): veličina pora kod ovih membrana je 0,3-100 nm, filtracijom kroz njih uklanjaju se koloidi, virusi i proteini pri radnom pritisku od 1-7 bara.
- Nanofiltracija (NF): veličina pora kod ovih membrana je 1-3 nm, filtracijom kroz njih uklanjaju se joni većeg naelektrisanja i organske materije pri radnom pritisku od 5-15 bara.
- Reverzna osmoza (RO): veličina pora kod ovih membrana je 0,5 nm, filtracijom kroz njih uklanjaju se sve rastvorene materije pri radnom pritisku od 7-70 bara.

Mikrofiltracijom se mogu ukloniti samo čestične forme arsena budući da su pore suviše velike za uklanjanje koloidnog i rastvorenog arsena. Efikasnost procesa se može bitno povećati ako se pre MF primeni koagulacija/flokulacija sa ciljem povećanja veličine čestica. Kombinovani proces koagulacija/MF može redukovati koncentraciju arsena na ispod 2 ppb ako se u prvom stepenu kao koagulant koristi  $\text{FeCl}_3$  a u sledećem stepenu MF membrana sa nominalnom veličinom pora od 200 nm. [27].

Ultrafiltracija, slično kao i MF ne može samostalno da ukloni koloidni i rastvoreni arsen. Efikasnost procesa se može povećati upotrebom negativno naelektrisanih UF membrana, koloidno-unapređena UF (CEUF) i elektro-ultrafiltracijom (EUF).

Nanofiltracija i reverzna osmoza se smatraju pogodnim metodama za regulisanje koncentracija arsena u pijaćoj vodi. Rezultati su pokazali da se 99% arsenata i arsenita može efikasno ukloniti pomenutim procesima [25].

U uporednom istraživanju uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona iz sintetičke otpadne vode primenom NF i/ili RO uklonjeno je 99%  $\text{Cd}^{2+}$  primenom RO, dok je primenom NF uklonjeno 97%  $\text{Cd}^{2+}$  [28].

Brojne su prednosti membranske filtracije: kontinualan način rada, male dimenzije postrojenja, visoka automatizacija rada - zahtevaju malo radne snage, niska

potrošnja energije, nisu potrebne dodatne hemikalije, lako se menja kapacitet (modularni sistem), lako se integriše sa drugim procesima, obezbeđuje dobar kvalitet efluenta, pogodan sa stanovišta zaštite životne sredine jer ne nastaje opasan otpad [27].

Membrane se ne koriste ukoliko postoji potreba za uklanjanjem samo arsena, bez prisustva sulfata, nitrata, karbonata jer postoje brojni nedostaci upotrebe: ovakve vrste sistema su dosta skuplje od svih ostalih, regeneracija (čišćenje) može predstavljati problem, gubitak vode koji je povezan sa koncentracijom toka može dovesti do začepjenja membrane i opadanja fluksa [25].

### 2.3 Adsorpcija

Adsorpcija je jedna od najvažnijih metoda tretmana vode koja se koristi za uklanjanje različitih zagađujućih materija. Selektivna adsorpcija uz korišćenje bioloških materijala, oksida minerala, aktivnog uglja, ili polimernih smola, dovela je do ekspanzije broja istraživanja u kojima su primenjeni ovi materijali.

Adsorpcija je proces u kome se supstanca (adsorbat) nagomilava na površini čvrste supstance (adsorbent). Adsorbat može biti u gasovitoj ili tečnoj fazi. Tečna faza može biti čista supstanca ili rastvor. Adsorpcija čistih tečnosti na graničnoj površini sa čvrstom fazom je autoadsorpcija. Kada se adsorpcija odvija u rastvorima, najbitniju ulogu imaju rastvorene komponente. Adsorpcija iz rastvora se deli, prema prirodi adsorbata na adsorpciju neutralnih molekula (neelektrolita) i adsorpciju jona (elektrolita).

Adsorpcija se odvija na površini adsorbenta tj. na granici faza adsorbenta i tečne ili gasovite faze u kojoj se nalazi adsorbat. Do adsorpcije dolazi zahvaljujući uzajamnom privlačenju adsorbenta i čestica adsorbata na granici dodira faza. Pogonska sila za adsorpciju je razlika koncentracija adsorbata u rastvoru (ili parcijalnog pritiska u gasu) i u graničnom sloju. Brzina adsorpcije proporcionalna je slobodnoj površini adsorbenta. Zbog toga dobar adsorbent mora da ima razvijenu površinu, što se postiže ili sitnjenjem ili povećanjem njegove poroznosti. Na taj način, povećava se kapacitet adsorbenta (kapacitet se definiše kao mera adsorpcije adsorbata po jedinici mase adsorbenta). Brzina adsorpcije je najveća na samom početku jer je i slobodna površina najveća na početku. Vezivanjem sve većeg broja čestica adsorbata smanjuje se slobodna površina a time i

brzina adsorpcije. Nakon određenog vremena uspostavlja se dinamička ravnoteža između adsorpcije i desorpcije.

U zavisnosti od vrste veza koje se uspostavljaju između adsorbata i adsorbenta razlikuju se: fizička adsorpcija (fizisorpcija), hemijska adsorpcija (hemisorpcija) i elektrostatička (jonska razmena) adsorpcija [2]. Oštra granica između ovih procesa se ne može povući. Vrsta uspostavljene veze zavisi od prirode adsorbenta i adsorbata, reaktivnosti površine i temperature, tako da se zaključak o tipu adsorpcije može doneti tek na osnovu kompleksne analize. Na primer adsorpcija O<sub>2</sub> na aktivnom uglju na niskim temperaturama (ispod -100 °C) je fizisorpcija, dok je na sobnoj i višim temperaturama hemisorpcija. Jedna od veoma bitnih razlika između fizisorpcije i hemisorpcije je u vrednosti energiji aktivacije. Fizisorpcija ne zahteva energiju aktivacije tako da je brzina adsorpcije velika čak i na niskim temperaturama. U drugu ruku, za hemisorpciju je potrebna određena energija aktivacije tako da je brzina adsorpcije niža i zavisi od temperature. Međutim, kada je površina adsorbenta jako reaktivna, što je slučaj kod ultračistih ugljeničnih materijala, brzina hemisorpcije može biti jako velika čak i na niskim temperaturama. S druge strane, fizisorpcija na mikroporoznom adsorbentu može biti mnogo usporena i čak zahtevati aktivacionu energiju kao posledica spore difuzije adsorbata u finim porama adsorbenta [29].

Kod fizičke adsorpcije sile između čvrstog adsorbenta i čestica adsorbata su slične Van der Valsovim silama, kao što su Londonove ili dipol-dipol sile, što omogućava višeslojnu adsorpciju, dok kod hemijske adsorpcije dolazi do formiranja hemijskih veza (najčešće kovalentnih) tako da se adsorpcija odigrava samo do formiranja monosloja adsorbata mada je u nekim sistemima moguće da se na monosloju hemisorbovanog adsorbata formira i sloj fizički adsorbovanog adsorbata. Zbog jačine formiranih hemijskih veza, hemisorpcija je najčešće ireverzibilan proces, naročito pri niskim temperaturama, a da bi došlo do desorpcije, potrebno je dovesti dovoljno energije za raskidanje hemijskih veza (zagrevanjem ili na drugi način) i primena visokog vakuuma.

Energija koja se oslobodi pri adsorpciji biva apsorbovana kroz vibracije rešetke adsorbenta i rasuta kao toplota koju prihvataju čestice adsorbata. Zahvaljujući toj energiji, čestice adsorbata se kreću po površini adsorbenta, postepeno gube energiju da bi se na kraju adsorbovale. Entalpija fizičke adsorpcije je istog reda veličine kao i entalpija

kondenzacije i kreće se između 2 i 21 kJ/mol a tipično iznosi oko 10 kJ/mol [30, 31]. U literaturi se navode i druge vrednosti kao na primer 10-20 kJ/mol [29] ili manje od 20 kJ/mol [32]. Pošto oslobođena energija nije dovoljna da dovede do kidanja hemijskih veza, fizički adsorbovan molekul zadržava svoj identitet mada može biti deformisan kao rezultat vezivanja za aktivna mesta na površini adsorbenta Fizička adsorpcija je najčešće reverzibilan proces, što znači da se pri smanjenju koncentracije ili pritiska adsorbat desorbuje sa površine. Promena entalpija hemisorpcije, zato što uključuje formiranje hemijskih veza, je mnogo veća nego kod fizisorpcije i kreće se između 80 i 200 kJ/mol [30, 31]. U literaturi se navode i druge vrednosti kao na primer 40-400 kJ/mol [29] ili 80-450 kJ/mol [32].

Elektrostatička adsorpcija je proces u kojem dolazi do elektrostatičkog privlačenja između naelektrisanih mesta na površini adsorbenta i jona adsorbata. Intenzitet privlačenja zavisi od polarnosti, kako adsorbata, tako i adsorbenta. U odsustvu drugih specifičnih sorpcionih efekata, naelektrisanje jona je determinišući faktor: joni većeg naelektrisanja biće brže adsorbovani. Za jone jednakog naelektrisanja veličina molekula dolazi do izražaja: manji joni su favorizovani jer mogu da priđu bliže adsorpcionom mestu na površini adsorbenta [2]. U literaturi se može naći vrednost promene entalpije za elektrostatičku adsorpciju 20-80 kJ/mol uz napomenu da se ona često klasifikuje kao fizička adsorpcija [32].

Najvažniji parametar za izbor adsorbenta je adsorpciona izoterma. Adsorpciona izoterma predstavlja funkcionalnu zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbentu i njenog pritiska u gasnoj fazi koja je u kontaktu sa adsorbentom. Ako se radi o adsorpciji iz rastvora, onda se izoterma predstavlja kao zavisnost količine adsorbovane supstance na adsorbentu i njene koncentracije u rastvoru koji je u kontaktu sa adsorbentom. Neophodno je odrediti adsorpcione izoterme za određeni adsorbent u određenom opsegu pritiska, koncentracija, temperatura i pH. Ovi podaci su neophodni za: određivanje kapaciteta adsorbenta, mehanizma procesa, površinskih svojstava, regeneraciju adsorbenta i efikasno projektovanje adsorpcionog sistema. Konvencionalni čvrsti adsorbenti su metali, oksidi metala, aktivni ugalj, silikagel i drugi.

### 2.3.1 Modeli za definisanje ravnotežnog stanja procesa adsorpcije

Postoji više modela ili adsorpcionih izoterma koji definišu ravnotežu adsorpcije. Najčešće se koriste: Langmir-ov (eng. *Langmuir*), Frojndlih-ov (*Freundlich*), Redlich-Peterson-ov (eng. *Redlich-Peterson*), Sips-ov (eng. *Sips*), Jovanović-ev i BET model. Nijedan model u potpunosti ne zadovoljava sve uslove (uvek se govori o približnom modelu).

Izoterma koja se može primeniti na adsorpciju iz gasovite faze, a u nekim slučajevima i na adsorpciju iz rastvora jeste **Langmuir-ova adsorpciona izoterma**. Ona je zasnovana na jednostavnom modelu adsorpcije koji obuhvata sledeće pretpostavke: na površini adsorbenta se nalazi određen broj aktivnih mesta koja su identična i od kojih svako može da veže po jednu česticu adsorbata tako da se adsorpcija završava formiranjem monosloja adsorbata (aktivna mesta su „ravnopravna“ – energetski homogena, ne postoji konkurentnost između aktivnih mesta pri pakovanju čestica na površinu); mogućnost vezivanja adsorbata za aktivno mesto na adsorbentu ne zavisi od stepena pokrivenosti, odnosno ne postoje ni privlačne ni odbojne sile između čestica adsorbata; brzina adsorpcije je jednaka brzini desorpcije, što znači da je uspostavljena dinamička ravnoteža na površini adsorbenta.

Ograničenja Langmuir-ove adsorpcione izoterme su ta da se ona može primenjivati kada su adsorbovane čestice dovoljno daleko jedna od druge, tako da se njihove međusobne interakcije mogu zanemariti dok u slučaju kada su interakcije između adsorbovanih čestica znatne, Langmuir-ova adsorpciona izoterma važi samo pri malim stepenima pokrivenosti. Langmuir-ove adsorpciona izoterma prikazana je sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{b q_{max} C_e}{1 + b C_e} \quad \text{ili} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (17)$$

gde je  $C_e$  ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg}/\text{dm}^3$  ili  $\text{mol}/\text{dm}^3$ );  $q_e$  je količina adsorbovanog adsorbata po jedinici mase materijala ( $\text{mg}/\text{g}$  ili  $\text{mol}/\text{g}$ );  $q_{max}$  i  $b$  su Langmirove konstante koje se odnose na adsorpcioni kapacitet i adsorpcionu energiju, respektivno.  $q_{max}$ , maksimalni sorpcioni kapacitet, je količina sorbata na celoj površini monosloja ( $\text{mol}/\text{g}$ ), a  $b$  ( $\text{dm}^3/\text{mg}$  ili  $\text{dm}^3/\text{mol}$ ) je konstanta koja se odnosi na toplotu sorpcije.

**Freundlich-ova izoterma** opisuje hemisorpciju. Ona često bolje opisuje od Langmuir-ove izoterme eksperimentalnu krivu u oblasti srednjih pritisaka, ali ne važi za visoke pritiske. Dobijena je empirijskim putem i najčešće se primenjuje u heterogenim sistemima na adsorpciju komponenata iz rastvora. Opisuje ne-idealnu i reverzibilnu adsorpciju i nije ograničena na formiranje monosloja kao Langmuir-ova izoterma. Ovaj empirijski model se može primeniti na višeslojnu adsorpciju sa neuniformnom raspodelom adsorpcione toplote i afiniteta heterogene površine. Opisana je sledećom jednačinom:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{ili} \quad \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (18)$$

gde su  $k_f$  i  $n$  konstante,  $k_f [mg L^n g^{-1} mol^{-n} \text{ ili } mol^{1-n} L^n g^{-1}]$  pokazuje kapacitet sorpcije kada je ravnotežna koncentracija adsorbata jednaka 1, a  $n$  pokazuje stepen zavisnosti sorpcije od ravnotežne koncentracije ili stepen odstupanja od linearne adsorpcije. Vrednost  $n$  zavisi od temperature i predstavlja meru adsorpcionog intenziteta ili površinske heterogenosti, dok je koeficijent  $k_f$  povezan sa energijom veze i direktno je proporcionalan adsorpcionom kapacitetu. Kada se eksponent u jednačini izoterme,  $\frac{1}{n}$  nalazi između 0 i 1, to znači da je adsorpcija favorizovan proces: ( $0 < \frac{1}{n} < 1 \Rightarrow$  dobra adsorpcija), a ako je veći od 1 radi se o kooperativnoj adsorpciji ( $\frac{1}{n} > 1 \Rightarrow$  kooperativna adsorpcija) [33, 34]. Kada vrednost  $\frac{1}{n}$  teži nuli radi se o heterogenoj adsorpciji, a kada teži jedinici imamo homogenu adsorpciju:  $\frac{1}{n} \rightarrow 0 \Rightarrow$  heterogena adsorpcija,  $\frac{1}{n} \rightarrow 1 \Rightarrow$  homogena adsorpcija. U slučaju homogene adsorpcije adsorpcioni centri su energetski homogeni kao u Langmuir-ovom modelu i nema interakcije između adsorbovanih vrsta. Što je manja vrednost  $\frac{1}{n}$  jače su interakcije adsorbent-adsorbat. U literaturi se takođe može naći: ( $2 < n < 10 \Rightarrow$  dobra adsorpcija), ( $1 < n < 2 \Rightarrow$  umerena adsorpcija) i ( $n < 1 \Rightarrow$  slaba adsorpcija). Neki autori navode samo opseg 1-10 za dobru adsorpciju ( $1 < n < 10 \Rightarrow$  dobra adsorpcija) [35]. Pored toga vrednost  $n$  može ukazati i na to da li se radi o hemisorpciji ili fisorpciji: ( $n < 1 \Rightarrow$  hemisorpcija), ( $n > 1 \Rightarrow$  fisorpcija) i ( $n = 1 \Rightarrow$  linearna adsorpcija) [36].

Adsorbovana količina  $q_e$  se preračunava pomoću jednačine:



$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (19)$$

gde je  $m$  masa adsorbenta (g) a  $V$  zapremine rastvora ( $\text{dm}^3$ ), a  $C_0$  početna koncentracija adsorbata. Jednačina (18) onda ima sledeći oblik:

$$\log \left[ \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \right] = \log k_f + n \log C_e \quad (20)$$

**Redlich-Peterson izoterma** spada u grupu tro-parametarskih izoterma a u suštini je hibridni model Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme. Redlich-Peterson model (**Tabela 11**) ima linearnu zavisnost od koncentracije u brojiocu i eksponencijalnu funkciju u imeniocu, opisuje adsorpcionu ravnotežu u širokom opsegu koncentracije, i zbog svoje svestranosti može biti primenjen u homogenim i heterogenim sistemima. Mehanizam adsorpcije je hibridni i ne prati pretpostavku monosloje adsorpcije. Eksponent  $g$  generalno uzima vrednosti između 0 i 1. Kada eksponent  $g$  teži 0, ova izoterma se približava Freundlich-ovom modelu, a kada  $g$  teži 1, Langmuir-ovom model [35].

**Sipsova izoterma** (**Tabela 11**) je takođe kombinacija Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela koji je razvijen za heterogene adsorpcione sisteme i ne poseduje ograničenja rasta koncentracije adsorbata povezana sa Freundlich-ovim adsorpcionim modelom. Slično kao i kod Redlich-Peterson-ove izoterme, kada parametar u eksponentu  $\beta_s$  teži 0, ova izoterma se približava Freundlich-ovom modelu, a kada  $\beta_s$  teži 1, Langmuir-ovom model [35].

**Jovanovićeve izoterma** (**Tabela 11**) je slična Langmuir-ovoj i predstavlja drugu aproksimaciju za monoslojnu adsorpciju bez bočnih interakcija. Uzima u obzir vibracije pri površinskom vezivanju adsorbirajućih vrsta [35].

Najčešće upotrebljavana izoterma koja opisuje višeslojnu adsorpciju jeste **BET izoterma** koju su izveli Brunauer, Emmett i Teller. Model BET adsorpcione izoterme predstavlja proširenje Langmuir-ovog modela na višeslojnu adsorpciju. Langmuir-ova adsorpciona izoterma ne uzima u obzir mogućnost da monosloj adsorbata igra ulogu substrata za dalju adsorpciju. U tom slučaju adsorpcija umesto da postigne zasićenje pri nekoj količini adsorbiranog gasa, nastavlja da raste. Pretpostavke BET izoterme su: na površini čvrstog adsorbenta nalazi se određeni broj aktivnih mesta koja su energetski

homogena, adsorpcija na jednom aktivnom mestu ne utiče na adsorpciju na susednim mestima, konstante brzine adsorpcije i desorpcije za drugi, treći i sve naredne slojeve su jednake, a različite od konstanti za prvi sloj, u svim slojevima je uspostavljena dinamička ravnoteža između adsorpcije i desorpcije. Jednačina BET izoterme:

$$q_e = \frac{Q B C_e}{(C_z - C_e) \left[ 1 + (B - 1) \left( \frac{C_e}{C_z} \right) \right]} \quad (21)$$

Njen linearizovan oblik je:

$$\frac{C_e}{q_e (C_z - C_e)} = \frac{1}{Q B} + \frac{(B - 1) C_e}{Q B C_z} \quad (22)$$

gde su  $Q$  - broj molova adsorbata, adsorbovana količina po jedinici mase adsorbata, kada je obrazovan potpuni monomolekulski sloj na adsorpcionoj površini;  $B$  - konstanta zavisna od entalpije adsorpcije;  $C_e$  - koncentracija adsorbata u rastvoru pri ravnoteži;  $C_z$  - koncentracija adsorbata u zasićenom rastvoru.

Jednačine izoterme u nelinearnom i lineranom obliku su date u tabeli (**Tabela 11**):

Tabela 11. Jednačine adsorpcionih izoterma korišćene za fitovanje eksperimentalnih podataka

Izoterma	Nelinearni oblik	Linearni oblik	Grafik
Langmuir 1		$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C}{q_m}$	$\frac{C}{q} \div C$
Langmuir 2	$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C}$	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C}$	$\frac{1}{q} \div \frac{1}{C}$
Langmuir 3		$q = q_m - \frac{1}{K_L} \frac{q}{C}$	$q \div \frac{q}{C}$
Langmuir 4		$\frac{q}{C} = K_L q_m - K_L q$	$\frac{q}{C} \div q$
Freundlich	$q = K_F C^{1/n}$	$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C$	$\log q \div \log C$
Redlich-Peterson	$q = \frac{K_R C}{1 + a_R C^g}$	$\log\left(\frac{K_R C}{q} - 1\right) = \log a_R + g \log C$	$\log\left(\frac{K_R C}{q} - 1\right) \div \log C$
Sips	$q = \frac{K_S a_S C^{\beta_S}}{1 + a_S C^{\beta_S}}$	$\ln\left(\frac{q}{K_S - q}\right) = \ln a_S + \beta_S \ln C$	$\ln\left(\frac{q}{K_S - q}\right) \div \log C$
Jovanović	$q = q_m(1 - e^{-K_J C})$	$\ln\left(\frac{q - q_m}{q_m}\right) = K_J C$	$\ln\left(\frac{q - q_m}{q_m}\right) \div C$

### 2.3.2 Kinetika adsorpcije

Za razliku od termodinamike, koja pruža informacije o ravnotežnom stanju, kinetika se bavi hemijskim promenama tokom vremena, posebno brzinom tih promena na putu ka ravnotežnom stanju. Adsorpcija je vremenski zavisani proces. Predviđanje brzine kojom se odvija uklanjanje zagađujućih materija iz rastvora u procesu adsorpcije jedan je od ključnih faktora za delotvorno projektovanje adsorpcionog sistema. Na primeru adsorpcije jona metala, kinetička studija daje podatke o brzini transfera jona metala iz mase tečnosti do površine adsorbenta gde se akumuliraju. Desorpcija takođe zavisi od vremena. Brzina desorpcije je važna za projektovanje regeneracije adsorbenta. Kinetička analiza može da posluži za razumevanje mehanizma adsorpcije. Kinetički podaci su neophodni za projektovanje celog adsorpcionog sistema [37].

Da bi se došlo do zakona brzine potrebno je detaljno poznavanje svih interakcija adsorbat-adsorbent uključujući energetske zahteve i stehiometrijska razmatranja, kao i

elementarne stepene koji dovode do adsorpcije i njihove mehanizme. Proces postaje mnogo komplikovaniji kada učestvuju porozne čestice jer difuzija u porama igra veoma važnu ulogu [38].

Postoji veliki broj kinetičkih adsorpcionih modela koji se koriste za modelovanje kinetičkih podataka. Predloženi matematički modeli za opisivanje kinetike adsorpcije mogu se klasifikovati na reakcione i difuzione modele. Suštinska razlika između dva modela je u tome što reakcioni modeli proces adsorpcije tretiraju kao celinu, dok difuzioni modeli proces posmatraju kao niz nekoliko uzastopna koraka/stepena. Adsorpcija adsorbata na čvrstoj površini adsorbenta, prema difuzionom modelu, uključuje četiri uzastopna stepena [39]: (1) transport adsorbata/polutanta u masi rastvora, (2) difuzija kroz tečni film koji okružuje površinu čestica (spoljašnja difuzija ili film difuzija), (3) difuzija u tečnosti pora i/ili duž zidova pora unutar čestica (unutrašnja ili unutar-čestična difuzija) i (4) površinska reakcija (adsorpcija/desorpcija) adsorbata sa aktivnim mestima na površini adsorbenta. Ukupna brzina adsorpcije je kontrolisana nekim od ovih koraka (najsporijim), a moguć je i kombinovan uticaj više koraka, što je relativno česta situacija u praksi.

Prvi stepen može biti limitirajući u sistemima sa slabim mešanjem, niskim koncentracijama adsorbata, kada je mala veličina čestica adsorbenta i slično. Eksperimenti adsorpcije se izvode uz intenzivno mešanje u cilju brzog završetka prvog stepena, kako on ne bi uticao na ukupnu brzinu procesa. Zbog toga ovaj stepen neki autori i ne navode pri opisivanju difuzionog modela [40].

U slučaju poroznih materijala, što je slučaj sa adsorpcionim materijalima, nakon prolaska kroz tečni film, čestice adsorbata dospevaju u pore adsorbenta. Difuzija u porama je korak koji kontroliše brzinu procesa kada je adsorbat prisutan u visokim koncentracijama (obično na početku procesa adsorpcije), kada su čestice adsorbenta relativno velike i kada je obezbeđeno dobro mešanje [38]. Takođe, površinska reakcija se uglavnom odvija brzo u odnosu na druge korake, tako da ukupnu brzinu procesa kontrolišu drugi i/ili treći korak. Dakle, film difuzija i unutar-čestična difuzija su najsporiji koraci koji kontrolišu ukupnu brzinu procesa adsorpcije. Pored toga, uočeno je da je film difuzija limitirajuća na početku procesa adsorpcije pri inicijalnoj sorpciji

adsorbata na spoljašnjim površinama adsorbenta, a onda unutar-čestična difuzija postaje najsporiji korak [41].

### 2.3.2.1 Reakcioni modeli adsorpcije

Kinetička studija se izvodi pomoću serija eksperimenata adsorpcije na konstantnoj temperaturi pri čemu se prati zavisnost kapaciteta adsorpcije od vremena. Cilj je da se dobije funkcionalna zavisnost  $q = f(t)$ , gde je  $q$  – kapacitet adsorpcije (mg/g), a  $t$  – vreme (min).

#### 2.3.2.1.1 Jednačina pseudo-prvog reda

Lagergrin (*Lagergreen*) je još 1898. godine postavio jednačinu pseudo prvog reda koja se često koristi za opisivanje adsorpcije zagađujućih materija u otpadnim vodama.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (23)$$

Vidi se da je promena kapaciteta adsorpcije sa vremenom,  $\frac{dq}{dt}$  proporcionalna prvom stepenu pokretačke sile adsorpcije ( $q_e - q$ ). Posle integracije sa graničnim uslovima  $t = 0 \Rightarrow q = 0$  i  $t = t \Rightarrow q = q$ , dobija se jednačina:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (24)$$

ili u eksplicitnom obliku:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (25)$$

gde su  $q$  – kapacitet adsorpcije u vremenu  $t$  (mg/g),  $q_e$  – ravnotežni kapacitet adsorpcije (mg/g),  $k_1$  - konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (g/mg min) i  $t$  – vreme (min).

#### 2.3.2.1.2 Jednačina pseudo-drugog reda

Analogno, modelu pseudo-prvog reda, koristeći iste oznake, model pseudo-drugog reda se izražava sledećom jednačinom:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (26)$$

Razlika je u tome što je sada promena kapaciteta adsorpcije sa vremenom proporcionalna drugom stepenu pokretačke sile adsorpcije.

Posle integracije primenjujući iste granične uslove kao kod modela pseudo-prvog reda, dobija se jednačina:

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (27)$$

odnosno:

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (28)$$

$k_2$  - konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min).

Linearni oblik jednačine (28) je:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (29)$$

Model pseudo-drugog reda naročito dobro opisuje hemisorpciju metalnih jona, boja, herbicida, ulja i organskih supstanci iz vodenih rastvora na čvrstim materijalima.

### 2.3.2.1.3 Elovich-ev model

Elovič-ov model se primenjuje za određivanje kinetike procesa hemisorpcije gasova na čvrstom adsorbentu, a od nedavno i za opisivanje adsorpcije polutanata iz vodenih rastvora. Predstavlja se jednačinom:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (30)$$

gde je  $\alpha$  – inicijalna brzina adsorpcije (mg/g min),  $\beta$  – koeficijent desorpcije (mg/g), koji izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacionu energiju hemisorpcije [38]. Posle integracije dobija se linearni oblik jednačine:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (31)$$

iz koje se mogu odrediti koeficijenti  $\alpha$  i  $\beta$ .

### 2.3.2.2 Difuzioni modeli adsorpcije

Kada u procesu adsorpcije učestvuju porozne čestice, što je najčešći slučaj, difuzija u porama igra veoma važnu ulogu. Difuzioni modeli razmatraju situacije kada ukupnu brzinu procesa kontrolišu film difuzija ili unutar-čestična difuzija. U skladu s tim, difuzioni modeli se mogu podeliti na: difuzione modele tečnog filma i unutar-čestične difuzione modele.

#### 2.3.2.2.1 Difuzioni modeli tečnog filma

##### 2.3.2.2.1.1 Zakon linearne pokretačke sile

Prema ovom modelu transfer rastvorene supstance kroz tečni film je proporcionalan razlici koncentracija rastvorene supstance u masi rastvora daleko od površine ( $C$ ) i koncentracije na površini čestice na dodiru faza ( $C_i$ ) kao i površini čestice ( $A_s$ ). Razlika koncentracija ( $C - C_i$ ) predstavlja pokretačku silu. Prema tome, u skladu sa zakonom bilansa mase se može napisati:

$$V \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) = k_f A_s (C - C_i) \quad (32)$$

gde je  $\bar{q}$  srednja koncentracija rastvora,  $V$  zapremina čestice,  $k_f$  predstavlja koeficijent prenosa mase u filmu,  $C$  koncentracija rastvorene supstance u masi rastvora daleko od površine  $C_i$  koncentracije na površini čestice na dodiru faza i  $A_s$  površina čestice.

Ako je površina čestice po jedinici zapremine čestice jednaka  $S_0 = \frac{A_s}{V}$ , i ako se taj izraz zameni u prethodnu jednačinu, dobija se jednačina zakona linearne pokretačke sile koja se primenjuje za opisivanje prenosa mase kroz tečni film:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f S_0 (C - C_i) \quad (33)$$

##### 2.3.2.2.1.2 Boyd-ov model

Boyd-ov model spada u grupu modela sa jednim otporom (*single-resistance model*) koji pretpostavlja da je glavni otpor difuziji u graničnom sloju koji okružuje česticu adsorbenta. Predstavlja se jednačinom [41]:

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{-D_i t \pi^2 n^2}{r_p^2}\right] = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 B t] \quad (34)$$

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r_p^2} \quad (35)$$

gde su  $q$  – kapacitet adsorpcije u vremenu  $t$  (mg/g),  $q_e$  – ravnotežni kapacitet,  $n$  – ceo broj,  $r_p$  – poluprečnik čestice (cm),  $D_i$  – efektivni koeficijent difuzije ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) i  $B$  – vremenska konstanta (1/min).

Ukoliko je grafička zavisnost  $B t \div t$  pravolinijska i prava prolazi kroz koordinatni početak, onda je unutar-čestična difuzija stepen koji određuje ukupnu brzinu procesa. Ako je grafik nelinearna ili linearan ali ne prolazi kroz koordinatni početak, onda film difuzija kontroliše brzinu procesa.

### 2.3.2.2.2 Unutar-čestični difuzioni modeli

#### 2.3.2.2.2.1 Difuzioni model na homogenoj čvrstoj podlozi (HSDM)

Primenom HSDM modela može se opisati transfer mase na amorfnoj i homogenoj sferi [40]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (36)$$

gde je:  $q$  – kapacitet adsorpcije u vremenu  $t$ ,  $D_s$  – koeficijent unutar-čestične difuzije i  $r$  – radijalna pozicija.

Egzaktno rešenje jednačine za slučaj sfere koja je slobodna u rastvoru i koncentracije rastvorene supstance koja ostaje ista na površini, uz zanemarivanje otpornosti spoljašnjeg filma, dao je Krank (*Crank*) 1956. godine:

$$\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp\left[\frac{-D_s t \pi^2 n^2}{R^2}\right] \quad (37)$$

gde je  $R$  – ukupno prečnik čestice. Aproksimacijom dobijene jednačine za kratko i za dugo vreme može se izračunati koeficijent unutar-čestične difuzije  $D_s$ .



### 2.3.2.2.2 Dimvald-Vagnerov (*Dumwald-Wagner*) model

Dimvald-Vagnerov model se koristi da se proveriti da li je unutar čestična difuzija jedini model koji kontroliše brzinu procesa. Predstavlja se jednačinom [42]:

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 K t] \quad (38)$$

gde je  $K$  – konstanta brzine adsorpcije (1/min).

Nakon pojednostavljenja dobija se:

$$\log \left( 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{K}{2.303} t \quad (39)$$

Koeficijent  $K$  se može odrediti iz linearne zavisnosti

Prava linija na grafiku  $\log \left( 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right) \div t$  koja prolazi kroz koordinatni početak pokazuje da je unutar čestična difuzija jedini model koji kontroliše brzinu procesa. Veoma je važno da se iz iste linearne zavisnosti može odrediti koeficijent  $K$ .

### 2.3.2.2.3 Dupli eksponencijalni model (DEM)

Model duple eksponencijalne funkcije predložili su Vilezak (*Wilezak*) i Kinat (*Keinath*) 1993. godine kada su opisivali adsorpciju olova i bakra na aktivnom uglju. Proces je podeljenu dva dela: prva faza je brza i uključuje spoljašnju i unutrašnju difuziju, a druga je spora koju kontroliše unutar-čestična difuzija:

$$q = q_e - \frac{D_1}{m_a} \exp(-K_1 t) - \frac{D_2}{m_a} \exp(-K_2 t) \quad (40)$$

gde su:  $D_1$  (mmol/dm<sup>3</sup>),  $K_1$  (1/min) adsorpcioni parametar i difuzioni parametar brzog stepena respektivno, a  $D_2$  i  $K_2$  se odnose na sporiji stepen.

Ako je  $K_1 \gg K_2$  to znači da se brz proces može zanemariti u celokupnoj kinetici pa se jednačina može pojednostaviti i linearizovati što omogućava izračunavanje parametara  $D_2$  i  $K_2$ . Ovaj model je pogodan za modelovanje adsorpcije teških metala, npr. adsorpcije bakra i olova iz vodenog rastvora na aktivnom uglju

#### 2.3.2.2.2.4 Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije

Za porozne adsorbente difuzija molekula ili jona adsorbata u porama predstavlja najvažniji korak koji obično kontroliše brzinu procesa. Weber-Morris-ov model je zasnovan na drugom Fikovom zakonu i pretpostavlja da je koeficijent difuzije kroz sfernu česticu u svim tačkama čestice konstantan, kao i da je smer difuzije radijalan i da se koncentracija ne menja se uglom. Model zanemaruje uticaj brzine eksternog transporta mase iz vodenog rastvora, jer se adsorpcija obično odigrava u sistemima sa intenzivnim mešanjem. Model takođe pretpostavlja da otpor u tečnom filmu nije značajan, sem eventualno, u veoma kratkom periodu na početku procesa [41]. Predstavlja se jednačinom:

$$q = k\sqrt{t} + C \quad (41)$$

gde je  $q$  kapacitet adsorpcije u vremenu  $t$  (mg/g),  $k$  konstanta brzine unutar-čestične difuzije ( $\text{g/mg min}^{1/2}$ ),  $C$  konstanta koja je direktno proporcionalna debljini graničnog sloja: veća vrednost konstante znači i veću debljinu graničnog sloja što povlači veći uticaj film difuzije na brzinu procesa [42].

Kada zavisnost  $(q - \sqrt{t})$  daje pravu liniju koja prolazi kroz koordinatni početak to znači da unutar-čestična difuzija kontroliše brzinu procesa. Ukoliko to nije slučaj, unutar-čestična difuzija nije jedini stepen koji kontroliše brzinu procesa, već je to obično i film difuzija [42].

Uprkos očiglednoj jednostavnosti Weber-Morris-ovog izraza, u primeni se javlja dosta problema. Često se dobija izlomljena linija, multi-linearna zavisnost  $(q - \sqrt{t})$  što je indikacija da više mehanizama kontroliše proces adsorpcije. Od velike važnosti je pravilno određivanje broja linearnih segmenata i tačaka koje pripadaju svakom segmentu. Vizuelno određivanje broja segmenata i početka i kraja svakog segmenta (prelomnih tačaka) neminovno dovodi do grešaka u izračunavanju i pogrešne interpretacije eksperimentalnih rezultata. Korišćenjem statističkih metoda izbegava se subjektivno odlučivanje i povećava tačnost dobijenih rezultata. Segmentirana linearna regresiona analiza je metoda koja veoma uspešno rešava sve navedene probleme opisana je u poglavlju 2.6.2.

## 2.4 Pregled materijala za adsorpciju

### 2.4.1 Aktivni ugalj

Ljudi su koristili različite oblike uglja od najstarijih vremena tako da je tačan početak nemoguće utvrditi. Ugalj je korišćen za filtriranje pijaće vode od strane drevnih Indusa u Indiji, a drveni ugalj je korišćen kao adsorbent u medicinske svrhe i kao filtracioni materijal u Egiptu 1500 godina pre nove ere. Industrijska proizvodnja modernog aktivnog uglja otpočela je oko 1900. godine za upotrebu u rafinaciji šećera. Ovaj aktivni ugalj je pripreman karbonizacijom smeše materijala biljnog porekla u prisustvu metalnih hlorida i aktiviranjem ugljenisanog materijala ugljen-dioksidom ili parom. U Prvom svetskom ratu je korišćen u gas maskama za zaštitu od opasnih gasova i para [29].

Aktivni ugalj je jedinstveni adsorbent koji ima ogromnu primenu za uklanjanje neželjenih mirisa, ukusa, boja, organskih i neorganskih nečistoća prilikom prečišćavanja komunalnih i industrijskih otpadnih voda, prečišćavanju vazduha, hemijskoj industriji, medicini i drugo. Ugljenik čini 85-95% aktivnog uglja a ostalo su vodnik, kiseonik, azot i sumpor. Posедуje veliku adsorpcionu moć zahvaljujući amorfnoj, visoko poroznoj strukturi sa širokim spektrom poroznih oblika, od vidljivih pora i šupljina, do pora na molekularnom nivou. Ova visoko porozna struktura doprinosi velikoj specifičnoj površini aktivnog uglja. Specifična površina je najvažnije svojstvo aktivnog uglja. Može se odrediti eksperimentalno i kreće se u opsegu 500-1.500 m<sup>2</sup>/g, a u izuzetnim slučajevima i do 4.000 m<sup>2</sup>/g [43]. Aktivni ugalj se dobija pirolizom različitih materijala bogatih ugljenikom, od ljuski kokosovog oraha, drvenog uglja, lignita, naftnog koksa, ugljenisanih kostiju, treseta, šećera, itd. i aktivacijom dobijenog uglja. U proizvodnji se najviše koristi drvo (130.000 t/godini), ugalj (100.000 t/godini), lignit (50.000 t/godini), ljuske kokosovog oraha (35.000 t/godini), treset (35.000 t/godini) [44]. Karbonizacija se odvija na temperaturi ispod 800 °C u inertnoj atmosferi, a aktivacija dobijenog karbnizovanog proizvoda na temperaturi 950-1000 °C. Za vreme karbonizacije većina nekarbonskih elemenata bivaju eliminisani kao isparljivi gasoviti proizvodi, a atomi ugljenika grade aromatične listove, slično grafitu, koji se grupišu i umrežavaju na slučajaj način. Tako nastaju međuprostori koji su uglavnom ispunjeni različitim proizvodima raspadanja tokom karbonizacije. To je razlog zbog čega dobijeni ugalj nema dobra

adsorpciona svojstva pa se zaostale materije uklanjaju u procesu aktivacije. Nakon procesa aktivacije dobija se materijal koji ima ogroman broj pora različitih oblika i veličina, zahvaljujući čemu ima veliku specifičnu površinu, što mu omogućava dobra adsorpciona svojstva [29].

Aktivni ugalj se može upotrebiti za uklanjanje katjona metala iz vodenih rastvora. Da bi se to postiglo nije dovoljna samo dobro razvijena porozna struktura već je neophodna i odgovarajuća hemijska struktura. Naime, ugljenična struktura aktivnog uglja ima hidrofobni karakter i kao takva je pogodna za uklanjanje neutralnih ili nepolarnih molekula, dok za polarne i jonske vrste pokazuje malo afiniteta. Zato je potrebno uvesti polarne grupe koje će moći da stupe u interakciju sa katjonima metala. To se postiže oksidacijom ugljenične površine azotnom kiselinom, vodonik-peroksidom, ozonom ili kiseonikom. Od svih funkcionalnih grupa koje se na ovaj način uvode najveći značaj ima karboksilna grupa. Oksidovani aktivni ugljevi se koriste za uklanjanje teških metala u tragovima iz otpadnih voda, u pripremi vode za piće, reciklaži zlata i srebra itd.

Najvažniji parametri koji presudno utiču i određuju adsorpciju metala iz vodenih rastvora su prisustvo karboksilnih grupa na površini aktivnog uglja i pH rastvora. Ova dva parametra određuju prirodu i koncentraciju naelektrisanja na površini aktivnog uglja i vrstu i količinu jonskih vrsta u rastvoru. Granica dve faze se ponaša kao električni dvojni sloj, pa se može govoriti o izoelektričnoj tački ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ). Površina aktivnog uglja će biti pozitivno naelektrisana za  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ , a negativno naelektrisana za  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ . Pri niskoj pH vrednosti, u uslovima povećane protonacije, stepen jonizacije karboksilnih grupa je veoma nizak, pa je površina aktivnog uglja naelektrisana pozitivno. Obrnuto, pri relativno visokim vrednostima pH, stepen jonizacije karboksilnih grupa je veoma visok, pa je površina aktivnog uglja naelektrisana negativno. Očigledno je da će do adsorpcije pozitivno naelektrisanih jona metala doći u uslovima kada je površina aktivnog uglja naelektrisana negativno. Generalno, zahvaljujući elektrostatičkom privlačenju, na površini aktivnog uglja će se adsorbovati suprotno naelektrisani joni. Istraživanja su potvrdila linearnu zavisnost između količine adsorbovanih jona metala i kiselosti površine aktivnog uglja [29].

Adsorpcija arsena na aktivnom uglju je bila predmet mnogih istraživanja. Zajednički zaključak je da adsorpcija zavisi od pH. Adsorpcija  $\text{As(V)}$  je bila maksimalna

na pH 3-6 a adsorpcioni kapacitet je mnogo veći za As(V) nego za As(III). Opaženo je da impregnacija aktivnog uglja bakrom poboljšava adsorpciju As(III) verovatno zbog hemisorpcije i precipitacije  $\text{CuHAsO}_3$ , ali pri visokim vrednostima pH = 12, jer je tada As(III) prisutan u anjonskom obliku (Slika 4). Slaba adsorpcija pri niskim pH je objašnjena tako što je As(III) prisutan u obliku neutralnog molekula  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  koji se ne može adsorbovati na pozitivno naelektrisanj površini. Slično povećanje adsorpcije je opaženo za adsorpciju As(V) na impregniranom aktivnom uglju sa  $\text{Fe}^{2+}$ . Pretpostavlja se da dolazi do formiranja fero-arsenat površinskih kompleksa [29].

Studije adsorpcije Pb(II) jona na aktivnom uglju na različitim pH pokazuju da je adsorpcija uslovljena hidrolizom i precipitacijom metala, zavisno od pH rastvora. Adsorpcija je bolja na višim pH vrednostima i uključuje formiranje kompleksa i precipitaciju olovo jona kao  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . U drugom istraživanju je potvrđena zavisnost adsorpcije od pH kao i od prirode C-O površinskih grupa. Površinske grupe pokazuju različiti stepen protonacije na različitim pH vrednostima rastvora. Istraživanja adsorpcije kadmijuma na aktivnom uglju takođe pokazuju zavisnost od pH. Količina adsorbovanog Cd(II) je vrlo mala pri pH manjim od 3, pa se značajno povećava i dostiže konstantu vrednost za pH preko 8. Distribucija jonskih vrsta igra presudnu ulogu i kod kadmijuma (Slika 6). Kadmijum je prisutan u rastvoru kao jon  $\text{Cd}^{2+}$  za pH ispod 8. Istraživanja potvrđuju da se dobra adsorpcija pojavljuje na adsorbentima koji u tom opsegu pH imaju negativno naelektrisanu površinu. Pri visokim pH do adsorpcija delimično dolazi zbog precipitacije  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  [29].

## 2.4.2 Adsorbenti niske cene koštanja

Ekonomski faktori presudno određuju upotrebu adsorbenata. Zbog toga je sve više istraživanja usmereno ka pronalaženju jeftinih materijala koji se mogu upotrebiti kao adsorbenti. Takođe, bez ispunjavanja sve većih zahteva zaštite životne sredine nema uspešne primene nijednog adsorbenta. Zato se kao dobro rešenje nameću otpadni materijali iz poljoprivrede i industrije.

### 2.4.2.1 Poljoprivredni proizvodi i njihovi nusproizvodi

Poljoprivredni nusproizvodi su otpadi, koji nastaju obradom poljoprivrednih proizvoda namenjenih za dalju industrijsku preradu, ljudsku ili stočnu ishranu. U razvoju

novih materijala za uklanjanje arsena iz vode poljoprivredni nusproizvodi su intenzivno istraživani. Amin sa saradnicima [45], istraživao je mogućnosti korišćenja pirinčanih ljuski za uklanjanje arsena iz vode. Najvažniji rezultat je kompletno uklanjanje As(III) i As(V) kontinualnom adsorpcijom u koloni pod sledećim uslovima: početna koncentracija As -  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; količina adsorbenta (pirinčanih ljuski) - 6g; prosečna veličinom čestica adsorbenta je 780 i 510  $\mu\text{m}$ ; brzina protoka 6,7 i 1,7 ml/min; i pH 6,5 i 6,0. Desorpcija je postignuta u rasponu od 71-96% sa 1M rastvorom KOH.

#### 2.4.2.2 Industrijski nusproizvodi/otpadi

Korišćenje ćumura, uglja, lignita, tresetnog uglja [46], koštanog uglja [47], za tretiranje otpadnih voda kontaminiranih arsenom privukao je naročitu pažnju jer mogu biti dobra zamena za aktivni ugalj. Njih ima u velikim količinama, jeftini su i lokalno dostupni. Uklanjanje As(V) iz tečnih rastvora je vršeno u opsegu koncentracija od 4-100  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Koštani ugalj se pokazao kao veoma efikasan adsorbent za As(V). Pored toga, u uporednim eksperimentima kontinualne adsorpcije u koloni, koštani ugalj se pokazao kao bolji i od aktivnog uglja [47].

Biougalj je nusproizvod koji nastaje u procesu brze pirolize drveta ili kore drveta. Korišćen je kao adsorbent za uklanjanje jona As(III),  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , iz vode. Razne vrste uglja dobijenih od hrastove kore, borove kore, hrastovog drveta i borovog drveta, brzom pirolizom na temperaturi 400-450 °C korišćeni su za istraživanja sorpcija. One su izvođene na različitim temperaturama, pH vrednostima, odnosima (masenim i zapreminskim) u grupnom modelu. Maksimalni adsorpcioni kapacitet se dostiže već pri pH 3 - 4 za arsen, i 4 - 5 za olovo i kadmijum. Kapaciteti uklanjanja As(III) bili su sledeći: ugalj od borove kore (12,15  $\mu\text{g}/\text{g}$ ), ugalj od hrastove kore (7,7  $\mu\text{g}/\text{g}$ ), ugalj od hrastovine (5,85  $\mu\text{g}/\text{g}$ ), ugalj od borovine (1,20  $\mu\text{g}/\text{g}$ ). Ova proučavanja su dokazala da ugalj od nusproizvoda iz proizvodnje biljnih ulja može biti korišćen kao jeftin adsorbent [48].

Crveni mulj je otpadni materijal koji se dobija tokom proizvodnje glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kada se ruda boksita izlaže kaustičnoj digestiji. Crveni mulj je istraživan kao alternativni adsorbent za arsen. Alkalni tečni materijal (pH 9,5) od crvenog mulja poboljšavao je uklanjanje As(III), dok je kiseli u opsegu pH (1,1-3,2) bio efikasan za uklanjanje As(V). Maksimalna adsorpcija je bila 48% za As(III) i 26% za As(V) [49]. Zagrevanje i tretiranje kiselinom povećavaju adsorpcioni kapacitet crvenog mulja koji takođe zavisi od pH.

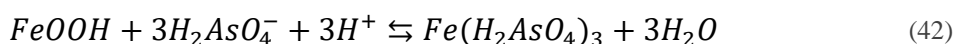
Optimalni opseg pH je od 5,8-7,5 za As(III) i 1,8-3,5 za As(V). Maksimalno uklanjanje je postignuto za As(V) od 96,52% a za As(III) 87,54% [50]. U oba slučaja podaci slede kinetiku prvog reda i uklapaju se u Langmuir-ovu izoterma. Langmuir-ova izoterma je korišćena i za dobijanje termodinamičkih parametara: Adsorpcija As(III) je egzoterman proces, dok je adsorpcija As(V) endotermna.

Crveni mulj neutralisan morskom vodom (*Bauxol*) može da se koristi za uklanjanje arsena iz vode. Ispitivanja su vršena sa netretiranim Bauxol-om, Bauxol-om koji je tretiran kiselinom, zagrevanjem i kombinacijom tretmana kiselinom i zagrevanjem. Adsorpcija se povećava sa opadanjem pH, sa povećanjem doze adsorbenta i sniženjem inicijalne koncentracije arsena. Najbolji rezultati se postižu kombinovanim tretmanom kiselinom i zagrevanjem. Posle tretmana Bauxol-om arsen nije prisutan u rastvoru - uklanjanje je potpuno. Sa aspekta zaštite životne sredine je od izuzetne važnosti da adsorbent nije toksičan što je potvrđeno testom izluživanja (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP*) [51-53].

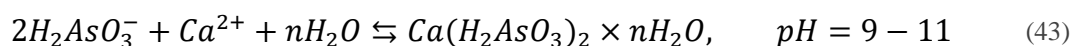
Modifikovani kalcinirani boksit je odličan adsorbent za uklanjanje As(V). Procenat uklanjanja je 99-100%. Proces je stabilan u širokom opsegu pH (2-8) a optimalna vrednost je oko 7. Promena temperature nije imala uticaja na adsorpciju. U toku studije nije primećen efekat uticaja jona izuzev  $\text{SO}_4^{2-}$ . Langmuir-ova izoterma dobro opisuje proces, a kinetika procesa odgovara modelu pseudo drugog reda. [54]

Zgura iz visokih peći: U čeličanama tokom procesa proizvodnje nastaje velika količina zgure iz visokih peći kao nusprodukt. Ona se koristi kao punilac, ili u proizvodnji cementa od zgure. U poslednje vreme koristi se kao efikasan i ekonomičan adsorbent koji se koristi za uklanjanje arsena iz rastvora. *Zhan i Itoh* [55] sintetizovali su adsorbent za uklanjanje arsena unoseći na istopljenu, spepeljenu, čvrstu otpadnu zguru gvožđe(III)oksid. Jednovremeno generisanje hidratisanog fero-oksida i silicijuma, in situ, dovodi na kraju do formiranja Fe-Si površinskog kompleksa koji čvrsto vezuje gvožđe oksid za zguru. Ovaj adsorbent efikasno uklanja arsenit i arsenat, sa kapacitetom uklanjanja za As(V) i As(III) 2,5 i 3 puta većim od amorfnih hidratisanih fero-oksida. Procenat uklanjanja se kreće 75-100% i jako zavisi od pH i doze adsorbenta. Mnogo bolji rezultati se postižu za As(V), s koro do potpunog uklanjanja. Mehanizam uklanjanja arsena se tumači: adsorpcionim afinitetom, reakcijom sa oksidima gvožđa i reakcijom sa

kalcijumom i ostalim metaličnim elementima koji se od početka nalaze u zguri. Adsorpcioni afinitet zavisi od površinske zone adsorbenta, dok hemijska reakcija zavisi od postojećih vrsta arseničnih formi. Dominantna arsenična vrsta u tečnom rastvoru u direktnoj je vezi sa pH vrednošću rastvora (Slika 3 i Slika 4). U rasponu pH od 2-7 As(V) može biti uklonjen kroz sledeću reakciju pošto dominira  $H_2AsO_4^-$  jon:



Sa druge strane, za kalcijum i ostale metalične elemente takođe se pretpostavlja da su efikasni za uklanjanje As(V) i As(III) pod uslovima sledećih reakcija:



S obzirom na raspodelu jonskih vrsta, As(V) se lakše uklanja na ovaj način nego As(III) jer je As(III) dostupan kao neutralni molekul u širokom opsegu pH (0-9). Uklanjanje As(III) na pH vrednosti 10-11 može biti objašnjeno činjenicom da pod tim uslovima u rastvoru dominira jon  $H_2AsO_3^-$ , dok, na pH manjim od 9, neutralni  $H_2AsO_3$  ne može reagovati sa  $Ca^{2+}$ .

Zhang i Itoh [56] su istraživali fotokatalitičku oksidaciju arsenita i istovremenu adsorpciju generisanog arsenata na adsorbentu zgura-gvožđe-oksidi-TiO<sub>2</sub>. Oksidacija arsenita je brza, ali adsorpcija generisanog arsenata je spora. Koncentracija od 100 mg/dm<sup>3</sup> arsenita je oksidovana u arsenat tokom 3h pod dejstvom UV-zračenje, ali je za adsorpciju je trebalo 10 h. Optimalna pH vrednost za oksidaciju i adsorpciju bila je oko 3. Autori zaključuju da je ispitivani adsorbent efikasan, jeftin i ekološki prihvatljiv za prečišćavanje otpadnih voda kontaminiranih arsenom.

Leteći pepeo: Sagorevanje uglja proizvodi ogromne količine nusproizvoda u obliku letećeg pepela, čije zbrinjavanje predstavlja veliki ekološki problem. Odlaganje letećeg pepela je jedan od najvećih problema u upravljanju otpadom. Trenutno, njegova primena je limitirana na upotrebu u civilnom inženjeringu gde se koristi u proizvodnju građevinske galanterije kao i u izgradnji puteva. Imajući u vidu da se u letećem pepelu nalaze značajne količine alumino-silikata, koji je već poznat kao adsorbent za uklanjanje



arsena, učinjeni su naponi da se ovaj materijal koristi kao adsorbent. Leteći pepeo je ispitivan za uklanjanje As(V) iz vode i za smanjenje migracije As(V) u čvrsti otpad ili zemljište [57]. Između ostalog, ispitivana je zavisnost kapaciteta adsorpcije od pH vrednosti. Uklanjanje na pH 4 je bilo znatno veće nego na pH 7 ili 10. U šaržnom sistemu, uklonjeno je do 80% arsena, dok je u kontinualnom sistemu koncentracija smanjena od 500 na manje od 5 ppb.

## 2.5 Nanomaterijali u procesu adsorpcije

Nanomaterijali mogu biti definisani kao materijali koji imaju bar jednu eksternu dimenziju u opsegu 1-100 nm. Po tom osnovu nanomaterijali se mogu podeliti na (1) nuladimenzionalne (poput nanočestica), koji imaju sve dimenzije u nano opsegu 1-100 nm, (2) jednodimenzionalne (poput nanocevi), gde samo jedna dimenzija nije u nano opsegu (3) dvodimenzionalne (kao što su nanofilmovi, nanopremazi), u kojima dve važne dimenzije nisu u nano opsegu i (4) trodimenzionalne, poznate kao rasuti nanomaterijali, koji nisu ograničeni na nano-razmeru u bilo kojoj dimenziji [58]. Postoje autori koji predlažu druge kriterijume za definisanje nanomaterijala. Na primer, *Kreyling* sa saradnicima predlaže da se nanomaterijalima mogu smatrati materijali koji imaju zapreminsku specifičnu površinu veću od  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  [59]. S druge strane, prema sastavu nanomaterijali se mogu podeliti na: metalne, metalne mešovite okside, magnetne, ugljenične, nanovlakna i nanožice, silikonske i polimerne nanomaterijale. Svi oni imaju široku primenu, između ostalog i kao nanoadsorbenti. Nanomaterijali poseduju niz specifičnih osobina u odnosu na konvencionalne materijale. Velika specifična površina je ključna osobina za njihovu primenu u tretmanu otpadnih voda i pripremi vode za piće. Zbog velike specifične površine, nanomaterijali imaju veći broj aktivnih mesta za interakciju sa različitim hemijskim vrstama što ih svrstava među najefikasnije adsorbente.

### 2.5.1 Metalne nanočestice

Uklanjanje arsena pomoću nanočestica gvožđe-oksida [60], titanijum-dioksida [61], nulavalentnog gvožđa [62], modifikovanog nulavalentnog gvožđa [63], magnetnih nanočestica oksida gvožđa [64] i drugih [65] je dalo ohrabrujuće rezultate. Nedavno je otkriveno u SAD da se uklanjanje arsena može veoma uspešno izvesti pomoću nanočestica magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i da je kapacitet adsorpcije za As(III) i As(V) mnogo veći

u odnosu na nanočestice malih dimenzija od 10 nm. Druga vrsta magnetnih nanočestica, maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pokazala se vrlo uspešnom za uklanjanje Cr(VI). Glavne prednosti upotrebe magnetnih nanočestica kao adsorbentata su:

- visok adsorpcioni kapacitet zbog velike specifične površine
- jednostavno i brzo odvajanje magnetnog adsorbenta sa adsorbovanim metalom iz tretirane vode pomoću spoljnog magnetnog polja
- nema sekundarnih zagađujućih materija
- smanjena upotreba hemikalija
- lako su dostupni u velikim količinama

U jednoj od mnogobrojnih studija adsorpcije As(V) na tri vrste maghemita dobijeni su adsorpcioni kapaciteti od 16,7-50,0 mg/g na pH = 3 [64].

Nanočestice nulavalentnog gvožđa (NZVI) imaju velike prednosti u odnosu na većinu drugih metoda uklanjanja arsena: niska cena, mogućnost istovremenog uklanjanja As(III) i As(V) bez pre-oksidacije, jednostavno rukovanje i drugo. Mehanizam uklanjanja arsena pomoću NZVI još nije potpuno razjašnjen ali se pretpostavlja da dolazi do adsorpcije As(V) na okside i hidrokside gvožđa nastalih pri koroziji NZVI. Rastvoreni kiseonik u vodi oksiduje NZVI najpre u Fe(II) pa u Fe(III). Pri tome dolazi do formiranja oksidacionih intermedijera koji mogu da oksiduju As(III) [66].

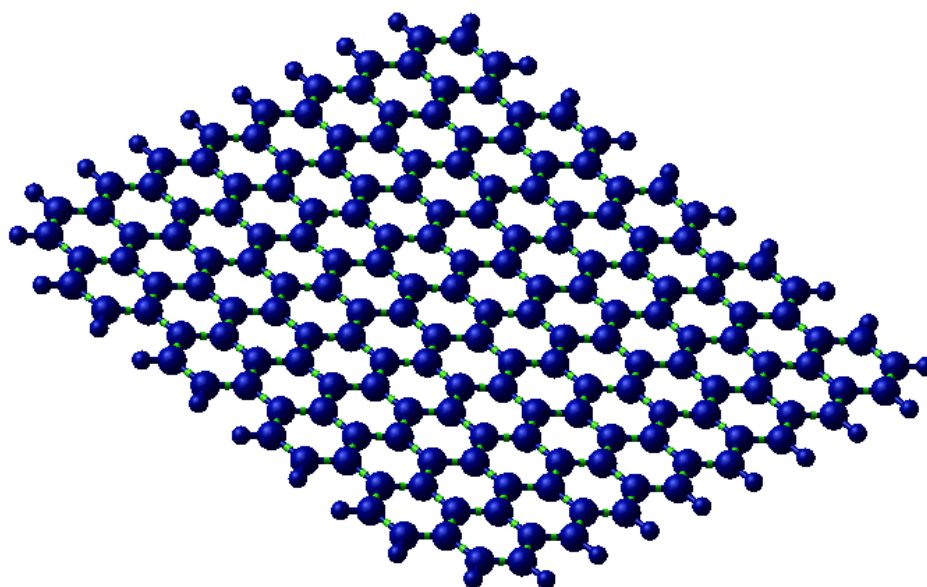
Tretman vodenih rastvora koji sadrže arsen bio je studiran upotrebom  $\text{TiO}_2$ , NZVI i kombinovanim sistemom ( $\text{TiO}_2$  + NZVI) pod UV zračenjem. Najbolji rezultati su postignuti kombinovanim sistemom. Istovremenom fotokatalitičkom oksidacijom i adsorpcijom pomoću  $\text{TiO}_2$  i NZVI postignute su koncentracije arsena od 3 ppb, što je ispod preporučene vrednosti WHO od 10 ppb [67]. *Kanel* sa saradnicima [62, 65] je pomoću NZVI postigao potpuno uklanjanje As(V) sa dozom adsorbenta 0,1 g/dm<sup>3</sup>.

### 2.5.2 Grafeni

Grafeni su vrsta ugljeničnih materijala koja se sastoji iz jednog ili više slojeva ugljenikovih atoma, koji poseduju posebnu dvodimenzionalnu strukturu u obliku pčelinjeg saća i dobre mehaničke i termičke karakteristike. Atomi ugljenika su povezani jakim kovalentnim vezama tako da grade šestougaone prstenove koji se međusobno povezuju i ispunjavaju celu ravan (**Slika 7**). Rastojanje između dva atoma ugljenika je

oko 0,14 nm a rastojanje između slojeva, koji su slabo međusobno vezani Van der Valsovim interakcijama, je 0,34 nm.

Wang i saradnici sintetisali su višeslojne nanolistove grafen-oksida i koristili ih kao adsorbent za uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  iz vodenog rastvora. Rezultati pokazuju da adsorbovanje  $\text{Cd}^{2+}$  na nanolistovima dosta zavisi od pH a slabo zavisi od jonske jačine rastvora i da važnu ulogu igraju funkcionalne grupe sa kiseonikom na njihovoj površini [68]. Maksimalni kapacitet adsorpcije je bio 106,3 mg/g na  $\text{pH} = 6$ . Druga studija je pokazala da funkcionalizovani grafen dobro uklanja jone  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  iz vode. Odgovarajući adsorpcioni kapaciteti su 73,42 i 403,6 mg/g [69].



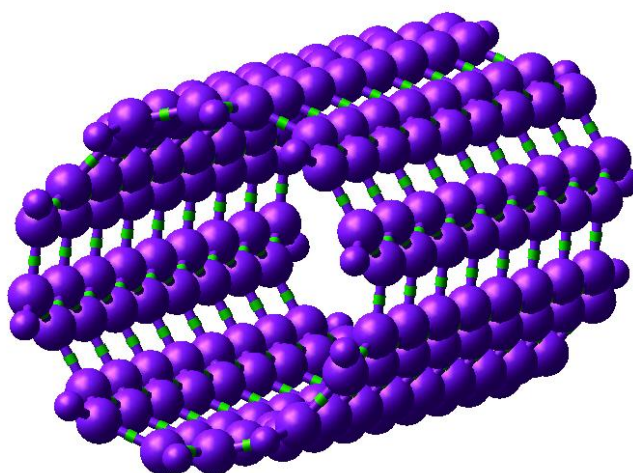
Slika 7. Grafen – jedan sloj

### 2.5.3 Ugljenične nanocevi

Ugljenične nanocevi (CNT) su makromolekuli cilindričnog oblika sa radijusom od svega nekoliko nanometara i dužinom i do 20 cm [69]. Specifična struktura, jedinstvene fizičke i hemijske osobine ugljeničnih nanocevi omogućavaju im veliku primenu u različitim oblastima. Jedna od najperspektivnijih je svakako u tretmanu voda kao adsorpcioni materijal zbog velike specifične površine i porozne strukture pune šupljina. Uprkos tome, sirove CNT imaju veoma mali adsorpcioni kapacitet prema jonima metala

zbog svog hidrofobnog karaktera. Zato se vrši hemijska funkcionalizacija CNT, tj. uvođenje različitih funkcionalnih grupa kao na primer karboksilne grupe, čime nanocevi dobijaju hidrofilni karakter. Na ovaj način se drastično povećavaju mogućnosti primene. Od otkrića 1991. godine, CNT ne prestaju da zaokupljaju pažnju naučnika. Tako su ostvareni veliki pomaci u sintezi, prečišćavanju i karakterizaciji nanocevi pa je fokus pomeren na funkcionalizaciju i primenu. Međutim, primena CNTs u velikoj meri je onemogućena njihovom slabom disperzijom u rastvaračima i polimerima, usled jakih Van der Valsovih interakcija koje dovode do formiranja agregata nanocevi. Hemijska funkcionalizacija dovodi i do poboljšanje disperzije nanocevi tako što omogućava uspostavljanje hemijskih veza između nanocevi i okolnog materijala.

CNT su konstantno predmet istraživanja mnogih naučnika i inženjera upravo zbog svoje jedinstvene strukture i osobina kao što su: tvrdoća, fleksibilnost, mala gustina, velika jačina (oko 100 puta su jače od čelika iako imaju šest puta manju gustinu), termička stabilnost, hemijska inertnost, mogu biti i provodnici i poluprovodnici (u zavisnosti od hiralnosti), idealni provodnici toplote, poseduju unutrašnju superprovodljivost, mogu se ponašati i kao emiteri elektrona i drugo.

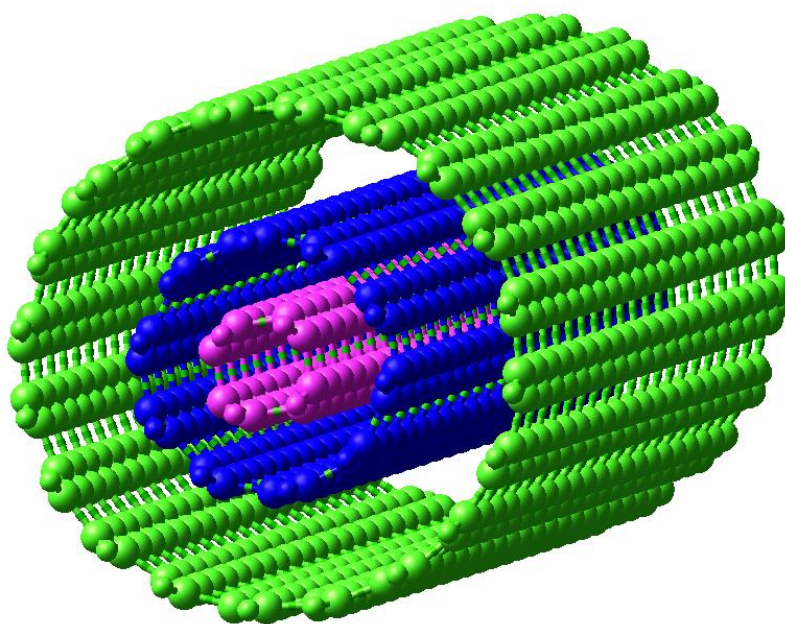


**Slika 8.** Jednoslojne ugljenične nanocevi – SWCNT

Jednoslojne ugljenične nanocevi (single walled carbon nanotubes - SWCNT) u suštini predstavljaju umotan list grafena (**Slika 7**) u cilindar prečnika 1-2 nm i dužine od čak nekoliko mikrometara. Zbog velikog odnosa dužine i prečnika SWCNT deluju

praktično kao jednodimenzionalne. Način umotavanja presudno određuje skoro sve osobine nanocevi tako da, u zavisnosti od toga, mogu biti provodnici ili poluprovodnici.

Za definisanje načina umotavanja lista grafena koristi se hiralni vektor („*chiral*”) koji povezuje dva kristalografski identična mesta na dvodimenzionalnoj grafenskoj ravni. Hiralni vektor je definisan uređenim parom celih brojeva  $(n, m)$  koji određuju broj jediničnih vektora duž dva pravca rešetke kristala grafena. Ako je  $m = 0$  takva struktura nanocevi se naziva „*zig-zag*”, ako je  $n = m$  „*armchair*” i kada je  $n \neq m$  „*chiral*”. Može se reći da vrednosti  $n$  i  $m$  određuju hiralnost što znači da li će nanocev biti umotana „uvrnuto” (struktura „*zig-zag*”) ili ne (struktura „*armchair*”). To je veoma važno jer utiče na strukturu rešetke, toplotnu i električnu provodljivost, gustinu i druge osobine. Zbog svojih dobrih elektronskih svojstava očekuje se njihova velika primena za proizvodnju uređaja u elektronici sve manjih i manjih dimenzija. Ipak, proizvodnja je i dalje relativno skupa, tako da je od ključnog značaja za širu komercijalnu upotrebu nanocevi razvoj jeftinih tehnika sinteze.



Slika 9. Višeslojne ugljenične nanocevi - MWCNT

Višeslojne nanocevi (*multi walled carbon nanotubes*, MWCNT) se sastoje od više uvijenih slojeva grafita oko iste ose. Postoje dva modela koja se koriste za opisivanje njihove strukture. U modelu „*Russian Doll*” slojevi grafita su poređani u koncentrične

cilindre. Drugi model je „*Parchment*” gde je jednoslojna nanocev uvijena sama oko sebe – kao tepih. Međusobna udaljenost slojeva u višeslojnim nanotubama je bliska udaljenosti slojeva grafena u grafitu. Kod MWCNT odnos dužine i širine je obično oko 100:1 i prečnik im je nekoliko desetina nanometara. Struktura MWNT nije toliko dobro shvaćena zbog njene kompleksnosti i to je ujedno glavni razlog zbog kojeg se ne proizvode u značajnijim količinama iako je njihova proizvodnja jednostavnija u odnosu na SWCNT. U njihovoj strukturi se mogu naći nesavršenosti (defektna mesta) što dovodi do degradiranja svojstava materijala, kao što su čvrstoća i elektronska svojstva.

Pored raznovrsnih primena CNT u mnogobrojnim oblastima koje se svakim danom otkrivaju, velika očekivanja su u tretmanu voda, posebno kao adsorpcioni materijal za adsorpciju teških metala. Mehanizam vezivanja katjona metala na CNT je veoma kompleksan, ali sva istraživanja ukazuju da dolazi do interakcije između jona metala i površinskih funkcionalnih grupa CNTs. *Rao* sa saradnicima je izvestio da adsorpcija jona metala na CNT oksidovanim pomoću  $\text{HNO}_3$   $\text{NaOCl}$  i  $\text{KMnO}_4$  grubo prati redosled:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  i da je adsorpcioni kapacitet veći u odnosu na sirove-netretirane CNT [69]. Modifikacija CNTs sa 8-hidroksihinolinom značajno je poboljšala proces uklanjanja  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  iz vode [68].

Hemijske veze između atoma ugljenika u trodimenzionalnoj strukturi CNT nisu potpuno iste kao kod grafena u ravni. Cilindrični molekuli CNT su dominantno sastavljeno od  $\text{sp}^2$  hibridizovanih ugljenikovih atoma. Delimično su prisutni i  $\text{sp}^3$  hibridizovani ugljenikovi atomi na defektnim mestima kao posledica sinteze nanocevi. Poznato je da  $\text{sp}^2$  hibridizovani atomi ugljenika grade tri sigma ( $\sigma$ ) veze u ravni koje grade mrežu šestougaoih prstenova. Četvrta,  $\pi$ -veza koja nije u ravni, odgovorna je za slabe Van der Valsove interakcije između slojeva u MWCNT ili između nanocevi u agregatima. Zakrivljenost utiče na pojavu napona u prstenastim  $\pi$ -sistemima što vodi pojavi elektronskih deformacija. Zato dolazi do rehibridizacije  $\pi$ -orbitale iz  $\text{sp}^2$  oblika u oblik koji se nalazi između  $\text{sp}^2$  i  $\text{sp}^3$ . Bez obzira što zbog zakrivljenja sigma veze dolazi do radialne polarizacije, zahvaljujući simetriji nanocevi unutar nje ne postoji polarizacija. Razlog je to što je lokalni dipol neutralisan dipolom suprotnog smera, tako da je ukupni dipolni moment nula. Deformacija  $\text{sp}^2$  veze je obrnuto proporcionalna prečniku CNT. Zato su nanocevi sa manjim prečnikom reaktivnije [70].

### 2.5.3.1 Funkcionalizacija CNT

Nanocevi poseduju jedinstvene fizičke i hemijske osobine, ali je ipak njihova primena u sirovom obliku veoma ograničena. Zbog toga je potrebno izvršiti određene modifikacije kako bi se povećale mogućnosti primene CNT. To se postiže različitim metodama funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi koje mogu biti:

- egzohedralne - funkcionalizacija površina i krajeva nanocevi i
- endohedralne (funkcionalizacija unutar nanocevi) – punjenje nanocevi različitim nanočesticama;

Egzohedralna funkcionalizacija predstavlja uvođenje polarnih funkcionalnih grupa na površinu i krajeve nanocevi u cilju povećanja polarnosti što obezbeđuje bolju integraciju nanocevi u neorganskim, organskim i biološkim sistemima. Posledica funkcionalizacije je promena niza osobina nanocevi kao što je naelektrisanje površine.

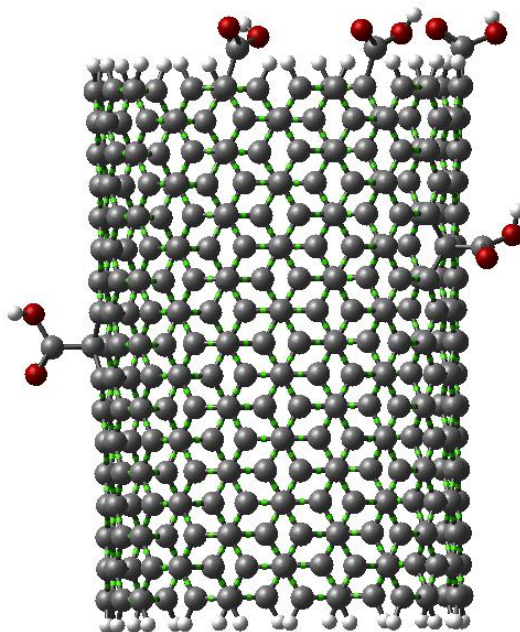
Postoji više načina egzohedralne funkcionalizacije od kojih su najzastupljenije fizičko-hemijske metode u koje spadaju nekovalentna i kovalentna funkcionalizacija. Do nekovalentne funkcionalizacije dolazi zahvaljujući slabim interakcijama poput vodoničnih veza, Van der Valsovih,  $\pi$ - $\pi$  i hidrofobnim interakcijama. Kod nekovalentne funkcionalizacije ne dolazi do prekida hemijskih veza i formiranja novih veza, čime se menja struktura CNT, pa su tako konjugovana struktura i elektronske osobine potpuno očuvane. Jedan od načina postizanja nekovalentne funkcionalizacije je fizisorpcija.

Kovalentna funkcionalizacija se zasniva na kovalentnom vezivanju funkcionalnih grupa za površinu CNT i može se vršiti na krajevima ili na bočnim stranama nanocevi. Formiranjem novih kovalentnih veza na bočnim stranama nanocevi dolazi do narušavanja  $sp^2$  hibridizovanog sistema, odnosno do promene njegovih elektronskih osobina. Nastaju  $sp^3$  hibridizovani atom ugljenika što ometa kretanje  $\pi$ -elektrona duž ose cevi, a to može uticati na smanjenju provodljivosti i pogoršanje mehaničkih osobina nanocevi. Kovalentna funkcionalizacija se može vršiti u više koraka. To znači da funkcionalne grupe koje su uvedene u prvom koraku, mogu predstavljati reakcione centre za drugi korak funkcionalizacije itd. Ovo je veoma značajno jer omogućava sintezu hibridnih materijala, na primer projektovanje različitih specifičnih adsorbenata.

Tretiranjem CNT jakim oksidacionim sredstvima kao što su koncentrovana  $HNO_3$ , smeša  $H_2SO_4$  i  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  ili  $KMnO_4$  široko se koristi za uvođenje kiselih



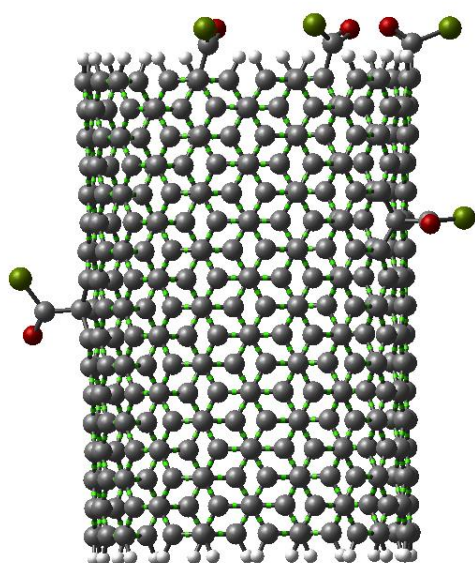
funkcionalnih grupa (-COOH, -OH i C=O) na otvoreni kraj ili na bočni zid CNT. Na slici (**Slika 10**) prikazane su karboksilne grupe vezane na bočnim stranama i na otvorenom kraju nanocevi. C-atom na bočnoj strani za koji je vezana karboksilna grupa je  $sp^3$  hibridizovan, dok je C-atom na otvorenom kraju za koji je vezana karboksilna grupa ostao  $sp^2$  hibridizovan [71].



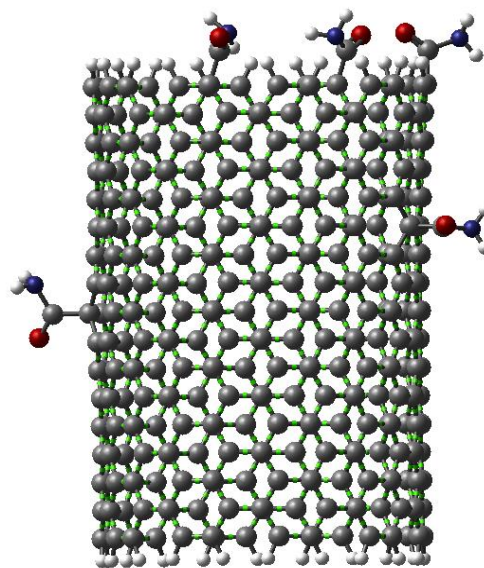
**Slika 10.** Oksidovane SWCNT (SWCNT-COOH) (za crtanje 3D strukture i minimizaciju energije korišćen program NanoEngineer-1)

Kada se jednom uvede karboksilna grupa onda se otvaraju velike mogućnosti za dalju funkcionalizaciju u sledećim koracima. Na primer, preko reakcije sa  $SOCl_2$  mogu se dalje vezati amini (**Slika 11** i **Slika 12**):





Slika 11. SWCNT- COCl

Slika 12. SWCNT- CO-NH<sub>2</sub>

## 2.6 Predikcija adsorpcije

### 2.6.1 Regresiona analiza

Regresiona analiza ili regresija podrazumeva skup statističkih procedura za ispitivanje oblika zavisnosti između zavisno promenljive ( $y$ ) i nezavisno promenljive ( $x$ ) sa ciljem utvrđivanja analitičkog izraza, odnosno modela koji služi za analitičke i prediktivne svrhe. Pod pojmom korelaciona analiza podrazumeva se skup statističkih procedura za ispitivanje stepena (jačine) zavisnosti između zavisno i nezavisno promenljive. Opšti problem nalaženja funkcije koja dobro aproksimira posmatrani skup podataka, često se naziva “fitovanje” krive ili određivanje regresione linije.”

Veza između dve promenljive može biti funkcionalna (deterministička), koja se izučava u okviru matematičke analize, i statistička (stohastička), koja predstavlja vezu između dve slučajne promenljive. Kod funkcionalne veze postoji egzaktna veza tj. za svaku vrednost nezavisno promenljive jednoznačno je određena vrednost zavisne promenljive:

$$y = f(x) \quad (45)$$

Kada je u pitanju stohastička veza, vrednost zavisne promenljive nije jednoznačno određena za zadatu vrednost nezavisne promenljive, već se može samo odrediti interval u kome će se ta vrednost nalaziti i to sa određenom verovatnoćom. To se može predstaviti jednačinom:

$$y = f(x) + e \quad (46)$$

Prvi član jednačine,  $f(x)$  je deterministička komponenta a drugi,  $e$  predstavlja stohastički član - slučajnu grešku/poremećaj. Naime, na zavisno promenljivu ne deluje samo nezavisno promenljiva, već i veliki broj drugih faktora, promenljivih ili slučajnih uticaja, koji u ovom modelu nisu uzeti u obzir. Može se reći da je stohastički član  $e$  mera fluktuacije zavisno promenljive neobjašnjene ovim regresionim modelom.

U zavisnosti od oblika funkcije  $f(x)$  u jednačini (45) i (46) razlikuje se nelinearna i linearna regresija. Za linearnu funkciju jednačina modela se može napisati:

$$y = a x + b + e \quad (47)$$

gde su  $a$  i  $b$  parametri modela. Zadatak linearne regresione analiza je da odredi koeficijente  $a$  i  $b$ .

Za pravilno sprovođenje linearne regresione analize potrebno je da budu ispunjeni određeni uslovi i to da:

- stohastički član ima Normalnu (Gausovu) raspodelu
- je stohastički član u proseku u populaciji jednak nuli,
- svi stohastički članovi imaju istu varijansu; ova osobina se još naziva i homoskedastičnost
- između bilo koja dva stohastička člana ne postoji nikakva funkcionalna veza

Odstupanje od navedenih uslova ispituje se rezidualnom analizom. Ukoliko uslovi nisu ispunjeni, mora se sprovesti nelinearna regresiona analiza. Rezidual predstavlja razliku između eksperimentalne vrednosti i vrednosti izračunatih pomoću modela:

$$r_i = (y_{exp} - y_{calc})_i \quad (48)$$

Odstupanje eksperimentalne vrednosti ( $y_{exp}$ ) od prosečne vrednosti ( $\bar{y}$ ) može se raščlaniti na protumačeno odstupanje (odstupanje odgovarajuće izračunate vrednosti od

proseka) i neprotumačeno ili rezidualno odstupanje, razlika eksperimentalne i izračunate vrednosti:

$$(y_{exp} - \bar{y})_i = (y_{calc} - \bar{y})_i + (y_{exp} - y_{calc})_i \quad (49)$$

Zbog toga što je suma odstupanja pojedinačnih-eksperimentalnih vrednosti od proseka uvek jednaka nuli:

$$\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y})_i = 0 \quad (50)$$

uzima se suma kvadrata odstupanja:

$$\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y})_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_{calc} - \bar{y})_i^2 + \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{calc})_i^2 \quad (51)$$

ili

$$ST = SP + SR \quad (52)$$

i dobija se jednačina analize varijanse koja se sastoji iz sledećih komponenata:

1. Ukupna odstupanja ili ukupna suma kvadrata ST (The total sum of squares, corrected sum of squares):

$$ST = \sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y})_i^2 \quad (53)$$

2. Odstupanja protumačena modelom ili protumačena suma kvadrata SP (*the sum of regression due to the linear regression, model, explained sum of squares*) je suma kvadrata odstupanja izračunatih vrednosti od proseka:

$$SP = \sum_{i=1}^n (y_{calc} - \bar{y})_i^2 \quad (54)$$

3. Neprotumačena odstupanja ili suma kvadrata neprotumačenih ili rezidualnih odstupanja SR (*residual, unexplained sum of squares, sum of squared errors*)

$$SR = \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{calc})_i^2 \quad (55)$$

Nakon sprovedenog postupka regresije dobija se jednačina modela pomoću koje možemo da procenimo vrednost zavisno promenljive. Postavlja se pitanje sa kolikom tačnošću možemo proceniti vrednost zavisno promenljive za određenu vrednost nezavisno promenljive? Procena reprezentativnosti modela se radi pomoću jednačine analize varijanse (51).

Analiza varijanse - ANOVA (*Analysis of variance*) je statistička metoda kojom se ispituje efekat jedne ili više nezavisnih promenljivih (faktora) na jednu zavisnu promenljivu. Može biti jednofaktorska ili višefaktorska u zavisnosti od toga da li ispituje uticaja jednog ili više faktora. Svaki faktor može sadržati više nivoa, grupa ili parametara.

Koeficijent determinacije, (*R-Square* -  $R^2$ ) je relativna mera reprezentativnosti regresionog modela i predstavlja odnos protumačene sume kvadrata (SP) i ukupne sume kvadrata (ST):

$$R^2 = \frac{SP}{ST} \quad (56)$$

Može imati vrednost između 0 i 1. Reprezentativnost modela je bolja kada je koeficijent determinacije ( $R^2$ ) bliži jedinici.

Tabela 12. ANOVA tablica

Izvor varijacije	Stepeni slobode	Suma kvadrata	Sredina sume kvadrata	F, izračunata vrednost	F <sub>0,05</sub> teoretska vrednost	p-vrednost
Faktor A (između grupa, protumačena)	$(k - 1)$	SP	$\frac{SP}{(k - 1)}$	$\frac{\frac{SP}{(k - 1)}}{\frac{SR}{(n - k)}}$		
Greška (unutar grupa, neprotumačena)	$(n - k)$	SR	$\frac{SR}{(n - k)}$			
Ukupno	$(n - 1)$	ST				

Broj stepeni slobode je broj nezavisnih veličina ili podataka u proračunu. Kod jednostavne linearne regresione analize, jednačina (47),  $n$  je jednako broju parova  $(x, y)$ , a  $k$  je jednako broju parametara modela u regresionoj jednačini. U ovom slučaju,  $k = 2$  zato što ima dva parametra,  $a$  i  $b$ .

Ako su varijansa između grupa (SP) i varijansa unutar grupa (SR) približno jednake, nulta hipoteza<sup>12</sup> se prihvata i zaključak je da nema efekta ispitivanog faktora uticaja, tj. da nezavisno promenljiva ne utiče na zavisno promenljivu. Ako je varijansa između grupa značajno veća od slučajne varijanse nulta hipoteza se ne prihvata, već se prihvata neka od alternativnih hipoteza i zaključak je da ispitivani faktor uticaja ima efekta. Jednostavnije rečeno, odstupanja protumačena modelom treba da budu veća od neprotumačenih odstupanja ili varijansa greške (varijansa unutar grupa ili slučajna varijansa) mora biti što manja. To je i logično jer, prema formuli (55) varijansa greške je mera odstupanja empirijskih vrednosti zavisne promenljive od odgovarajućih izračunatih vrednosti. Što su ta odstupanja manja, reprezentativnost regresionog modela je bolja.

Izračunata vrednost  $F$  se upoređuje sa vrednošću iz tablice za odabrani nivo značajnosti i broj stepena slobode. Kada je izračunata vrednost  $F$  veća od tablične, zaključak je da se nulta hipoteza ne prihvata, što znači da nezavisno promenljiva utiče na zavisno promenljivu. Nivo značajnosti se definiše pomoću tkzv.  $p$  – vrednosti. Cilj je da se utvrdi da li je promena vrednosti zavisne promenljive uzrokovana uticajem nezavisne promenljive ili je do toga došlo pod uticajem drugih nekontrolisanih, slučajnih okolnosti? U tu svrhu se definiše  $p$  – vrednost koja označava verovatnoću da je do promene vrednosti zavisno promenljive došlo slučajno, pod uticajem nekih drugih okolnosti. Vrednost broja  $p$  se kreće od 0 do 1 i određuje gornju granicu do koje se smatra da je do promene vrednosti zavisno promenljive došlo slučajno. Najčešće se koriste dva kriterijuma:

- blaži kriterij: smatra se da je do promene vrednosti zavisne promenljive došlo slučajno ako i samo ako je  $p \geq 0,05$  i tada se kaže da je procena izvršena na nivou pouzdanosti od 95%;
- stroži kriterij: smatra se da je do promene vrednosti zavisne promenljive došlo slučajno ako i samo ako je  $p \geq 0,01$  i tada se kaže da je procena izvršena na nivou pouzdanosti od 99%;

Dakle, primenom blažeg kriterijuma može se reći da je veza posmatranih promenljivih statistički značajna ako i samo ako je  $p < 0,05$ , a primenom strožeg kriterijuma ako i samo ako je  $p < 0,01$ .

---

<sup>12</sup> nezavisno promenljiva (faktor uticaja) nema efekta na zavisno promenljivu

## 2.6.2 Segmentirana linearna regresiona analiza

Postoje situacije kada prosta linearna regresija ne može obezbediti adekvatan opis podataka. Tada se pribegava modelu segmentirane regresije. Segmentirana regresija je model regresije koji omogućava da za različite vrednosti imamo više linearnih modela. Tačke prekida ili prelomne tačke (*breakpoint*) su vrednosti u kojima se menja nagib linearne funkcije. Vrednost tačke promene su obično nepoznata pre analize pa je potrebno da se procene.

Segmentirana linearna regresiona analiza je metod koji se veoma često koristi u naučnim istraživanjima za analizu eksperimentalnih rezultata kao na primer u medicini. Jedan odličan primer upotrebe je primena pri određivanju pKa vrednosti volumetrijskom titracijom [72]. Od velike važnosti je pravilno određivanje broja linearnih segmenata i tačaka koje pripadaju svakom segmentu. Vizuelno određivanje broja segmenata i početka i kraja svakog segmenta (prelomnih tačaka) neminovno dovodi do grešaka u izračunavanju i pogrešne interpretacije eksperimentalnih rezultata.

Ova metoda se veoma uspešno može primeniti kod Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije. Uprkos očiglednoj jednostavnosti Weber-Morris-ovog izraza, u primeni se javlja dosta problema kada treba odrediti linearne segmente multi-linearne zavisnosti ( $q - \sqrt{t}$ ).

Kada je očigledno da se izdvajaju dva linearna segmenta, što je najčešća situacija u praksi, najlakše je koristiti besplatan softver *SegReg* [73, 74]. Kao rezultat se dobijaju svi statistički parametri, jednačine linearnih segmenata, koordinate prelomne tačke i grafik. Zahteva najmanje 10 tačaka i seriju podataka može da podeli samo u dva segmenta.

*Malash i El-Khaiary* [41] su razvili metod koji omogućava da se pomoću Excel-a uradi segmentirana linearna regresiona analiza. Priložena je i Excel radna sveska sa ubačenim formulama. Potrebno je ubaciti eksperimentalne podatke i postupiti po uputstvu. Maksimalna broj eksperimentalnih podataka je 40. Serija podataka se može podeliti u 2, 3 ili 4 segmenta. Nedostatak metode je što je najpre potrebno, kako bi se smanjio broj iteracija, vizuelno proceniti gde se prelomne tačke verovatno nalaze. Znači da nije potpuno eliminisan subjektivni faktor. Postupak se dalje svodi na uzastopno

pokretanje Excel-ovog dodatka Solver sa različitim inicijalnim parametrima. Dobijeni rezultati se porede pomoću funkcije greške zbir kvadrata grešaka (*sum squares errors*, SSE) i tako određuju optimalni parametri, tj. koordinate tačke prekida. Ceo postupak se mora ponoviti za dva, tri i četiri linearna segmenta da bi se utvrdilo koji model je optimalan. Treba napomenuti da Excel regresionu analizu radi klasičnom metodom najmanjih kvadrata jer nema ugrađen ODR algoritam, što se može smatrati još jednim nedostatkom predložene metode.

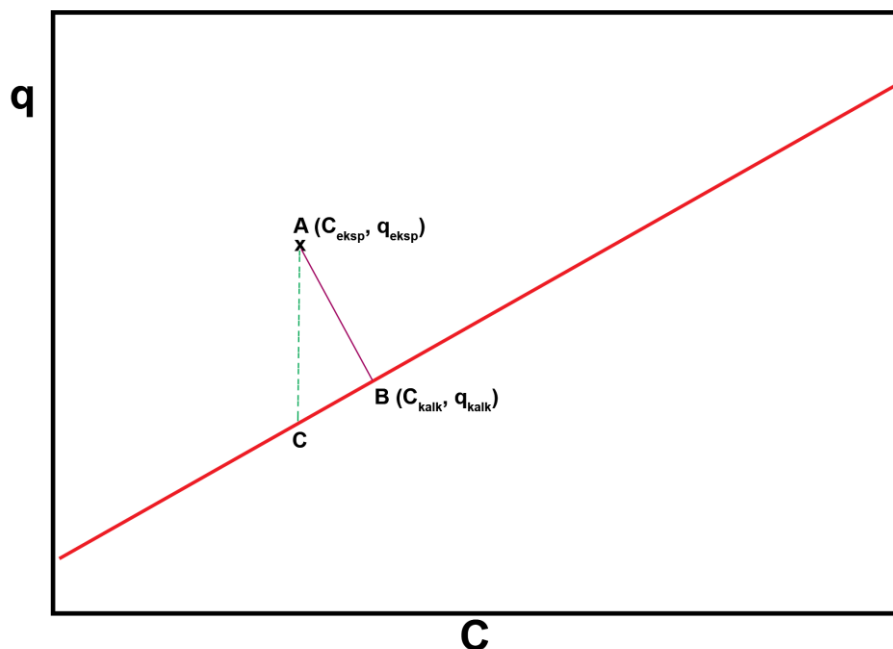
Komercijalni softver *OriginPro* ima ugrađene dve funkcije za segmentiranu linearnu regresionu analizu: *PWL2* i *PWL3* koje seriju podataka mogu da podele u dva, odnosno tri linearna segmenta, respektivno. Funkcije su vrlo jednostavne za korišćenje, nije potrebno nikakvo predznanje, nema ograničenja u broju podataka, dobijaju se svi statistički parametri i može se čak odabrati i ODR algoritam koji je potpuno implementiran u *OriginPro* od verzije 9.1. Ukoliko je potrebno raditi sa četiri ili više linearnih segmenata, mora se napisati sopstvena funkcija.

### 2.6.3 Levenberg-Marquardt i Ortogonalna regresiona razdaljina - algoritam

Izračunavanje parametara adsorpcionih izoterma, kinetičkih i termodinamičkih parametara je vršeno pomoću softvera *OriginPro*. Korišćena su dva algoritma *Levenberg-Marquardt* (LM) i Ortogonalna regresiona razdaljina (*Orthogonal Distance Regression - ODR*) algoritam.

LM algoritam je u suštini klasična metoda najmanjih kvadrata jer minimizuje sumu kvadrata reziduala koji predstavljaju razliku između eksperimentalne vrednosti zavisno promenljive i vrednosti zavisno promenljive predviđene modelom. Grafički posmatrano, rezidual je vertikalno rastojanje od eksperimentalne tačke do fitovane krive (**Slika 13**) rastojanje AC. To praktično znači da greške nezavisno promenljive ili ne postoje ili su zanemarljive. U slučaju adsorpcionih izoterma to, naravno, nije slučaj jer je nezavisno promenljiva (x-osa) koncentracija ( $C_f$ ) koja se određuje eksperimentalno pri čemu sigurno nastaje neka greška. Adsorpcioni kapacitet ( $q$ ) se određuje pomoću jednačine (74). Može se videti da greška pri merenju koncentracije utiče na adsorpcioni kapacitet tako što negativna greška koncentracije prouzrokuje pozitivnu grešku

adsorpcionog kapaciteta i obrnuto. Zbog ovog nedostatka je u ovakvim slučajevima statistički mnogo opravdanija primena ODR algoritma.



Slika 13. ODR i LM metoda

ODR metoda, za razliku od LM metode, pored reziduala zavisno promenljive, uzima u obzir i rezidualne nezavisno promenljive. To se postiže minimizovanjem reziduala koji predstavlja normalno rastojanje između eksperimentalne tačke i fitovane krive (Slika 13 rastojanje AB). Zato se u izrazima za funkcije greški mora nalaziti i drugi član koji se odnosi upravo na rezidualne nezavisno promenljive. Na primer, funkcije greške zbir kvadrata grešaka (*sum squares errors*, SSE), i srednja apsolutna relativna greška (*mean of absolute relative error*, MARE), se mogu predstaviti izrazima:

$$SSE_{ODR} = \sum_{i=1}^n \left[ (q_{eksp} - q_{kalk})^2_i + (C_{f,eksp} - C_{f,kalk})^2_i \right] \quad (57)$$

$$MARE_{ODR} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \left| \frac{q_{eksp} - q_{kalk}}{q_{eksp}} \right|_i + \left| \frac{C_{f,eksp} - C_{f,kalk}}{C_{f,eksp}} \right|_i \right] \quad (58)$$

gde je  $n$  broj eksperimentalnih podataka,  $q_{eksp}$ ,  $q_{kalk}$ ,  $C_{f,eksp}$  i  $C_{f,kalk}$  eksperimentalna i procenjena vrednost adsorpcionog kapaciteta i ravnotežne koncentracije adsorbata.



Može se koristiti i suma kvadrata relativne greške prema izrazu [75]:

$$\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{q_{eksp} - q_{kalk}}{q_{eksp}} \right)_i^2 + \left( \frac{C_{f,eksp} - C_{f,kalk}}{C_{f,eksp}} \right)_i^2 \right] \quad (59)$$

Zajedničko za sve izraze je postojanje drugog člana koji uzima u obzir greške pri određivanju ravnotežne koncentracije.

### 2.6.3.1 *Ab initio* izvođenje ODR

Pošto je LM algoritam u suštini klasična metoda najmanjih kvadrata koja je u literaturi veoma dobro obrađena, biće dato samo izvođenje za linearnu regresiju pomoću ODR algoritma. Slično razmatranje se može primeniti i za nelinearnu regresiju.

Tražena teoretska linija za slučaj linearne regresije je prava predstavljena sledećom jednačinom:

$$y = mx + b \quad (60)$$

Cilj je odrediti parametre  $m$  i  $b$ .

Pošto je suština ODR metode minimizacija normalnog rastojanja od eksperimentalne tačke do teoretske krive (**Slika 13** rastojanje AB), potrebno je pronaći jednačinu te normale. Opšta jednačina normala na teoretsku pravu je:

$$y = -\frac{x}{m} + b_2 \quad (61)$$

Normala iz eksperimentalne tačke  $(x_i, y_i)$  na teoretsku pravu je:

$$y_i = -\frac{x_i}{m} + b_2 \quad (62)$$

Eliminisanjem parametra  $b_2$  dobija se:

$$y = -\frac{x}{m} + y_i + \frac{x_i}{m} \quad (63)$$

Rešavanjem sistema jednačina (60) i (63) dobijaju se koordinate tačke preseka teoretske prave i normale iz eksperimentalne tačke:

$$p = -\frac{bm - m y_i - x_i}{m^2 + 1} \quad (64)$$

$$q = \frac{m^2 y_i - m x_i + b}{m^2 + 1} \quad (65)$$

Sada treba po formuli za rastojanje između dve tačke napisati izraz za rastojanje od eksperimentalne tačke do tačke preseka. Zatim, sabrati sva ta rastojanja i pronaći  $m$  i  $b$  za koje ta suma ima minimum. Primenom jednačine za rastojanje između eksperimentalnih tačaka  $(x_i, y_i)$  i tačaka preseka sa koordinatama  $p$  i  $q$ , dobija se:

$$D_i^2 = \frac{(m x_i + b - y_i)^2}{m^2 + 1} \quad (66)$$

Zbir kvadrata normalnih rastojanja je:

$$\sum_{i=1}^n D_i^2 = \frac{nb^2 \sum_{i=1}^n (m^2 x_i^2 + 2bm x_i - 2m x_i y_i - 2b y_i + y_i^2)}{m^2 + 1} \quad (67)$$

Da bi se pronašao minimum dobijene sume potrebno je pronaći izvode po  $m$  i  $b$  i izjednačiti ih sa nulom. Zatim resiti sistem od dve dobijene jednačine da bi se dobile vrednosti parametara  $m$  i  $b$  koji predstavljaju nagib i odsečak teoretske prave. Nakon sprovedenog postupka dobijaju se jednačine:

$$\sum_{i=1}^n (b m^2 x_i - m^2 x_i y_i - 2b m y_i - m x_i^2 + m y_i^2 - b x_i + x_i y_i) + b^2 m n = 0 \quad (68)$$

$$n b + \sum_{i=1}^n (m x_i - y_i) = 0 \quad (69)$$

Primena jednačina (68) (69) svodi se na izračunavanje suma koje figurišu u njima za konkretan skup eksperimentalnih podataka, i rešavanje sistema od dve jednačine. Na ovaj način se vrlo jednostavno može uraditi linearno fitovanje pomoću ODR algoritma bez primene skupih i komplikovanih softverskih paketa.

Da bi se pokazala razlika između klasične metode najmanjih kvadrata i ODR algoritma biće prikazan jedan jednostavan konkretan primer. Obe metode će biti primenjene na sledeći skup vrednosti  $(x_i, y_i)$ :

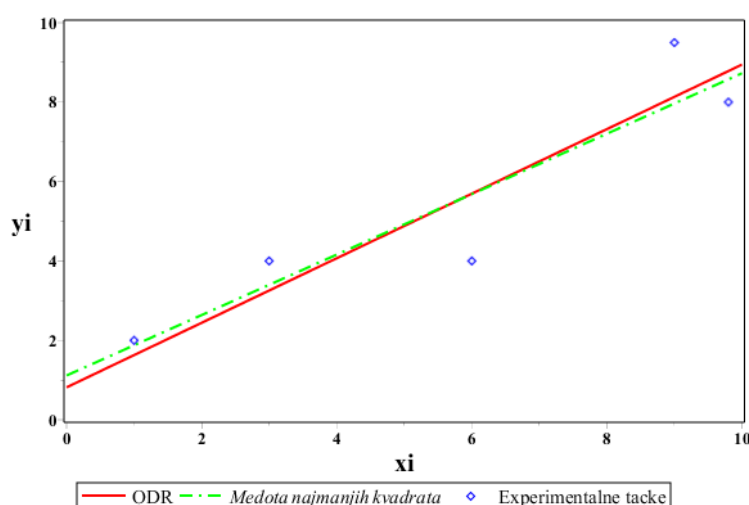
x	1	3	6	9,8	9
y	2	4	4	8	9,5

Najpre se moraju izračunati sledeće sume:  $\sum_{i=1}^n x_i$ ,  $\sum_{i=1}^n y_i$ ,  $\sum_{i=1}^n x_i^2$ ,  $\sum_{i=1}^n y_i^2$  i  $\sum_{i=1}^n x_i y_i$ . Dobija se sistem:

$$-28.8b - 32.79m + 201.9 - 201.9m^2 + 55.0mb + 28.2bm^2 - 5b^2m = 0 \quad (70)$$

$$5b + 28.8m - 27.5 = 0 \quad (71)$$

Rešavanjem sistema dobijaju se nagib i odsečak prave ( $m = 0,8129$  i  $b = 0,8178$ ). Rezultat primene dve metode je prikazan na slici (**Slika 14**):



**Slika 14.** Uporedni prikaz ODR i LM metode

Očigledno je da postoji razlika između dva modela koja se najbolje ogleda u vrednosti koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) koji iznosi 0,8489 i 0,9622 za LM i ODR metodu, respektivno. To znači da ODR algoritam bolje opisuje ispitivani skup podataka. Razlike su još veće kada su podaci više rasuti, a kada su podaci dobro grupisani oko fitovane prave, razlike skoro da i ne postoje.

Fitovanjem istog skupa podataka u programu *OriginPro* primenom oba algoritma dobijene su potpuno iste vrednosti za nagib i odsečak, što predstavlja najbolju potvrdu predloženog modela.

### 2.6.3.2 Funkcije greške

Postoje mnogobrojne funkcije greške koje se koriste za procenu kvaliteta fitovanih eksperimentalnih podataka: koeficijenta determinacije ( $R^2$ ), srednja apsolutna relativna

greška (*mean of absolute relative error*, MARE), srednja kvadratna relativna greška (*root mean squared relative error*, RMRSE), Marguardt-ova procentna standardna devijacija (*Marquardt's percent standard deviation*, MPSD), funkcija hibridne frakcione greške (*hybrid fractional error function*, HYBRID), prosečna relativna greška (*average relative error*, ARE), prosečna relativna standardna greška (*average relative standard error*, ARS), zbir kvadrata grešaka (*sum squares errors*, ERRSQ/SSE), standardna devijacija relativnih grešaka (*standard deviation of relative errors*, SRE), Spirman-ov koeficijent korelacije (*Spearman's correlation coefficient*,  $r_s$ ), nelinearni hi-kvadrat test (*nonlinear chi-square test*,  $\chi^2$ ) [33]. Matematički izrazi navedenih funkcija su prikazani u sledećoj tabeli (**Tabela 13**):

**Tabela 13.** Lista funkcija greške i odgovarajuće jednačine

Funkcija greške	Jednačina
$R^2$	$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{sr})_i^2}{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{sr})_i^2}$ ili $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{calc})_i^2}{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{sr})_i^2}$
MARE	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left  \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right _i$
RMSRE	$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right)_i^2}$
MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right)_i^2}$
HYBRID	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right]_i$
ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left  \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right _i$
ARS	$\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\left( \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right)_i^2}{n-1}}$

$ERRSQ/SSE$	$\sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{calc})_i^2$
$SRE$	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(q_{exp} - q_{calc})_i - ARE]_i^2}{n - 1}}$
$r_s$	$1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{calc})_i^2}{n(n - 1)^2}$
$\chi^2$	$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{calc} - q_{exp})_i^2}{q_{exp_i}}$

#### 2.6.4 Metoda odzivnih površina

Metoda odzivnih površina (*Response Surface Methodology* - RSM) je upotrebljena za optimizaciju sinteze adsorbenata [76, 77]. Ovu metodu je moguće koristiti za optimizaciju broja eksperimenata i predikciju eksperimentalnih rezultata. Primenom ove metode se značajno smanjuje broj eksperimenata što je veoma važno, ne samo iz praktičnih razloga, već i sa stanovišta zaštite životne sredine zato što se štede resursi i smanjuje količina generisanog otpada. Kao rezultat primene metode RSM dobija se veza (odziv) između ulaznih nezavisno promenljivih (parametri ili faktori) i izlazne zavisno promenljive (jedne ili više). Tačan matematički model ili egzaktna teoretska odzivna površina mogla bi se predstaviti sledećom jednačinom:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, \dots, x_k) \quad (72)$$

gde su  $x_1, x_2, \dots, \dots, x_k$  parametri (faktori).

Primenom metode RSM dobija se aproksimativna kriva koja sadrži neizbežnu grešku,  $\varepsilon_i$ :

$$y_i = g(x_{1i}, x_{2i}, \dots, \dots, x_{ki}) + \varepsilon_i \quad (73)$$

gde je  $i = 1, 2, \dots, N$ , a  $N$  predstavlja broj podataka unutar nekog parametarskog eksperimenta. Dakle, kao krajnji rezultat statističke obrade podataka dobija se jednačina koja predstavlja empirijski model procesa i koja se može upotrebiti za predviđanje odziva

procesa za bilo koju kombinaciju ulaznih parametara u ispitivanom području. Takođe se može upotrebiti za optimizaciju odziva, tj. pronalaženje maksimalnih ili minimalnih vrednosti odziva ukoliko postoje. Da bi se primenila metoda RSM najpre je potrebno definisati parametre koji najviše utiču na proces. Za svaki parametar se definiše opseg promene (minimalna i maksimalna vrednost) i broj nova promene u okviru definisanog opsega (obično 3 ili 5 nivoa). Zatim se pravi plan eksperimenata i potom izvode eksperimenti po definisanom planu. Cilj planiranja eksperimenata je da se sa što manje eksperimenata dobije što bolji model proces. Tek sada se može pristupiti primeni metode pomoću nekog od softvera.

### 2.6.5 Modelovanje procesa adsorpcije

Programski paket Visual MINTEQ je besplatan softver koji opisuje procese površinskog kompleksiranja, omogućavajući matematičko izračunavanje termodinamičkih parametara. Koristi se i kao uporedna metoda za eksperimentalno dobijene rezultate adsorpcije. Ovaj program kombinuje najbolje algoritme iz dva softvera: matematičku strukturu iz MINEQ, i termodinamičku bazu podataka iz WATEQ3 programa [78]. Za modelovanje procesa adsorpcije mogu se koristiti sledeći modeli koji su inkorporirani u programski paket Visual MINTEQ: model difuznog sloja (*Diffuse-Layer Model* - DLM), troslojni model (*Triple-Layer Model* - TLM), model konstantne kapacitivnosti (*Constant Capacitance Model* - CCM), osnovni Sternov model (*Basic Stern Model* - BSM), tropovršinski model (*Three Plane Model* - TPM) i neelektrostatički model (*Non-Electrostatic Model* - NEM).

Među navedenim modelima postoje određene sličnosti i razlike. Razlikuju se u prikazu uticaja elektrostatičkog privlačenja na adsorpciju, dok s druge strane, svaki model posmatra adsorpciju kao reakciju površinskog kompleksiranja i računa elektrostatički potencijal na naelektrisanj površini.

Kao najpogodniji model za modelovanje adsorpcije odabran je 2-pK DLM model jer su 2-pK modeli zasnovani na reaktivnoj površinskoj funkcionalnoj grupi koja može biti protonovana ili disosovana, a DLM modelom su opisane reakcije koje se odigravaju tokom procesa adsorpcije u difuznom sloju za hidratizirani gvožđe(III)-oksid (*hydrrous ferric oxide* - HFO).

## 2.7 Metode karakterizacije

Da bi se odredila kvalitativna i kvantitativna svojstva kao i potencijalna primena ispitivanih materijala neophodna je primena mnogobrojnih tehnika karakterizacije pomoću kojih se ispituju različite osobine kao na primer: morfološke i strukturne karakteristika materijala, specifična površina, zapremina pora, raspodela veličine čestica i druge.

### 2.7.1 Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Infracrveni deo (IC) spektra se nalazi između vidljivog dela i mikrotalasnog dela elektromagnetnog spektra i zahvata opseg od 0,8-1000  $\mu\text{m}$ . Najčešće se koristi oblast od 2,5 – 15  $\mu\text{m}$  i naziva se oblast otiska prsta (finger print).

Infracrvenom spektroskopijom se mogu dobiti informacije o hemijskim vezama ili molekulskoj strukturi materijala. Omogućava i praćenje promena vibracionih energetske nivoa. Tehnika se zasniva na činjenici da molekul koji je izložen infracrvenom zračenju apsorbira zračenje na frekvenciji karakterističnoj za svaki molekul, koja se zove rezonantna frekvencija. Rezonantna frekvencija predstavlja frekvenciju pri kojoj dolazi do vibracije veze ili grupe veza. Koristi se za identifikaciju svih organskih i većinu neorganskih jedinjenja. Ovom metodom određuje se sastav jedinjenja u smešama, molekularni sastav na površini materijala, funkcionalne grupe u organskim jedinjenjima i u nepoznatim supstancama, molekularna konformacija, strukturni izomeri, stereochemija, orijentacija molekula u polimernim filmovima, kao i kinetika reakcije. Jedna od osnovnih prednosti ove metode je što se uzorak ne uništava. Standardna primena IR-a je da se identifikuju jedinjenja, upoređujući spektar nepoznate supstance sa referentnim spektrom (finger print metoda), koji su snimani pod istim uslovima. Drugi način primene je primena IC spektroskopije u kombinaciji sa drugim instrumentalnim metodama, pri čemu se IC koristi samo za identifikaciju funkcionalnih grupa. Metoda je veoma osetljiva, i moguće je detektovati nečistoće pri koncentracijama i do 0,01%.

Infracrveni spektar se dobija kada se promena intenziteta propuštenog IC svetla predstavi u zavisnosti od frekvencije i/ili talasne dužine a meri se pomoću IC spektrofotometra. Na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije IC zračenja se

javljaju apsorpcioni maksimumi (apsorpcione trake). Najintenzivniji maksimumi potiču od apsorpcije polarnih veza (C=O, C-O, N=O). Hemijske veze kod kojih ne postoji promena dipolnog momenta (C=C, C≡C) daju veoma slabe trake ili ih uopšte ne daju. Vibracije prilikom kojih ne dolazi do promene dipolnog momenta su neaktivne, međutim, one apsorbuju u Ramanovom spektru pa se mogu analizirati ramanskom spektroskopijom. Izgled IC spektra je karakterističan za svako jedinjenje, pa se za njega koristi i naziv „otisak prsta molekula”.

U novije vreme se uglavnom koriste spektrofotometri sa Furijeovom (*Fourier*) transformacijom (FTIR) koji u principu daje iste informacije o sistemu koji se ispituje, kao i klasični disperzioni instrumenti, ali pokazuje značajne prednosti: bolja moć razlaganja, veća osetljivost, brže snimanje spektra i mnoge druge.

### 2.7.2 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Jedna od najčešće korišćenih metoda koja se zasniva na rendgenskim zracima je difrakcija rendgenskih zraka na prahu (*X-ray diffraction – XRD*). Saznanje da se kristali ponašaju kao trodimenzionalna rešetka doprinelo je razvoju kristalografije, koja se zasniva na difrakciji x- zraka na kristalnoj rešetki

Pošto su rastojanja između kristalnih ravni u rešetki i talasne dužine x-zraka istog reda veličine, dolazi do difrakcije x-zraka. Prilikom prolaska rendgenskog zraka kroz uzorak dolazi do njegovog sudara sa atomima ili jonima koji postaju izvor novog rendgenskog zračenja. Novo rendgensko zračenje koje potiče od pobuđenih atoma ili jona rasprostire se od strukturnih jedinki radijalno u svim pravcima. Obzirom da mnoštvo strukturnih jedinki postaje izvor rendgenskog zračenja, dolazi do interferencije pojedinih talasa, pri čemu se neki talasi poništavaju dok se neki pojačavaju u zavisnosti od međusobnog položaja samih izvora zračenja [79].

Ukoliko je poznata talasna dužina rentgenskog zračenja može se odrediti rastojanje između ravni u kojima leže strukturne jedinice kristalne. Po Bregovom zakonu, X zraci određene talasne dužine  $\lambda$  biće upotrebljivo reflektovani sa paralelnih ravni kristala kada na ravni padnu pod određenim uglom  $\theta$ . Pri datoj talasnoj dužini X zraka doći će do pojave maksimalne refleksije samo pri određenim uglovima sjaja upadnih zraka. Merenjem intenziteta difraktovanog zračenja, određenim korakom i ekspozicijom



u različitom opsegu ugla  $2\theta$  dobijaju se različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne rešetke usled stohastičke orijentacije kristala u sprašenom uzorku. Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija na osnovu kojih može da se identifikuje iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka [79].

Karakteristike ove metode su: pouzdana i brza identifikacija materijala, jednostavna priprema uzorka, dostupnost uređaja i relativno neposredna interpretacija podataka.

### 2.7.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Za razliku od optičkog, elektronski mikroskop koristi elektronske zrake i ima elektromagnetska sočiva. Izvor elektrona je spirala od volframa, a zahvaljujući naponu anode koji je za 40-100 kV veći od napona volframove spirale, elektroni bivaju ubrzani prema anodi jakom silom. Deo elektrona prolazi velikom brzinom kroz otvor na anodi i nastavlja put ka objektu snimanja i elektromagnetskim sočivima gde se fokusira po potrebi. Objekat snimanja se postavlja u fokusnu ravan objektiva a njegova slika se dalje uveličava u još nekoliko stupnjeva. Da se kretanje elektrona ne bi ograničilo, u koloni mikroskopa je neophodno obezbediti visok vakuum. Žižna daljina elektromagnetskog sočiva je promenljiva i smanjuje se povećanjem napona magnetnog polja. Objekat koji se snima mora biti potpuno suv a živi objekti se ne mogu snimati [80].

Kod skenirajućeg elektronskog mikroskopa slika objekta se dobija registrovanjem elektrona koji se rasipaju od uzorka i na taj način daju informacije o materijalu. Rasuti elektroni se prema načinu emisije mogu podeliti na sekundarne (SE) i povratno rasute elektrone (BE). Primarni elektroni prodiru u uzorak i podležu elastičnom i neelastičnom rasipanju. Sekundarni elektroni se uglavnom emituju od strane tankog površinskog sloja debljine 1-10 nm dok povratno rasuti elektroni potiču pre svega od refleksije u dubljim slojevima uzorka. Sekundarni elektroni, koji su malih energija (0-30 eV), se koriste za prikazivanje morfologije i topografije uzorka. Rasejani elektroni daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ukoliko uređaj ima odgovarajući detektor, može se dobiti i njihova difrakciona slika [80].

SEM metoda pruža značajne prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike i karakteriše se relativno lakom pripremom uzorka i mogućnošću neposrednog

posmatranja strukture uzorka u tri dimenzije. Savremeni elektronski mikroskopi dostižu uvećanje od oko 300 000 puta. Fokusirani elektronski snop usmeren visokim naponom (50 do 300 kV) od mernog uzorka ka filmu biva ubrzan i kao zračenje određene talasne dužine sa površine čvrstog uzorka generiše različite signale. Signali pružaju informacije o morfologiji, teksturi uzorka, identitetu prisutnih faza, njihovoj orijentaciji, homogenosti i defektima strukture materijala, poroznosti, adheziji, veličini, obliku i raspodeli dispergovane faze u višekomponentnim sistemima i veličini i raspodeli čestica [80].

Priprema uzorka za SEM nije zahtevna obzirom da se ovom metodom prevashodno dobijaju informacije o strukturi površine. Tako, ukoliko materijal ima dovoljno veliku električnu provodljivost da spreči naelektrisanje prouzrokovano bombardovanjem elektrona, uzorci debljine do nekoliko milimetara se mogu direktno ispitivati. Ukoliko ovo nije slučaj, uzorak se prevlači tankim slojem elektroprovodnog materijala tako što se u visokovakuumskoj komori vertikalno ili pod uglom od 60° naparava ugljenikom ili metalima zlata, srebra, platine i dr. Špricanje se sve više koristi kao metoda metalizacije jer se smatra relativno jeftinom, brzom i efikasnom. SEM analiza je nedestruktivna metoda jer prilikom emitovanja rendgenskog zračenja ne dolazi do gubljenja mase uzorka, tako da je moguće ponoviti analizu istog materijala više puta [80].

#### **2.7.4 Određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET)**

Kao standardna i pouzdana metoda za praktično određivanje teksturalnih svojstava praškastih materijala prihvaćena je jednačina koju su izveli Brunauer, Emet i Teler (*Brunauer, Emmett i Teller*), i koja se prema inicijalima njihovih imena i naziva BET jednačinom (21). Metoda omogućava određivanje specifične površine, zapremine i prečnika pora praškastih materijala. Veoma važno je to što određena specifična površina uključuje i površinu pora unutar materijala. Princip rada uređaja kojim se određuje specifična površina, odnosno adsorpciono-desorpciona izoterma, zasniva se na utvrđivanju količine gasa koji se kondenzuje na površini uzorka kod ravnotežnog pritiska pare pri čemu se primenjuju odgovarajuće teorije za opisivanje podataka adsorpcije, odnosno desorpcije. BET metodom se određuje adsorpciono-desorpciona izoterma azota na ispitivanom materijalu. Adsorpciono–desorpciona izoterma predstavlja grafički prikaz promene količine adsorbovane komponente po jedinici mase adsorbenta u funkciji relativnog pritiska, pri čemu relativni pritisak predstavlja odnos ravnotežnog pritiska

adsorbovane komponente gasa prema naponu pare čiste komponente na datoj temperaturi. Postoji šest tipova adsorpciono–desorpcionih izoterma koji zavise od veličina pora i priroda površine poroznog čvrstog materijala.

### **2.7.5 Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Termogravimetrija je dinamička metoda neprekidnog određivanja promene mase ispitivanog uzorka u zavisnosti od temperature pri konstantnoj brzini zagrevanja ili u zavisnosti od vremena pri konstantnoj temperaturi [80]. TGA analizom prati se promena mase uzorka pri zagrevanju/hlađenju, do koje dolazi kao posledica fizičko-hemijskih promena u uzorku: isparavanja, sublimacije, dehidracije, sagorevanja, reakcije sa gasovima iz atmosfere u kojima se stvaraju neisparljivi produkti i drugo. Rezultati termogravimetrijske analize su odgovarajući dijagrami koji prikazuju: temperaturu početka i završetka reakcije i promenu mase uzorka.

### **2.7.6 Indukovano kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)**

Indukovano spregnuta plazma u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (ICP–MS) predstavlja tehniku koja je našla svoju primenu u različitim oblastima – i pri naučnim istraživanjima i u rutinskim analizama. Prednosti ove tehnike su u brznoj multielementarnoj analizi sa mnogo nižim nivoima detekcije u odnosu na već poznate tradicionalne tehnike, kao što su atomska emisiona spektrometrija (AES) ili atomska adsorpciona spektrometrija (AAS). Pomoću ICP–MS instrumenta moguće je merenje preko 90 elemenata periodnog sistema, kako metala, tako i nemetala, određivanje njihovih izotopa kao i izotopskih odnosa pojedinih elemenata. Granica detekcije ovog uređaja je reda veličine ppt – *part per trillion*. Ova tehnika zasniva se na zajedničkom delovanju indukovano spregnute plazme (za jonizaciju) i masenog detektora (za razdvajanje i detekciju).

### 3 EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1 Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT

##### 3.1.1 Materijali

Za potrebe realizacije istraživanja korišćen je veliki broj hemikalija visoke čistoće (p.a) pošto je čistoća hemikalija jedan od faktora koji utiču na ponovljivost rezultata eksperimenata. U toku istraživanja korišćene su sledeće supstance:

Od materijala upotrebljavane su sledeće supstance:

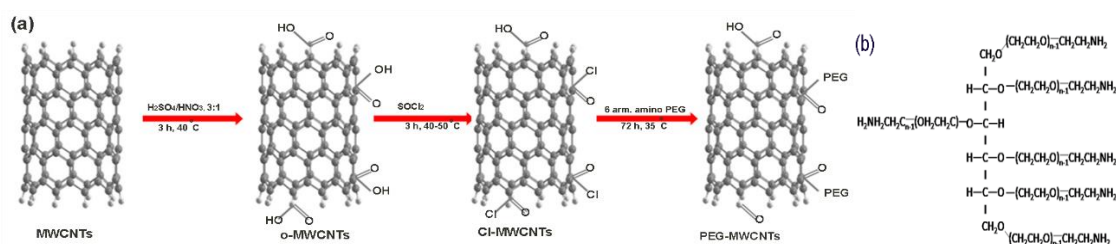
- sirovi - MWCNT (čistoće > 95%) dobijen je od Sigma-Aldrich-a (spoljašnjeg prečnika u opsegu 20-30 nm i unutrašnjeg prečnika 5-10 nm, a dužina 5-200  $\mu\text{m}$ );
- polietilen-glikol-6-amino, „šest grana” (PEG-NH<sub>2</sub>, Mr $\approx$ 15000 g/mol) dobijen je od Sunbio, Južna Koreja;
- bezvodni dimetilformamid (DMF) (Sigma Aldrich, p.a.);
- tetrahidrofuran (THF)
- tionil-hlorid - SOCl<sub>2</sub> (Fluka, p.a.),
- koncentrovana azotna kiselina – HNO<sub>3</sub> (Fluka, ultra čista),
- koncentrovana sumporna kiselina – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, p.a.),
- dejonizovana voda (DW), 18 M $\Omega$  otpornost
- standardni rastvori As(V), As(III), olova i kadmijuma (Sigma Aldrich), koncentracije 1000 mg/dm<sup>3</sup> koji su dalje razblaživani dejonizovanom vodom do potrebnih koncentracija. Koncentracije vrsta arsena su date kao koncentracije elementarnog arsena.
- kuplujući agens u toku funkcionalizacije o-MWCNT, N-HATU (Sigma Aldrich, p.a.)
- gvožđe(II)-sulfat – FeSO<sub>4</sub>, (Ajax Finechem, p.a.),
- kalijum permanganat (KMnO<sub>4</sub>), natrijum-hidroksid – NaOH (Sigma Aldrich, p.a.).

### 3.1.2 Metode pripreme adsorbenata

Goetit/PEG 6 - amino/MWCNT i Fe-Mn/PEG 6- amino/MWCNT pripremljeni su u skladu sa sledećim metodama:

#### 3.1.2.1 Sinteza PEG/MWCNT (PEG-NH<sub>2</sub>/MWCNT)

Sirovi materijal je modifikovan oksidacijom pa funkcionalizacijom sa SOCl<sub>2</sub> i, na kraju, aminacijom pomoću PEG-6-amino (Slika 15).



**Slika 15.** Reakciona šema dobijanja PEG/MWCNTs (a), i struktura agensa za modifikaciju PEG-6-amino „šest grana” (b) [81]

Oksidacija MWCNT je izvršena na sledeći način: 100 mg MWCNT je prvo tretiran smešom koncentrovane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub> (120 ml, v/v 3:1) 3 sata na 40 °C u ultrazvučnom kupatilu, da bi se uvele karboksilne grupe na površinu MWCNT. Oksidacija smešom koncentrovane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub> daje bolje rezultate nego oksidacija pomoću KMnO<sub>4</sub> ili H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nakon hlađenja do sobne temperature, oksidovane MWCNT (o-MWCNT) su lagano dodate u 300 ml hladne dejonizovane vode (DW), a zatim filtrirane pomoću vakuuma kroz politetrafluoretilen (PTFE) filter membrane veličine pora 0,05 μm. Filtrant je ispiran DW vodom do neutralnog pH. Uzorak je osušen u vakuum sušnici na 80 °C, tokom 8 h. [82]

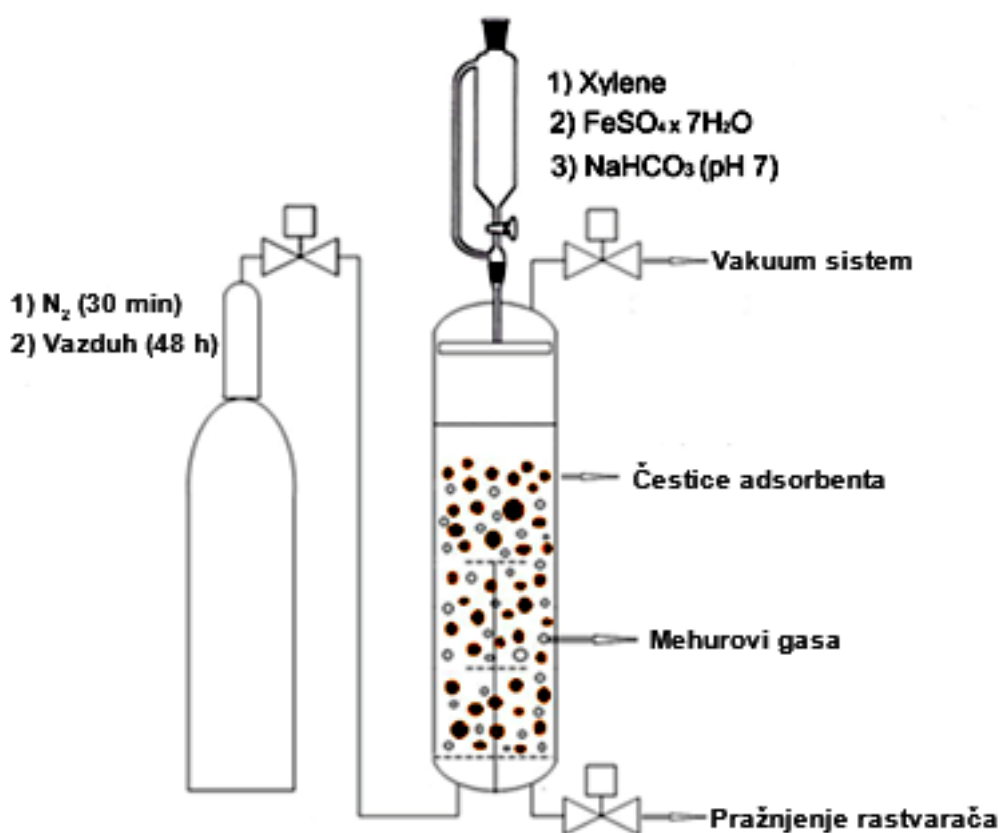
Oksidovane nanocevi (o-MWCNT), 90 mg su dispergovane u 1 ml anhidrovani DMF u aparaturi koja je zaštićena od vlage. Tionil hlorid, SOCl<sub>2</sub> (20 ml) je dodat u disperziju koja se tretira 15 minuta u ultrazvučnom kupatilu, a zatim je prenetu u uljano kupatilo sa magnetnom mešalicom i zagrevana 3 h na 50 °C. Na kraju, disperzija je zagrevana 24 h na 70 °C. Dobijeni proizvod je filtriran pomoću vakuuma kroz Poli(tetrafluoroetilen) (PTFE) filter membrane veličine pora 0,05 μm u višku anhidrovanog tetrahidrofurana (THF). Dobijene MWCNT-COCl su sušene u vakuum sušnici 3 h na 60 °C. [81]

PEG-NH<sub>2</sub> (1,2 g) je dispergovan u anhidrovanom DMF (40 ml) u atmosferi azota i zaštićen od vlage. U reakcionu smešu je dodat MWCNT-COCl i (50 mg) zagrejan na 35 °C uz mešanje na magnetnoj mešalici 72 h. Dobijeni proizvod je filtriran pomoću vakuuma, dispergovan u 5% NaHCO<sub>3</sub> pomoću ultrazvučnog kupatila i dobijena disperzija dva puta centrifugirana. Nakon uklanjanja rastvarača, talog je dispergovan u DW vodi pomoću ultrazvučnog kupatila, filtriran kroz PTFE filter membrane veličine pora 0,05 µm. Nakon obimnog pranja u DW vodi i metanolu i sušenja u vakuum sušnici na 60 °C, tokom 3 h, dobijen je PEG/MWCNT. Osušeni PEG/MWCNT je pokazao značajan stepen umrežavanja. [81]

### 3.1.2.2 *Sinteza Goetit/PEG-6-amino/MWCNT i Fe-Mn/PEG-6-amino/MWCNT adsorbenata*

Sistem voda/ksilen primenjen je za kontrolisano taloženje goetita na PEG/MWCNT. PEG/MWCNT (2 g) je natopljen ksilenom (ne-rastvarač) koji je služio kao kontinualni medijum za izvođenje reakcije. Mešanje je postignuto pomoću mehurova azot/vazduh u suprotno-strujnom toku u perforiranoj koloni sa ventilima za ulaz/izlaz gasa i izlaznom ventilu za rastvarač (**Slika 16**). Nakon dostizanja kontinualnog toka azota kroz dvofazni sistem (ksilen 40 ml/ PEG/MWCNT) dodavano je 13 ml rastvora FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O različitog molariteta (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5 mol/dm<sup>3</sup>) tokom 15 min iz levka na vrhu kolone. Distribucija rastvora FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O postignuta je pomoću frite od stakla montirane na donjem delu levka. Pogonska sila za adsorpciju rastvora gvožđa potiče usled dva efekta: hidrofilna površina adsorbenta i hidrofobnog medijuma ksilena, a mehurovi azota pomažu formiranje uniformnog filma na površini PEG/MWCNT. Modifikovana površina MWCNT hidrofilnim amino grupama pomaže kvašenje površine i interakciju jona gvožđa i površinskih amino grupa, što obezbeđuje inicijalni nukleacioni centar za taloženje getita. Talozenje gvožđe oksida u obliku goetita izvršeno je pomoću kontinualnog toka mehurića azota i ukapavanjem 6 ml (0,25, 0,5, 0,75, 1,0 i 1,25 mol/dm<sup>3</sup>) rastvora natrijum bikarbonata bez prisustva kiseonika u toku 30 min. Reakcioni sistem je zatim podvrgnut protoku vazduha u trajanju od 48 h. Dobijeni adsorbent Fe/PEG/MWCNT je izolovan ispiranjem velikom količinom dejonizovane vode, da bi se dobio filtrat u kome nisu prisutni sulfati, i sušen tehnikom hlađenje/sušenje na niskoj temperaturi (*freeze/drying*) opisanom u ranijim radovima [83, 84].

Sistem voda/ksilen primenjen je na kontrolisano taloženje Fe-Mn hibrida na PEG/MWCNT. Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbent je pripremljen analogno pripremi Fe/PEG/MWCNT adsorbenta. Oksidacija gvožđe(II) u gvožđe(III) (fero-feri) je izvedena korišćenjem odgovarajućeg odnosa gvožđe(II) sulfata i  $\text{KMnO}_4$ . Fe/Mn binarni sistem je dobijen reakcijom 12 ml (0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4 i 0,45 mol/dm<sup>3</sup>)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i 7 ml (0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4 i 0,45 mol/dm<sup>3</sup>)  $\text{KMnO}_4$ . Posle mešanja u trajanju 12 h i zagrevanja na 50 °C u trajanju 2 h, dobijena disperzija je filtrirana i podvrgnuta proceduri hlađenje/sušenje prema metodi opisanoj u ranijim radovima [83, 84].



**Slika 16.** Šematski sinteze adsorbenta u sistemu voda/ksilen primenjen za kontrolisano taloženje goetita na PEG/MWCNT

### 3.1.3 Eksperimenti adsorpcije

Eksperimenti adsorpcije izvođeni su u šaržnom sistemu korišćenjem ultrazvučnog kupatila i magnetne mešalice. Početne koncentracije As (V) jona su varirane u opsegu od 0,1 do 10,0 mg/dm<sup>3</sup> i to: 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 i 10,0 mg/dm<sup>3</sup>. Koncentracija

ispitivanog adsorpcionog materijala – adsorbenta (Fe-PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT) je  $100 \text{ mg/dm}^3$ . Stakleni sud od 10 ml ispunjen je sa 5 ml standardnog rastvora As(V) kome je dodato 0,5 mg adsorbenta i tako pripremljena suspenzija tretirana je na ultrazvučnom kupatilu na definisanoj temperaturi određeni vremenski period. Eksperimenti su izvođeni na 25, 35 i 45 °C. Ispitivanje kinetike adsorpcije je vršeno u opsegu 5-360 minuta pri  $C_i = 0,1 \text{ mg/dm}^3$ . Pokazalo se da je optimalno vreme izvođenja eksperimenata adsorpcije 120 minuta. Podešavanje inicijalne vrednosti pH<sub>i</sub> je vršena pomoću  $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$  ili  $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$  rastvora na  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Za obradu eksperimentalnih podatak je uzeta srednja vrednost od tri određivanja.

Procenat adsorbovanog arsena izračunat je po formuli:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (74)$$

gde je  $q$  adsorpcioni kapacitet u  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $C_i$  i  $C_f$  su početna i krajnja koncentracije u  $\text{mg/dm}^3$ , respektivno,  $V$  je zapremina rastvora u  $\text{dm}^3$ , i  $m$  masa adsorbenta u g.

Za regeneraciju upotrebljenih adsorbenata korišćena su tri rastvora: NaOH ( $0,2$  i  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ), smeše NaOH/NaCl (1/1) ( $0,2/0,2$  i  $0,5/0,5 \text{ mol/dm}^3$ ), i smeše HCl/NaCl ( $0,5/0,5 \text{ mol/dm}^3$ ). Eksperimenti desorpcije su vršeni šaržno u trajanju od 60 minuta. Optimalno vreme desorpcije je određeno serijom eksperimenata do konstantne koncentracije arsena u eluentu.

Procedura ispitivanja toksičnih karakteristika adsorbenta nakon izluživanja (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure* - TCLP) se koristi za određivanje mobilnosti arsena iz upotrebljenog adsorbenta. To je izuzetno važno za pravilno odlaganje otpada, u ovom slučaju upotrebljenog adsorbenta. Postupak se sastoji u tretmanu adsorbenta standardnim fluidom za ekstrakciju u trajanju od 18 h uz mešanje magnetnom mešalicom. Koncentracije ekstrahovanih metala As, Fe, i Mn je određena ICP-MS tehnikom.

### 3.1.4 Metode karakterizacije

Dobijeni adsorbenti (Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT) okarakterisani su primenom različitih tehnika i metoda: infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakciona analiza (XRD), skenirajuća elektronska



mikroskopija (SEM), određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (*Brunauer-Emmett-Teller* - BET), termogravimetrijska analiza (TGA), analiza Zeta potencijala, indukovano kuplovanom plazmom sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) i druge.

FTIR spektri snimljeni su u prenosnom modu pomoću Bomem (*Hartmann & Braun*) spektrometra pre i posle adsorpcije arsena iz rastvora arsena različitih koncentracija. Sva FTIR snimanja su izvedena na sobnoj temperaturi. Difraktogram X-zraka (XRD) dobijen je korišćenjem Bruker D8 ADVANCE sa Vario 1 fokusirajućim primarnim monohromatorom ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$  zračenja,  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ). Skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom elektrona/primenom polja (FEG-SEM) snimljena su na SUPRA 35 VP elektronski mikroskopu (Carl Zeiss, Nemačka). Specifična površina, zapremina pora, raspodela veličine pora mereni su određivanjem azot adsorpcione - desorpcione izoterme korišćenjem BET modela na Micromeritics ASAP 2020 analizatoru površine. Termogravimetrijska analiza (TGA) je izvršena pomoću TA Instruments SDT K 600 od 20 do 800 °C, pri brzini zagrevanja od 20 °C/min i protoku vazduha od 200 ml/min. Zeta potencijal analizator (Zetasizer 2000, Malvern, Velika Britanija) je korišćen za analizu Zeta potencijal adsorbenata. Koncentracija amino grupa na površini modifikovanih MWCNT određena je pomoću Kaiser test (mmol/g)  $DA_{\text{Kaiser}}$ . Koncentracija arsena u rastvoru posle izvođenja adsorpcionih i kinetičkih eksperimenata određena je primenom indukovano kuplovane plazme spregnute sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) korišćenjem Agilent 7500ce ICP-MS sistema (Waldbronn, Germany). Granica detekcije arsena je 0,03  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  a relativna standardna devijacija (RSD) svih istraživanih vrsta arsena je bila 1,3-5,1%. Sadržaj metala u pripremljenim kompozitnim adsorbentima je takođe određen pomoću ICP-MS tehnike. Laboratorijski pH metar, Mettler Toledo FE20/FG2 (Switzerland), sa tačnošću od  $\pm 0,01$  pH jedinica je korišćen za pH merenja. Vrednost pH tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) uzoraka je određena „drift“ metodom pre i posle As(V) adsorpcije.

### 3.1.5 Optimizacija pripreme adsorbenata

Metoda odzivnih površina RSM korišćena je za ispitivanje efekata varijabli sinteze adsorbenta koji će dati najveću količinu adsorbovanog polutanta. Interakcije između varijabli sinteze adsorbenta i odgovora (kapaciteta adsorbenta) određene su

analizom varijansi (ANOVA testom). Za eksperimentalni plan korišćen je centralni kompozitni dizajn (rotatabilni), tri parametra sa softverski određenim vrednostima u zatom intervalu vrednosti parametara (**Tabela 14**). Svaki eksperiment je ponavljan dva puta plus šest ponavljanja u centralnoj tački [85]. Izlazna promenljiva (odgovor) je kapacitet adsorpcije. Podaci su fitovani polinomom drugog reda, a koeficijenti odzivne funkcije i njihov statistički značaj su procenjeni metodom najmanjih kvadrata upotrebom softvera Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA). Eksperimentalni plan je prikazan u **Tabela 14**:

**Tabela 14.** Eksperimentalni plan za RSM i eksperimentalni rezultati za adsorbente Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT ( $C_i[As(V)] = 0,1 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

No.	Fe/PEG/MWCNT			Fe-Mn/PEG/MWCNT		
	C[FeSO <sub>4</sub> ] (mol/dm <sup>3</sup> )	C[NaHCO <sub>3</sub> ] (mol/dm <sup>3</sup> )	Kapacitet As(V)	C[FeSO <sub>4</sub> ] (mol/dm <sup>3</sup> )	C[KMnO <sub>4</sub> ] (mol/dm <sup>3</sup> )	Kapacitet As(V)
1.	0.50	1.00	0.88	0.45	0.32	0.63
2.	0.30	0.75	0.94	0.35	0.22	0.62
3.	0.30	0.75	0.94	0.35	0.22	0.62
4.	0.15	0.50	0.48	0.31	0.36	0.96
5.	0.50	0.25	0.73	0.20	0.20	0.39
6.	0.17	1.25	0.68	0.22	0.50	0.42
7.	0.17	1.25	0.68	0.22	0.50	0.42
8.	0.32	0.50	0.89	0.40	0.40	0.88
9.	0.35	0.75	0.96	0.35	0.45	0.92
10.	0.10	1.00	0.54	0.20	0.32	0.50
11.	0.50	0.25	0.62	0.45	0.20	0.40
12.	0.34	0.50	0.99	0.31	0.30	0.94
13.	0.50	1.25	0.83	0.20	0.50	0.47
14.	0.10	1.00	0.59	0.45	0.35	0.72
15.	0.25	0.25	0.70	0.31	0.20	0.68
16.	0.10	0.25	0.44	0.20	0.20	0.39

### 3.1.6 Modelovanje procesa adsorpcije

Softverski paket MINTEQ je korišćen za modelovanje procesa adsorpcije. Korišćene konstante formiranja površinskih kompleksa iz baze podataka programa MINTEQ date su u tabeli (**Tabela 15**):

**Tabela 15.** Konstante formiranja površinskih kompleksa adsorpcije As(V) na goetitu i parametri upotrebljeni u 2-pK DLM modelu

Površinske reakcije	log <i>K</i>
$=\text{FeOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOH}_2^+$	7.29
$=\text{FeOH} \rightleftharpoons =\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	30.98
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	25.84
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	19.50
$=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeOHAsO}_4^{3-}$	11.92
$=\text{FeOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOHCa}^{2+} + 2\text{OH}^-$	4.97
$=\text{FeOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOCa}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	-5.85
$=\text{FeOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOMg}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	-4.6
$=\text{FeOH} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	32.08
$=\text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	26.39
$=\text{FeOH} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FePO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	20.73
$=\text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	7.78
$=\text{FeOH} + \text{SO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeOHSO}_4^{2-}$	0.79
$=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSiO}_2\text{OH}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-11.69
$=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSiO}(\text{OH})_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-3.22
$=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	4.28
Parametri modela	
Gustina površinski aktivnih mesta	1.7 site nm <sup>-2</sup>
Specifična površina goetita na Fe/PEG/MWCNT	155 m <sup>2</sup> /g
Gotit koncentracija	0.010 g/dm <sup>3</sup>
As(V) koncentracija	100 µg/dm <sup>3</sup>
pH opseg	3-10

## 3.2 Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera modifikovanih MWCNT

### 3.2.1 Materijali

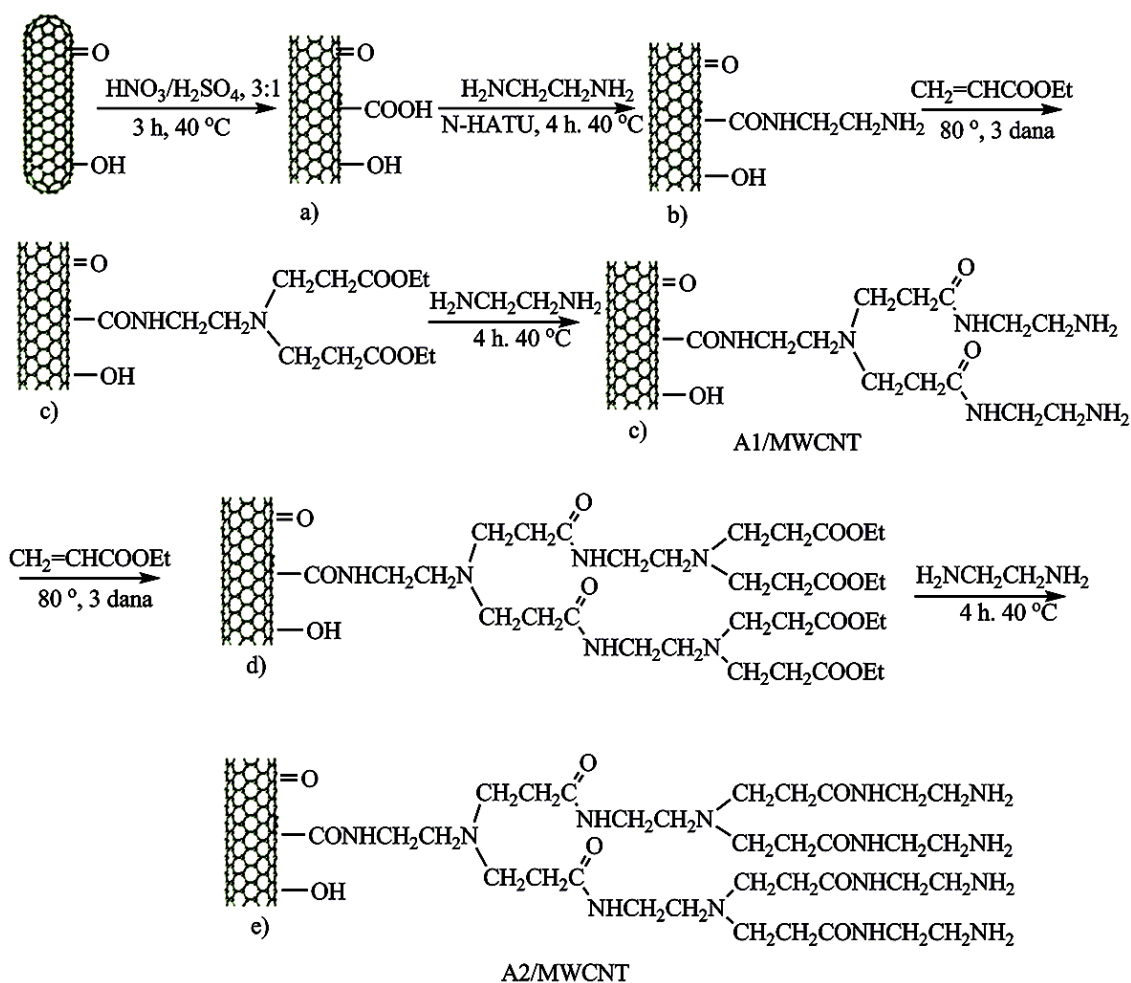
Sve upotrebljene hemikalije su analitičke čistoće i korišćene su onako kako su primljene. Sledeće hemikalije su nabavljene od Sigma-Aldrich:

- sirove MWCNT čistoće > 95% (n-MWCNT),
- tetrahidrofuran (THF),
- etilendiamin (EDA),
- etil akrilat (EA),
- *N,N*-dimetil formamid (DMF),
- gvožđe(II)-sulfat heptahidrat – FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O,
- dejonizovana voda (DW), 18 MΩ otpornost

Osnovni rastvori As(V), Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> pripremljeni su sa DW upotrebom Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), cadmium nitrat (J.T. Baker, reagent grade) i olovo nitrate (J.T. Baker, reagent grade), respektivno, i razblaženi su pre upotrebe. Podešavanje pH postignuto je sa 0,1 M NaOH i 0,1 M HNO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich). Koncentracije vrsta arsena date su kao elementarni arsen. Kuplujući agens *N,N'*-diizopropiletilamin (DIEA) i HNO<sub>3</sub> ultra čisti nabavljeni su od Fluka, natrijum hidroksid (NaOH), metanol za UV-spektroskopiju, ≥99,8%, (Sigma Aldrich) upotrebljeni kako su dobijeni.

### 3.2.2 Priprema adsorbenata

Oksidacija i amino funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi izvršena je etilendiaminom prema ranije opisanoj proceduri [82]. Dobijene e-MWCNT su dalje funkcionalizovane kontrolisanim sukcesivnim uvođenjem etil akrilata (EA) i etilendiamina (EDA) u višestepenom postupku (**Slika 17**).



**Slika 17.** Šematski prikaz modifikacije MWCNT: oksidacija, o-MWCNT (a), funkcionalizacija o-MWCNT sa EDA (e-MWCNT) (b), nukleofilna adicija e-MWCNT na EA (A1/MWCNT) (c) i sinteza druge generacije adsorbenta A2/MWCNT (e)

### 3.2.2.1 Sinteza amino-modifikovanih MWCNT

Etil akrilat (50 ml) i N,N'-diizopropiletilamin (50 ml) su dodati u suspenziju e-MWCNT (1 g) u suvom metanolu (100 ml), i dobijena smeša je mešana pomoću magnetne mešalice 3 dana na  $80^\circ\text{C}$ . Smeša je zatim filtrirana na PTFE sa porama 0,22  $\mu\text{m}$ , a dobijena čvrsta supstanca na filteru je ispirana sa  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i dietil etrom. Dobijene modifikovane nanocevi su dalje tretirane sa EDA (100 ml) u metanolu (100 ml) 4 h na  $40^\circ\text{C}$ . Tako je dobijena prva generacija MWCNT sa razgranatim strukturama koje sadrže amino terminalne grupe, označenih sa A1/MWCNT. Analognim postupkom sintetizovana je druga generacija, A2/MWCNT materijal, koji je korišćen u komparativnoj studiji sa A1/MWCNT.

### 3.2.2.2 Sinteza A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)

A1/ i A2/MWCNT (1 g) su podvrgnuti dejstvu ultrazvučnih talasa u DW (50 ml) sa istovremenim uvođenjem N<sub>2</sub> u tajanju od 30 minuta. Reakcija je nastavljena primenom magnetnog mešanja u inertnoj atmosferi, uz ukapavanje 13 ml rastvora FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O: 0,18 mol/dm<sup>3</sup> tokom 15 minuta. Oksidacija gvožđe(II) u gvožđe(III), feri-fero oksidacija, izvršena je neutralizacijom reakcione smeše sa 6 ml 0,25 mol/dm<sup>3</sup> rastvora NaHCO<sub>3</sub> kako bi se izvršilo taloženje gvožđe-oksihidroksida u formi getita,  $\alpha$ -FeO(OH), a zatim oksidacijom pomoću struje kiseonika tokom 48 h. Uspešnost transformacije u getit se mogla pratiti promenom boje iz zeleno-plave u oker [83, 86]. Dobijeni proizvod je filtriran, opran sa DW i podvrgnut proceduri hlađenja/sušenja na sledeći način: hlađenje na -30°C u trajanju 24 h, zatim hlađenje/sušenje na -50 °C pri 0,05 mbar u trajanju 24 h, i postupak je završen hlađenjem na -70 °C pri 0,01 mbar u trajanju 1 h. Dobijeni adsorbenti su nazvani A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH).

### 3.2.3 Eksperimenti adsorpcije

Rastvori Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i As(V) jona sa inicijalnim koncentracijama C<sub>i</sub> = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 i 10 mg/dm<sup>3</sup> u eksperimentima adsorpcije u šaržnom sistemu. Da bi istražili uticaj pH vrednosti na adsorpciju Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i As(V) jona inicijalna vrednost pH rastvora je varirana između 3,0 i 10,0. Termodinamički i kinetički eksperimenti su izvršeni na 298, 308 i 318 K. Uticaj vremena na adsorpciju olova, kadmijuma i arsena je posmatran u intervalu 5 do 90 minuta. Količina adsorbovanih jona je izračunata iz razlike inicijalne i ravnotežne koncentracije.

Rezultati su analizirani upotrebom normalizovane standardne devijacije  $\Delta q$  (%), prema sledećoj jednačini:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}}\right)_i^2}{n - 1}} \times 100 \quad (75)$$

gde je  $q_{exp}$  i  $q_{calc}$  eksperimentalne i izračunate količine Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i As(V) jona adsorbovanih na A1/ i A2/MWCNT, i As(V) jona adsorbovanog na A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), i  $N$  je broj podataka u analizi. Eksperimenti adsorpcije su vršeni po tri puta

a za obradu je uzeta srednja vrednost. Koncentracije  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  jona merene su upotrebom Agilent Technologies 7500ce ICP-MS sistema (Agilent Technologies, Inc.).

### **3.2.4 Metode karakterizacije**

Dobijeni adsorbenti okarakterisani su primenom različitih tehnika i metoda opisanim u sekciji 3.1.4.

Sadržaj amino grupa na modifikovanim MWCNT određen je pomoću indirektno volumetrijske titracije na sledeći način: 10 mg modifikovanih MWCNT se disperguje u 20 ml rastvora 1,0 mmol HCl i meša 30 minuta. MWCNT se odvoje centrifugiranjem na 15.000 rpm u trajanju od 10 minuta. 10 ml sakupljenog supernatanta se titriše sa standardnim rastvorom 1,0 mmol/dm<sup>3</sup> NaOH u prisustvu fenolftaleina kao indikatora. Iz razlike koncentracija HCl posle tretiranja sa modifikovanim MWCNT može se izračunati molarna koncentracija aaminskih mesta na modifikovanim MWCNT (10 mg).

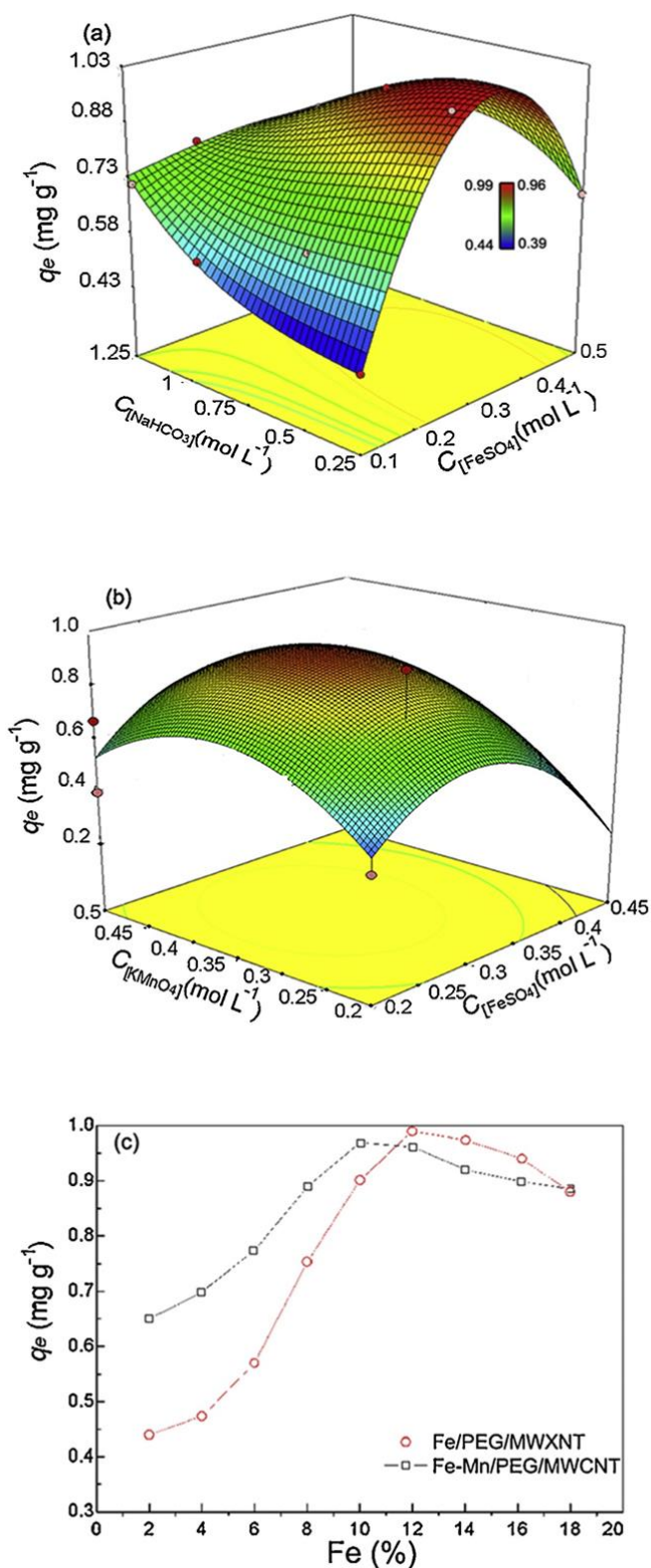
## **4 REZULTATI I DISKUSIJA**

### **4.1 Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT**

#### **4.1.1 Optimizacija pripreme adsorbenata**

Optimizacija je vršena da bi se dobili adsorbenti visokih performansi, fizički i hemijski stabilni i koji imaju dobru sposobnost uklanjanja As(V). Ciljevi optimizacije su definisani u odnosu na kapacitet adsorpcije, ponovnu upotrebu adsorbenta i kinetiku adsorpcije. Optimizacija je izvršena prema eksperimentalnom planu (**Tabela 14**) a rezultati su prikazani na slici (**Slika 18**):





**Slika 18.** Dijagram koji predstavlja odnos kapaciteta ( $q_e$ ) prema  $C_{[\text{FeSO}_4]}$  i  $C_{[\text{NaHCO}_3]}$  za Fe/PEG/MWCNT (a);  $q_e$  prema  $C_{[\text{FeSO}_4]}$  i  $C_{[\text{KMnO}_4]}$  za Fe-Mn/PEG/MWCNT (b); i  $q_e$  za oba adsorbenta prema procentu nanetog gvožđa (c) ( $C_{[\text{As(V)}]}=0,1 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V=100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Utvrđeno je da se maksimalni kapacitet adsorpcije dobija pri 12% i 10% nanetog gvožđa za Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbente, respektivno (**Slika 18 c**). Viši procenti doprinose smanjenju mehaničke stabilnosti, primetna je erozija nanetog materijala.

Adsorbenti na bazi PEG/MWCNT dobijeni su modifikacijom hidrofobnih MWCNT najpre oksidacijom pa onda amidacijom sa ciljem uvođenja razgranate strukture „šest grana” 6-amino-polietilen-glikola. Značaj amino grupa za kompleksiranje katjona nedavno je nedvosmisleno dokazano [87]. Veći broj amino grupa doprinosi ravnomernom nanošenju Fe oksida i hibridnog Fe-Mn oksida. Teorijski, prema stehiometrijskim proračunima odnos karboksilnih i PEG-6 arm funkcionalnih grupa očekivalo bi se 4,35 mmol/g amino grupa. Eksperimentalna vrednost od 3,25 mmol/g (**Tabela 16**) ukazuje da je uveden značajan broj amino nukleofilnih mesta u PEG/MWCNT kao i da je stepen amidacije nešto niži, zbog sternih smetnji voluminozne strukture „šest grana” 6-amino-polietilen-glikola. Optimalni eksperimentalni uslovi za nanošenje Fe/ i Fe/Mn binarnih oksida su dobijeni upotrebom 2 g PEG/MWCNT i/ili:

- 13 ml (0,34 mol/dm<sup>3</sup>) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O rastvora i 6 ml (0,50 mol/dm<sup>3</sup>) NaHCO<sub>3</sub> rastvora upotrebljenog za Fe/PEG/MWCNT sinteze, ili
- 12 ml (0,31 mol/dm<sup>3</sup>) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O rastvora i 7 ml (0,36 mol/dm<sup>3</sup>) KMnO<sub>4</sub> rastvora upotrebljenog za Fe/Mn/PEG/MWCNT sinteze.

**Tabela 16.** Elementarna analiza i  $DA_{Kaiser}$  za s-, e-, d-, t- i PEG-MWCNT

Uzorak	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	$DA_{Kaiser}$ (mmol/g)	Ref.
n-MWCNT	97.46	0.32	0	0	-	[31]
o-MWCNT	82.13	1.18	0.49	0.64		[31]
e-MWCNT	80.08	1.76	4.08	0.58	0.65	[31, 86]
PEG/MWCNT	78.22	1.98	5.64	0.12	3.25	[81]

Obe primenjene metodologije obezbeđuju način za kontrolisanu precipitaciju hidratisanog gvožđe(III)-oksida (HFO) u obliku getita i Fe/Mn binarnog oksida nano dimenzija sa poboljšanim teksturalnim osobinama, što doprinosi velikom broju dostupnih adsorpcionih mesta na površini Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT za uklanjanje As(V).

## 4.1.2 Karakterizacija adsorbenata

### 4.1.2.1 Teksturalna svojstva, $pH_{PZC}$ i zeta potencijal

Teksturalni parametri (specifična površina, zapremina i prečnik pora) određeni su BET metodom, vrednost  $pH$  tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{PZC}$ ) „drift” metodom i zeta potencijal pomoću analizatora Zeta potencijala. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli (Tabela 17):

**Tabela 17.** Specifična površina, zapremina i prečnik pora,  $pH_{PZC}$  i zeta potencijal s-, o-, e-, PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata.

Adsorbent	Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	Zapremina pora (cm <sup>3</sup> /g)	Prečnik pora (nm)	$pH_{PZC}$ <sup>a</sup>	Zeta potencijal (mV)	Ref.
<b>n-MWCNT</b>	187.6	0.755	16.09	4.9	-13.7 (pH 5.30)	[31]
<b>o-MWCNT</b>	78.5	0.328	16.72	2.43	-50.0 (pH 3.98)	[31]
<b>e-MWCNT</b>	101.2	0.538	21.25	5.91	-26.9 (pH 6.60)	[31]
<b>d-MWCNT</b>	109.1	0.587	23.1	5.64		[86]
<b>t-MWCNT</b>	114.2	0.593	23.6	-		[86]
<b>PEG/MWCNT</b>	22.5	0.226	17.40	5.6	-28.4 (pH 6.50)	[81]
<b>Fe/PEG/MWCNT</b>	155.6	0.236	17.70	7.9 <sup>1</sup> (7.3 <sup>2</sup> )	5.1 (pH 6.0)	[88]
<b>Fe-Mn/PEG/MWCNT</b>	143.2	0.437	18.45	7.2 <sup>1</sup> (6.5 <sup>2</sup> )	4.6 (pH 6.0)	[88]

a – tačka nultog naelektrisanja: <sup>1</sup> pre i <sup>2</sup> posle eksperimenata adsorpcije

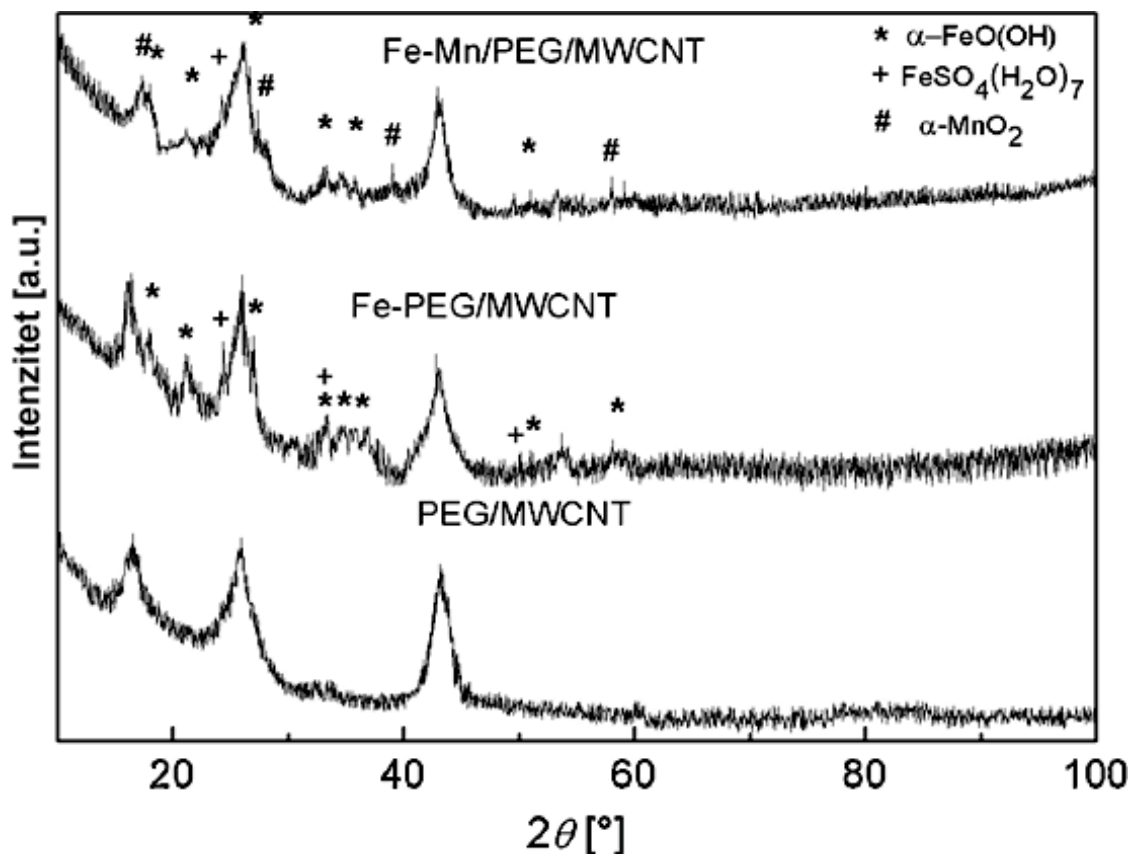
Specifična površina, zapremina i prosečni prečnik pora neznatno se povećavaju sa povećanjem broja amino grupa na površini MWCNT u poređenju sa oksidovanim o-MWCNT. To nije slučaj kada je u pitanju PEG/MWCNT. Ovaj rezultat se objašnjava odbijanjem između nanočestica i stvaranjem manjih globula ili stvaranjem agregata amino-funkcionalizovanog MWCNT. Viši stepen kohezivne međučestične interakcije, stvaranjem vodoničnih i u manjoj meri kovalentnih veza, doprinosi većoj agregaciji PEG/MWCNT. Poboļjšani teksturalni parametri Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT znače i veću dostupnost površinski aktivnih mesta, što doprinosi povećanju sposobnosti adsorbenta za uklanjanje zagađujućih materija. Bolje teksturalne osobine dokazuju da se nanošenjem Fe/ i Fe/Mn binarnih oksida na PEG/MWCNT stvara visoko porozni

nanodimenzioni film koji pokriva i površinu unutrašnjih pora. Generalno, kapacitet adsorpcije se povećava sa povećanjem specifične površine i zapremine pora [83, 84].

Broj i struktura amino-funkcionalizovanih organskih ostataka modifikovanih MWCNT utiču na promenu izoelektrične tačke i Zeta potencijala (**Tabela 17**). Visoka  $pH_{PZC}$  vrednost za oba adsorbenta ukazuje da pozitivno naelektrisana površina (pri  $pH < pH_{PZC}$ ) ima značajnu ulogu u mehanizmu adsorpcije As(V), tj. da dolazi do elektrostatičke interakcije između adsorbenta i adsorbata, imajući u vidu da se As(V) u rastvoru nalazi u obliku anjona za vrednosti  $pH > 2$  (**Slika 3**). Specifična adsorpcija anjona smanjuje pozitivno naelektrisanje površine adsorbenta – čini je negativnijom, što dovodi do smanjenja  $pH_{PZC}$  [89, 90]. Pošto je posle adsorpcije došlo do smanjenja  $pH_{PZC}$  vrednosti (sa 7,9 na 7,3 i sa 7,2 na 6,5) može se zaključiti da je specifična adsorpcija mehanizam sa najvećim doprinosom procesu adsorpcije, pre nego mehanizam adsorpcije usled elektrostatičkih interakcija [83, 84, 91, 92]. Do adsorpcije dolazi po mehanizmu „razmene liganda” (*ligand exchange*), tako što anjoni arsena zamenjuju površinske OH grupe [89].

#### 4.1.2.2 XRD analiza

Strukturna analiza nano depozita na PEG/MWCNT izvršena difrakcijom X zraka (XRD). Na slici (**Slika 19**) prikazani su dobijeni spektri PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata.

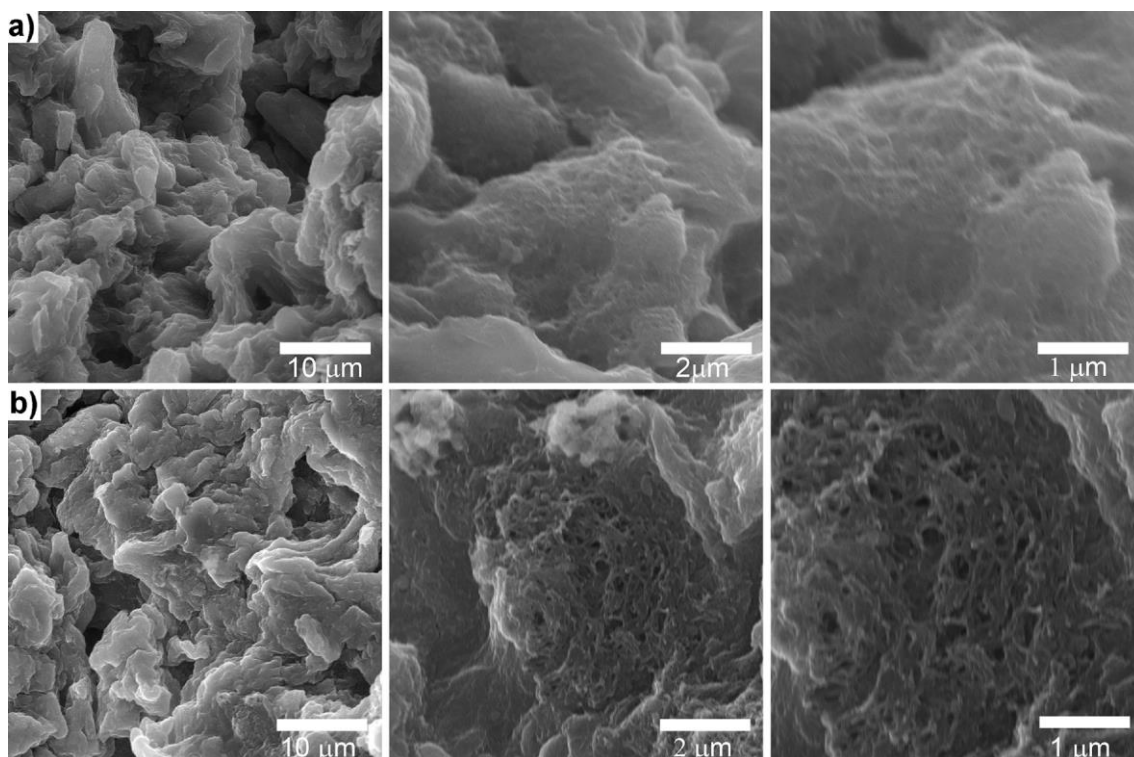


Slika 19. XRD spektri PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata

Posle modifikacije PEG/MWCNT getitom u XRD spektru Fe/PEG/MWCNT pojavljuju se novi pikovi specifični za getit na sledećim  $2\theta$  vrednostima:  $17,8^\circ$ ,  $21,2^\circ$ ,  $26,3^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $35,5^\circ$ ,  $36,1^\circ$ ,  $51,5^\circ$  i  $59,0^\circ$  (ICDD PDF2 No. 81-0463). Kod hibridnog sorbenta Fe-Mn/PEG/MWCNT potvrđeno je prisustvo oba metala u obliku  $\alpha$ -FeOOH i  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Karakterističan obrazac za  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> definisan je pikovima  $17,2^\circ$ ,  $27,3^\circ$ ,  $39,1^\circ$  i  $58,0^\circ$  (ICDD PDF2 No. 53-0633). Pored toga, uočavaju se i pikovi na  $23,9^\circ$ ,  $33,7^\circ$  i  $49,9^\circ$  koji potiču od malih količina neproreagovanog FeSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> inkorporiranog u masi Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT kompozita. Semi-kvantitativna XRD analiza pokazala je da ima 12,8% Fe u Fe/PEG/MWCNT i 9,6% u Fe-Mn/PEG/MWCNT.

#### 4.1.2.3 Morfološka karakterizacija

Skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom elektrona/primenom polja (FEG-SEM) je upotrebljena za snimanje morfološku analizu dobijenih adsorbenata. Dobijeni snimci su prikazani na slici (Slika 20):



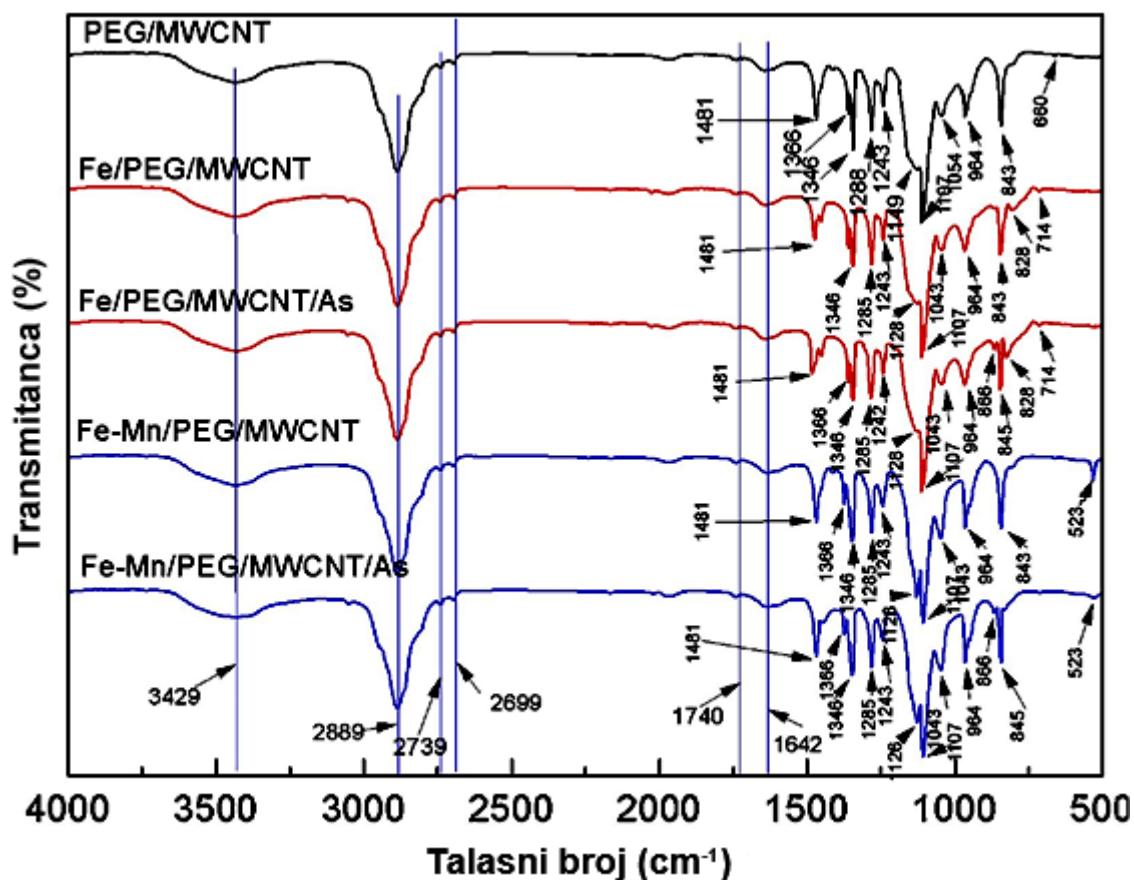
**Slika 20.** FEG-SEM slike Fe/PEG/MWCNT (a) i Fe-Mn/PEG/MWCNT (b) adsorbenata

Uočava se slična morfologija oba nanokompozitna adsorbenta Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT. Poređenjem sa PEG/MWCNT koji je ispitan u ranijim sudijama [81] primećuje se da je gruba površina poroznog PEG/MWCNT promenjena zbog modifikacije/precipitacije nanodimenzionog depozita  $\alpha$ -FeOOH i  $\alpha$ -FeOOH/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> koji je ugrađen na površinu PEG-6-arm funkcionalizovanog MWCNT.

#### 4.1.2.4 FTIR analiza pre i posle adsorpcije

FTIR spektri snimljeni pre i posle adsorpcije As(V) su predstavljeni na slici (**Slika 21**). Ovi spektri su korišćeni za analizu funkcionalnih grupa, procenu razlike u intenzitetu i pomeranju pozicije pikova, kao i pojavi i nestanku određenih pikova. Analiza spektra PEG/MWCNT pokazuje prisustvo slabe trake na  $\approx 1640\text{ cm}^{-1}$  koja potiče od vibracija istezanja amidne karbonilne grupe (C=O) koje se preklapaju sa vibracijama istezanja OH grupe. Pored toga trake na  $\approx 1480$  i  $1150\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju N-H vibracijama istezanja u ravni i C-N vibracijama istezanja, respektivno. Široke trake u rasponu  $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja amino grupa (NH<sub>2</sub>) i preklapanja sa vibracijama istezanja OH grupe, dok traka na  $\approx 800\text{ cm}^{-1}$  odgovara NH<sub>2</sub>

vibracijama savijanja van ravni. Najintenzivniji pik na  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C-O-C vibracijama istezanja PEG molekula. [81]



Slika 21. FTIR spektri PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT pre i Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT/As posle As(V) adsorpcije

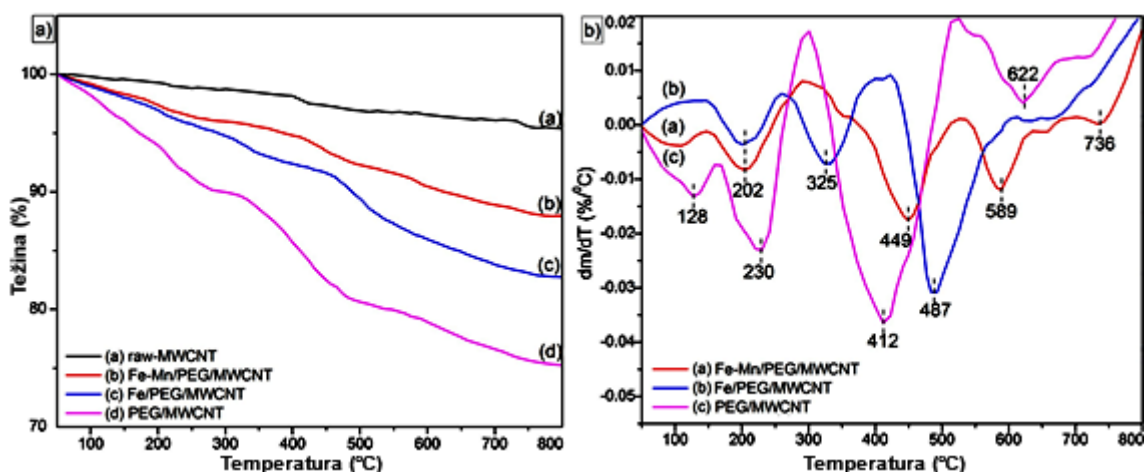
Na FTIR spektrima Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT primetne su razlike pre i nakon adsorpcije arsena. Široka traka na  $\approx 3429 \text{ cm}^{-1}$  pripisuje se OH i NH<sub>2</sub> vibracijama istezanja, asimetričnim i simetričnim, i ne menja se značajno nakon adsorpcije arsena. Postepeno slabljenje Fe-OH traka (pikovi na 1126, 1043 i 964  $\text{cm}^{-1}$ ) rezultira potpunim nestajanjem u spektrima Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT/As pri koncentracijama As(V) > 2 ppm. Istovremeno se pojavljuju nove trake na 828 i 866  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama istezanja As-O veze. Njihova pojava ukazuje na složeni mehanizam vezivanja As(V) koji predstavlja kombinaciju građenja površinskih kompleksa i taloženja jedinjenja arsena na površini adsorbenta. Dužina veze As-O-Fe se smanjuje u odnosu na nekompleksirane As-O veze. Kraće veze su jače i zato daju više frekvencije u spektru tako da je frekvencija vibracija istezanja na kompleksiranim As-O-Fe vezama pomerena ka nižim vrednostima

i nalazi se na  $828\text{ cm}^{-1}$ , dok je frekvencija nekompleksiranih/neprotonovanih As-O-Fe uočena na  $866\text{ cm}^{-1}$  [93]. Veća pokrivenost površine favorizuje nastajanje bidentatnih binuklearnih kompleksa [94, 95], gde su dve od četiri As-O veze na atomu gvožđa, a preostale dve su prisutne kao neprotonovane i/ili protonovane, u zavisnosti od pH vrednosti sredine.

Poređenjem FTIR spektara Fe-Mn/PEG/MWCNT pre i posle adsorpcije uočava se slabljenje trake na  $523\text{ cm}^{-1}$  što je indikacija učešća Mn-O trake u kompleksaciji. Ovaj rezultat ukazuje na to da su obe komponente nanohibridne strukture uključene u povezivanje/kompleksaciju As(V) [83, 84].

#### 4.1.2.5 TGA analiza

Termička stabilnost kompozitnih materijala PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT ispitivana je TGA analizom u atmosferi azota, a dobijeni rezultati prikazani su na slici (Slika 22):



Slika 22. TGA (a) i DTG (b) krive PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata

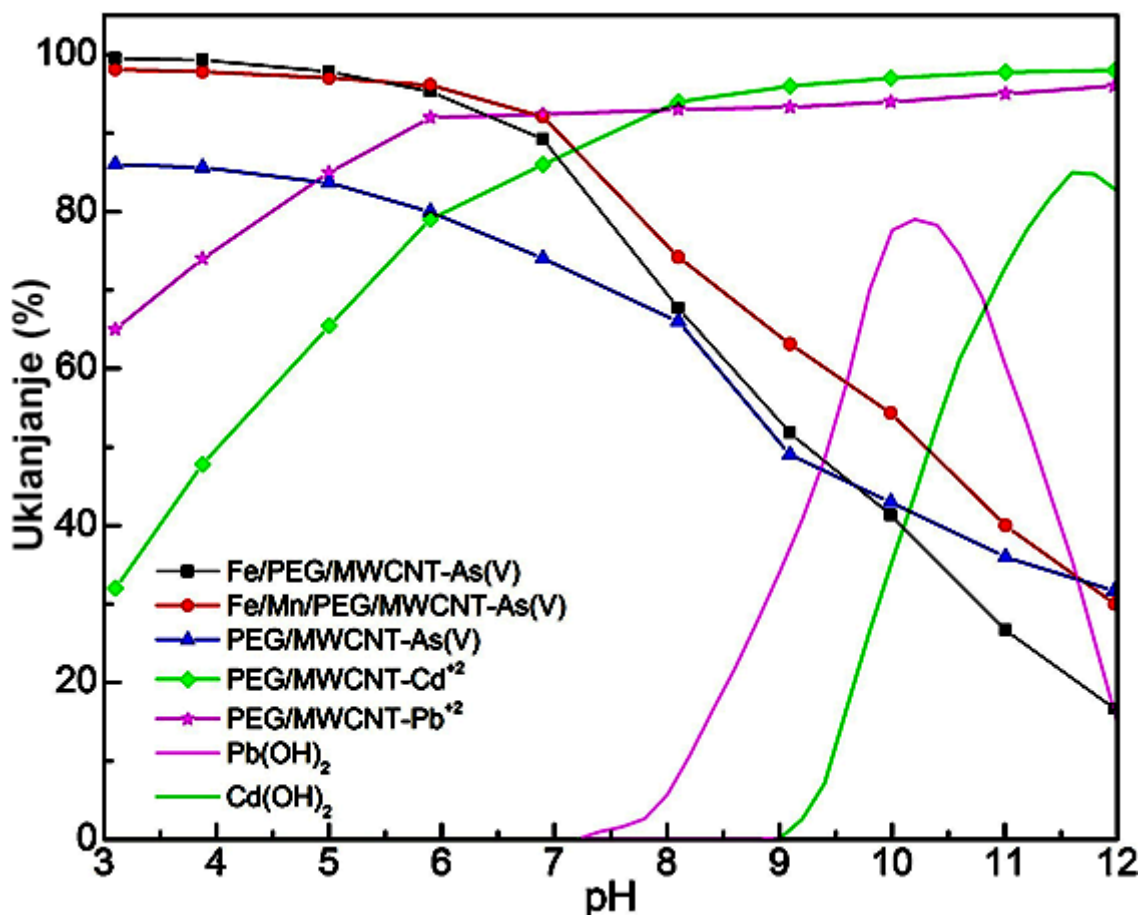
Termička degradacija organskih funkcionalnih grupa i neorganskih depozita odvija se pre početka degradacije MWCNT. Nemodifikovane MWCNT su stabilne do  $800\text{ °C}$  sa gubitkom mase oko 3,4%. Termička degradacija modifikovanih MWCNT je višestepeni proces zbog različite stabilnosti funkcionalnih grupa i depozita na površini nanocevi. Uočava se da je najstabilniji materijal Fe-Mn/PEG/MWCNT sa ukupnim gubitkom mase od 12%, sledi Fe/PEG/MWCNT sa ukupnim gubitkom mase od 16% i PEG/MWCNT sa gubitkom od 24%. Kod svih uzoraka dolazi do gubitka mase na temperaturama ispod  $250\text{ °C}$  zbog desorpcije malih molekula i vode. Glavni procesi



razgradnje se odvijaju u opsegu 300-510 °C kada dolazi do cepanja/termičke razgradnje PEG strukture prisutne u PEG/MWCNT. Pri višim temperaturama, kod Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT dolazi do razgradnje u dva stepena i to u temperaturnim opsezima 250–400 °C i 425–610 °C, kod Fe/PEG/MWCNT, i 300–510 °C i 540–640 °C za Fe-Mn/PEG/MWCNT. Strukturne promene do kojih dolazi mogu se pripisati razlaganju/preuređenju PEG površinskih bočnih grupama i dehidrataciji/sinterovanju amorfnog neorganskog materijala.

#### 4.1.3 Uticaj pH na efikasnost adsorpcije

pH utiče na stanje ravnoteže jonskih vrsta i protonaciju/deprotonaciju funkcionalnih grupa adsorbenta. Prisustvo vodoničnih i hidroksilnih jona može da modifikuje redoks potencijal kako adsorbenta tako i adsorbata, i izazvati rastvaranje adsorbenta. Adsorpcione studije uklanjanja arsena u konkurentnim uslovima nude realnija predviđanja performansi i mogućih primena novih adsorbenata u odnosu na studije u nekonkurentnim uslovima. Ovaj cilj je postignu proširenjem prethodnog istraživanja [81] poređenjem adsorpcionih performansi PEG-MWCNT, Fe/- i Fe/Mn/PEG-MWCNT u multikomponentnom sistemu koji se sastoji od neorganskog As, Pb<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> jona. Stepenu uklanjanja zagađujućih materija na ispitivanim adsorbentima prema inicijalnoj vrednosti pH (pH<sub>i</sub>) je prikazan na slici (**Slika 23**). Adsorpcione performanse su ispitivane primenom ultrazvučnog tretmana i magnetnog mešanja da bi procenili doprinos difuzije ukupnoj efikasnosti adsorpcije [83, 84, 93, 96-98]. Dobijeni su slični rezultati ali je, zbog niže fizičke stabilnosti adsorbenata dobijenih pri primeni ultrazvučnog tretmana, kao poželjniji metod odabrano je mešanje pomoću magnetne mešalice.



Slika 23. Uticaj pH na As(V) uklanjanje pomoću PEG/MWCNT, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT ( $C_{i[As(V)]} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), i  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  jona pomoću PEG/MWCNT ( $C_{i[Pb^{2+}]} = C_{i[Cd^{2+}]} = 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Kao što se može videti procenat As(V) adsorpcije na Fe/- i Fe/Mn/PEG/MWCNT je skoro nezavisan od pH u opsegu 3-5 sa preko 95% uklanjanja. Zatim se opaža postepeno smanjenje za  $\text{pH} > 7$ . Za razumevanje ovih pojava neophodno je uzeti u obzir vrednosti  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Tabela 17) i distribuciju jonskih vrsta As(V) u zavisnosti od pH vrednosti (Slika 3). Reakcije disocijacije troprotanske arsenatne kiseline i odgovarajuće konstante ravnoteže su prikazane u tabeli (Tabela 5). Arsenatna kiselina u nedisosovanom obliku postoji samo u jako kiselim sredinama, pri  $\text{pH} < 2$ , dok su jonski oblici  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  dominantni u opsegu pH 6-9, tipičan za prirodne vode, a  $\text{AsO}_4^{3-}$  jon se pojavljuje tek u jako baznoj sredini. Vrednosti  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  iznose 7,9 i 7,2 za Fe/- i Fe/Mn/PEG/MWCNT adsorbente, respektivno. Pozitivno naelektrisana površina Fe/- i Fe/Mn/PEG/MWCNT pri  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , privlači negativno naelektrisane jone i tako prouzrokuje njihov veći fluks ka površini adsorbenta. Suprotno važi za  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , elektrostatička odbijanja između negativno naelektrisanih jona  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  i

površine adsorbenta doprinosi smanjenju efikasnosti adsorpcije. Zato je pH = 6 odabrana kao optimalna vrednost imajući u vidu kapacitet adsorpcije, stabilnost depozita i pH prirodnih voda.

Da bi eliminisali potencijalne efekte precipitacije kvantitativno određivanje taloga je izvršeno bez dodavanja adsorbenta [31, 86]. Rezultati su predstavljeni na slici (**Slika 23**) pokazuju da dolazi do taloženja  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  pri  $\text{pH} > 8$  i  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  pri  $\text{pH} > 9$  u značajnoj meri. Prema tome, za  $\text{pH} < 8$  pouzdano je da taloženje  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  u obliku hidroksida ne utiču na proces adsorpcije. U prethodnim istraživanjima kao optimalna vrednost pH za uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  pomoću PEG/MWCNT su odabrane 6 i 8, respektivno, dok je za As(V) odabrano  $\text{pH} = 4$  [81]. Vrednosti pH van opsega 5-7 mogu imati negativan uticaj na funkcionalnost PEG/MWCNT i eroziju nano depozita, pa je zato izbor  $\text{pH} = 6$ , kao optimalne vrednosti, adekvatan za postizanje visokog kapaciteta uklanjanja zagađujućih materija.

#### 4.1.4 Adsorpcione izoterme

Stanje ravnoteže između rastvora i adsorbenta može biti opisano različitim adsorpcionim izotermama [32, 33, 99, 100]. U cilju definisanja modela koji najbolje opisuje adsorpcionu ravnotežu, dobijeni eksperimentalni rezultati su fitovani prema sledećim teoretskim modelima izotermi: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips i Jovanovic. Svi proračuni su urađeni u programu *OriginPro* nelinearnim fitovanjem pomoću *Orthogonal Distance Regression algoritma* (ODR) i *Levenberg-Marquardt* (LM) algoritma. Odgovarajuće jednačine izotermi u nelinearnom i lineranom obliku su date u tabeli (**Tabela 11**).

Kvalitet fitovanja eksperimentalnih podataka se može izvršiti pomoću mnogobrojnih statističkih kriterijuma (**Tabela 13**). Rezultati dobijeni pomoću ODR algoritma prikazani su tabeli (**Tabela 18**) i LM algoritma u tabeli (**Tabela 19**). Dobro slaganje eksperimentalnih podataka je postignuto primenom Langmuir (17) i Freundlich (18) modela.

Tabela 18. Parametri adsorpcionih izotermi dobijenih ODR metodom

Izoterma/parametar		Fe/PEG/MWCNT			Fe-Mn/PEG/MWCNT		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
<b>Langmuir</b>	$q_e$ (mg/g)	49.39	50.32	50.96	59.78	59.54	59.93
		±2.32	±2.14	±2.04	±2.40	±2.33	±2.69
	$b$ (dm <sup>3</sup> /mg)	0.370	0.367	0.394	0.637	0.656	0.674
		±0.015	±0.017	±0.018	±0.021	±0.026	±0.029
	$b$ (dm <sup>3</sup> /mol)	27,724.1	27,499.3	29,522.4	47,730.4	49,154.5	50,502.8
		±1124	±1273	±1348	±1573	±1948	±2172
	$R^2$	0.992	0.998	0.994	0.991	0.996	0.997
MARE	0.464	0.475	0.476	0.482	0.483	0.490	
RMSRE	0.616	0.632	0.628	0.596	0.596	0.601	
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg/g) (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	14.852	15.027	15.949	24.536	24.847	25.318
		±0.686	±0.608	±0.727	±0.986	±1.086	±1.106
	$n$	2.181	2.166	2.227	2.653	2.693	2.715
		±0.101	±0.105	±0.109	±0.114	±0.121	±0.129
	$R^2$	0.994	0.997	0.995	0.996	0.993	0.995
	MARE	0.165	0.172	0.146	0.416	0.452	0.460
RMSRE	0.224	0.236	0.208	0.527	0.575	0.585	
<b>Redlich-Peterson</b>	$a_R$ (mg <sup>-1</sup> )	2.153	3.292	1.770	3.5*	3.5*	3.5*
		(±0.101)	(±0.155)	(±0.073)			
	$g$	0.669	0.627	0.704	0.710	0.716	0.720
		(±0.023)	(±0.020)	(±0.029)	(±0.031)	(±0.028)	(±0.033)
	$K_R$ (dm <sup>3</sup> /g)	45.908	63.761	43.100	108.04	109.36	111.54
		(±2.204)	(±2.904)	(±2.124)	(±5.247)	(±5.264)	(±5.412)
	$R^2$	0.996	0.998	0.992	0.994	0.993	0.997
MARE	0.393	0.388	0.424	0.316	0.309	0.309	
RMSRE	0.534	0.527	0.562	0.480	0.473	0.477	
<b>Sips</b>	$a_S$ (dm <sup>3</sup> /mg)	0.100**	0.100**	0.100**	0.210	0.170	0.249
					±0.008	±0.004	±0.010
	$\beta_S$	0.435	0.428	0.424	0.667	0.623	0.696
		(±0.017)	(±0.015)	(±0.019)	(±0.025)	(±0.027)	(±0.028)
	$K_S$ (dm <sup>3/g</sup> )	268.85	272.33	277.58	82.60	100.67	76.94
		(±10.12)	(±11.18)	(±12.57)	(±3.24)	(±4.20)	(±3.05)
	$R^2$	0.995	0.992	0.993	0.997	0.991	0.992
MARE	0.271	0.305	0.312	0.332	0.322	0.366	
RMSRE	0.363	0.402	0.406	0.455	0.436	0.489	
<b>Jovanović</b>	$q_m$ (mg/g)	37.566	38.187	38.998	47.905	47.915	48.344
		(±1.087)	(±1.547)	(±1.684)	(±2.167)	(±2.237)	(±2.335)
	$K_J$ (dm <sup>3/g</sup> )	0.407	0.407	0.428	0.631	0.644	0.658
		(±0.012)	(±0.010)	(±0.017)	(±0.021)	(±0.024)	(±0.027)
	$R^2$	0.994	0.996	0.998	0.993	0.992	0.991
MARE	0.482	0.498	0.488	0.528	0.530	0.536	
RMSRE	0.635	0.649	0.645	0.633	0.634	0.640	

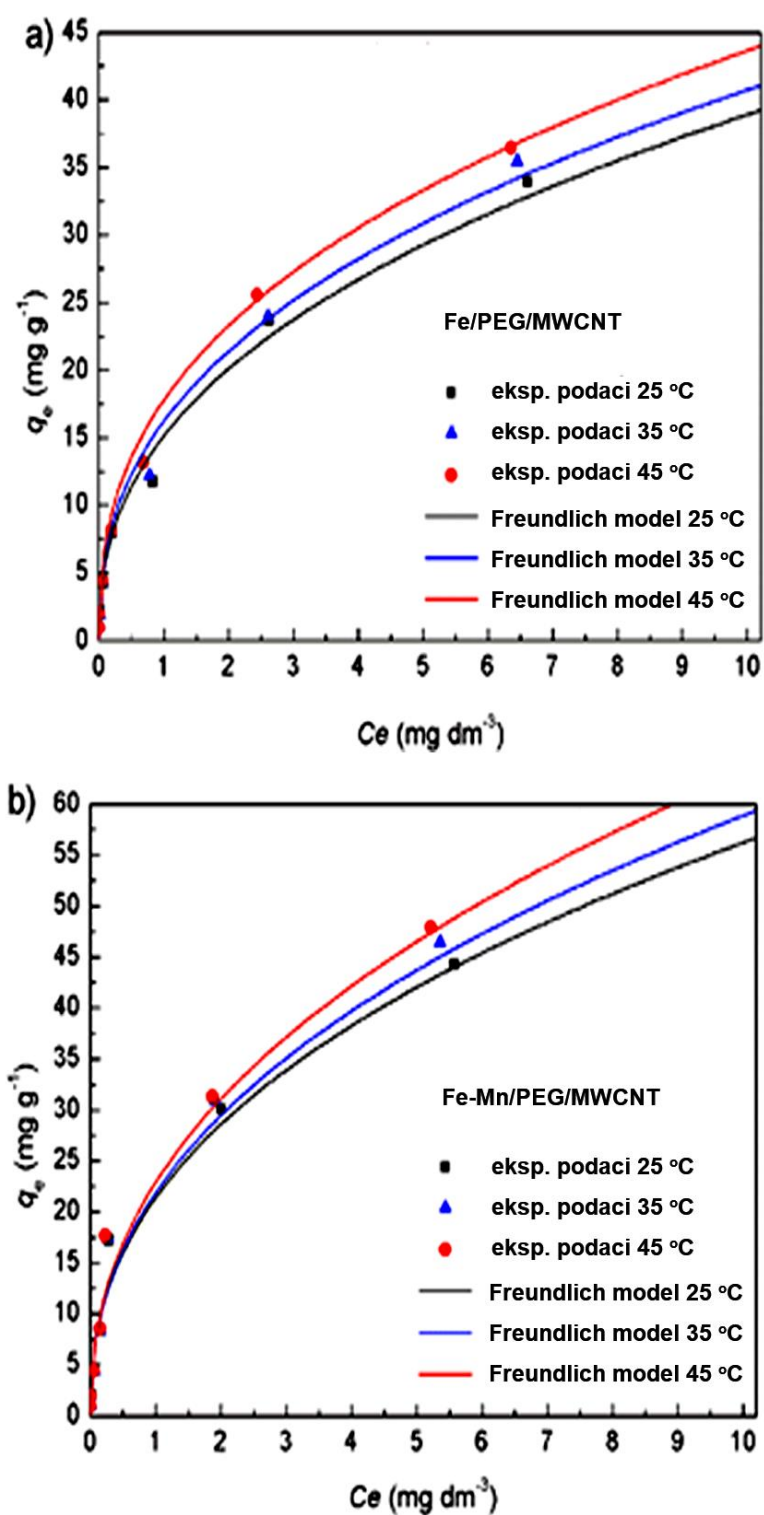
\* parametar  $a_R$  je ograničen na maksimalnu vrednost 3.5\*\* parametar  $a_S$  je ograničen na minimalnu vrednost 0.1

Tabela 19. Parametri adsorpcionih izoterma dobijenih LM metodom

Izoterma/parametar	Fe/PEG/MWCNT			Fe-Mn/PEG/MWCNT			
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	
<b>Langmuir</b>	$q_e$ (mg/g)	45.825	46.250	48.045	47.194	46.875	47.055
	$b$ (dm <sup>3</sup> /mg)	0.452	0.462	0.461	1.731	1.857	1.969
	$R^2$	0.9664	0.9627	0.9655	0.9559	0.9542	0.9541
	MARE	0.467	0.480	0.480	0.366	0.367	0.368
	RMSRE	0.603	0.618	0.619	0.497	0.487	0.487
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg/g) (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	14.472	14.922	15.435	23.406	23.666	24.154
	$n$	2.119	2.159	2.144	2.437	2.463	2.486
	$R^2$	0.9928	0.9933	0.99191	0.9736	0.9718	0.9722
	MARE	0.177	0.177	0.186	0.262	0.286	0.294
	RMSRE	0.253	0.241	0.250	0.340	0.369	0.375
<b>Redlich-Peterson</b>	$a_R$ (mg <sup>-1</sup> )	68.017	65.943	63.707	7.344	7.711	8.051
	$g$	0.534	0.543	0.540	0.699	0.704	0.707
	$K_R$ (dm <sup>3</sup> /g)	1000**	1000	1000	211.043	223.394	237.099
	$R^2$	0.9922	0.9925	0.9911	0.9769	0.9758	0.9763
	MARE	0.219	0.229	0.239	0.365	0.356	0.357
	RMSRE	0.327	0.327	0.337	0.457	0.447	0.447
<b>Sips</b>	$a_S$ (dm <sup>3</sup> /mg)	0.015	0.015	0.016	0.256	0.276	0.282
	$\beta_S^*$	0.482	0.473	0.476	0.517	0.518	0.513
	$K_S$ (dm <sup>3</sup> /g)	1000**	1000	1000	120.970	115.786	116.317
	$R^2$	0.9927	0.9931	0.9917	0.9754	0.9739	0.9743
	MARE	0.183	0.186	0.196	0.222	0.237	0.231
	RMSRE	0.265	0.254	0.263	0.291	0.302	0.298
<b>Jovanović</b>	$q_m$ (mg/g)	36.156	36.634	37.799	39.564	39.473	39.763
	$K_J$ (dm <sup>3</sup> /g)	0.45667	0.46063	0.46994	1.926	2.09953	2.24673
	$R^2$	0.9595	0.9552	0.9594	0.9229	0.9216	0.9218
	MARE	0.479	0.489	0.489	0.384	0.389	0.392
	RMSRE	0.627	0.641	0.640	0.507	0.498	0.498

\*  $\beta_S$  je između 0 i 1\*\*  $K_R$  je ograničeno na 1000

Fitovanje eksperimentalnih podataka sa Freundlich adsorpcionom izotermom dobijeno pomoću ODR metode prikazano je na slici (**Slika 24**):



Slika 24. Fitovanje ODR metodom sa Freundlich adsorpcionom izotermom za uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT a) i Fe-Mn/PEG/MWCNT b) ( $C_{i[As(V)]} = 0,10 - 10,0$  mg/dm<sup>3</sup>, m/V = 100 mg/dm<sup>3</sup>, pH = 6,0).

Langmuir-ov model predviđa relativno visoke kapacitete adsorpcije: 49,39 mg/g za Fe-Mn/PEG/MWCNT i 59,78 mg/g za Fe/PEG-MWCNT na 25 °C (**Tabela 18**). Veća vrednost za Fe-Mn/PEG/MWCNT se pripisuje povoljnim teksturalnim osobinama ovog materijala (**Tabela 17**). Parametar  $n$  u Freundlich-ovoj izotermi predstavlja meru adsorpcionog intenziteta ili površinske heterogenosti. Dobijene visoke vrednosti pokazuju da se radi o intenzivnoj kooperativnoj adsorpciji tj. o kombinovanoj fizisorpciji i hemisorpciji.

Bezdimenzioni separacioni faktor ili parametar ravnoteže  $K_R$  je važna karakteristika Langmuir-ove izoterme koji ukazuje na oblik izoterme, da li je proces adsorpcije favorizovan. Izračunava se pomoću formule:

$$K_R = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (76)$$

gde je  $C_0$  inicijalna koncentracija (mg/dm<sup>3</sup>) i  $b$  Langmuir-ova konstanta (dm<sup>3</sup>/mg).

Kada je  $K_R > 1$  adsorpcija nije favorizovan proces – slaba adsorpcija,  $K_R = 1$  izoterma je linearna,  $K_R < 1$  adsorpcija je favorizovan proces – jaka adsorpcija i za  $K_R = 0$  adsorpcija je nepovratna. Dobijene vrednosti za  $K_R$ , 0,52 i 0,44 pokazuju da je adsorpcija As(V) na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT povoljan proces.

Uporedna istraživanja sa As(III) pokazala su nešto niže kapacitete adsorpcije: 42,23 i 54,68 mg/g za Fe- i Fe/PEG-MWCNT, respektivno. Dobijeni rezultati opravdavaju upotrebu oba adsorbenta za uklanjanje neorganski vrsta arsena.

Nedavno objavljeni rezultati za uklanjanje Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i As(V) na PEG/MWCNT [81] dati u tabeli (**Tabela 20**) pokazuju opravdanost upotrebe ovog adsorbenta za uklanjanje katjona.

**Tabela 20.** Eksperimentalni rezultati za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  uklanjanje na PEG-MWCNT na 25 °C [81]

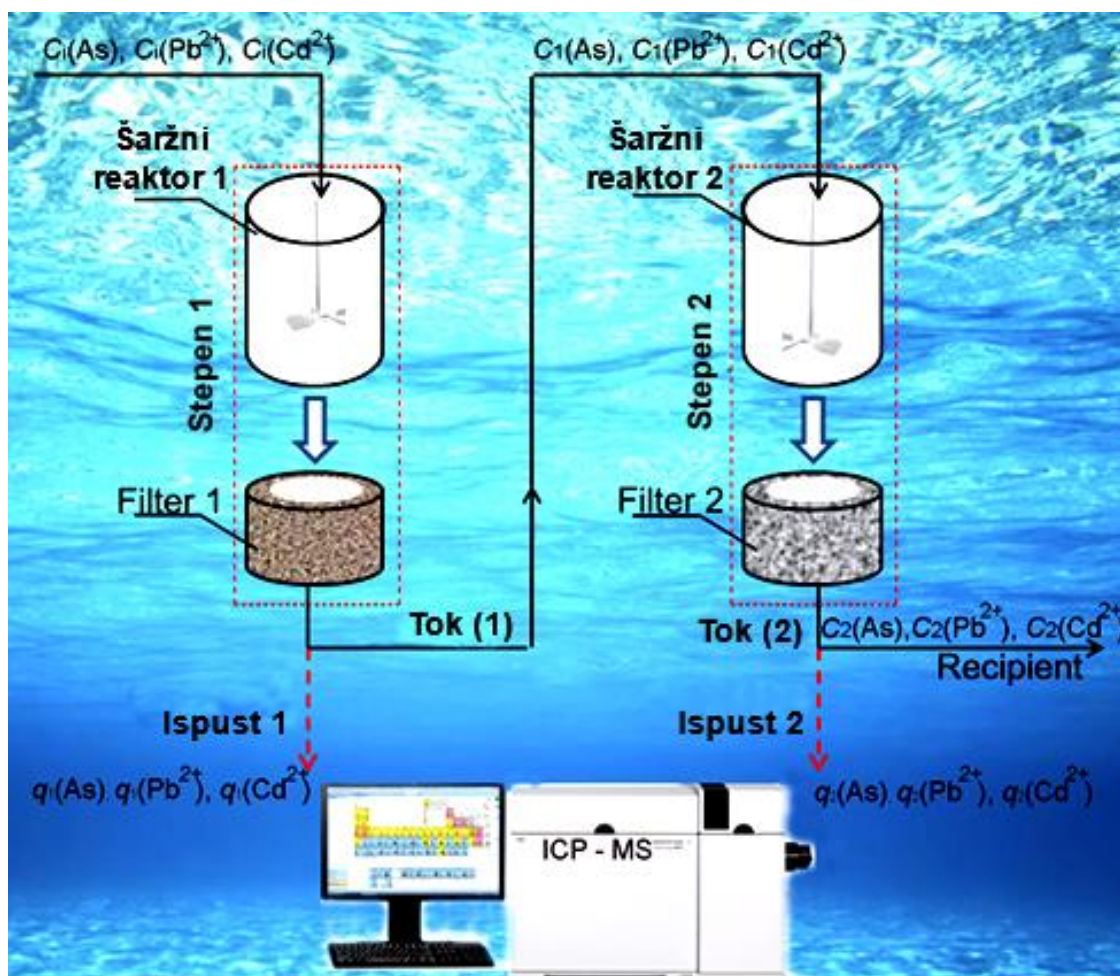
$C_i$ (mg/dm <sup>3</sup> )	$\text{Cd}^{2+}$ , pH 8		$\text{Pb}^{2+}$ , pH 6		$\text{As(V)}$ , pH 4	
	$q_e$ (mg/g)	% removal	$q_e$ (mg/g)	% removal	$q_e$ (mg/g)	% removal
0.1	0.991	99.1	0.840	84.0	0.979	97.9
0.2	1.96	98.0	1.66	83.1	1.87	93.6
0.5	4.72	94.4	3.78	75.7	3.71	74.3
1	9.08	90.8	7.20	72.0	4.61	46.1
2	17.1	85.6	14.08	70.4	4.94	24.7
5	39.0	78.0	33.9	67.8	7.56	15.1
10	77.6	77.6	47.5	47.5	13.0	13.0

Rezultati predstavljeni u ovom i prethodnom istraživanju [81] pokazuju da PEG/MWCNT i Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT dobijeni u dva uzastopna stepena sinteze, poseduju značajan kapacitet/afinitet za uklanjanje katjona i anjona, respektivno. Takve osobine su iskorišćene za projektovanje dvostepenog sistema: u prvom stepenu uklanjanje katjona  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  pomoću PEG/MWCNT, a u drugom stepenu uklanjanje anjona arsena pomoću Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT.

#### 4.1.5 Evaluacija sistema PEG/MWCNT i Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata za uklanjanje neorganskog As, $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ u dvostepenom procesu

Adsorpcioni materijali ne mogu pojedinačno da ispune čitav niz zahteva u pogledu uklanjanja zagađujućih materija iz višekomponentnih sistema. Višestepeni procesi omogućavaju alternativnu upotrebu adsorbenata različitih svojstava. Efikasno uklanjanje zagađujućih materija u višekomponentnom sistemu koji sadrži neorganski As,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  jone ostvaren je primenom procesa u dva koraka: PEG/MWCNT se koristi u prvom koraku za uklanjanje katjona  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  [81], i Fe/ i Fe-Mn/PEG/MWCNT u drugom koraku prvenstveno za uklanjanje neorganskih vrsta arsena. Šematski prikaz projektovanog sistema dat je na slici (Slika 25).





Slika 25. Šematski prikaz dijagrama toka dvostepenog adsorpcionog sistema

Najveći izazov kod ovakvih procesa predstavlja podešavanje i kontrola pH pošto je to parametar koji presudno utiče na efikasnost uklanjanja zagađujućih materija. U konkretnom slučaju potrebno je vršiti merenje u dve tačke: na ulazu u sistem i na ulazu u drugi reaktor, što povećava investicione i operativne troškove. Prednost predložene tehnologije je što nije potrebno podešavanje i kontrola pH jer je pH većine prirodnih voda 5,5-7,0, tako da se ulazni protok vode može direktno koristiti bez podešavanja, ili uz minimalne korekcije na optimalnu vrednost od 6,4-6,6. Utvrđeno je da posle prvog stepena dolazi do malog pada pH, za oko 0,4 jedinice. To znači da će pH na ulazu u drugi reaktor biti oko 6, što predstavlja optimalnu vrednost za uklanjanje arsena pomoću Fe/ i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata. Na ovaj način se postiže visoka efikasnost uklanjanja neorganskog As, Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> jona (Tabela 21 i Tabela 22).

**Tabela 21.** Određivanje neorganskog As, Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> koncentracija u modelu i realnom uzorku vode

	Model voda							
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Model vode (µg/dm <sup>3</sup> )	500	500	1000	1000	1000	2000	1000	2000
mereno	490	504	978	982	997	1992	989	1989
	±5.23	±6.88	±9.22	±8.56	±9.23	±17.86	±10.06	±18.88
Izmereno/Model voda, %	98	100.8	97.8	98.2	99.7	99.6	98.9	99.5
Voda iz sistema za navodnjavanje (IWS) (µg/dm <sup>3</sup> )								
IWS, C <sub>i</sub>	11.40	32.00	11.40	32.00	450	450	66	66
	±1.05	±2.95	±1.05	±2.95	±15.62	±15.62	±4.52	±4.52
dodato	500	500	1000	1000	550	1550	1000	2000
mereno	509	531	1012	1041	1022	2018	1008	2036
	±6.17	±9.16	±14.65	±19.33	±17.42	±34.44	±22.12	±45.64
Procenat uklanjanja, %	99.5	99.8	100.2	100.8	100.9	100.8	94.6	98.5

**Tabela 22.** Određivanje kapaciteta PEG/MWCNT, q<sub>1</sub>, i Fe/PEG/MWCNT, q<sub>2</sub>, upotrebom modela i realnog uzorka vode u odnosu na neorganski As, Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup>

	Model voda							
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Merena vrednost, C <sub>i</sub> (µg/dm <sup>3</sup> )	490	504	978	982	997	1992	989	1989
	±5.23	±6.88	±9.22	±8.56	±9.23	±17.86	±10.06	±18.88
q <sub>1</sub> , mg/g	1.24	1.96	2.23	2.65	5.45	11.42	9.25	18.69
q <sub>2</sub> , mg/g	4.23	4.41	8.86	9.54	0.96	1.54	1.66	2.26
Voda iz sistema za navodnjavanje (IWS)*								
Merena vrednost, C <sub>i</sub> (µg/dm <sup>3</sup> )	509	531	1012	1041	1022	2018	1008	2036
	±6.17	±9.16	±14.65	±19.33	±17.42	±34.44	±22.12	±45.64
q <sub>1</sub> , mg/g	1.11	1.68	2.02	2.25	4.96	9.92	8.06	15.44
q <sub>2</sub> , mg/g	3.86	3.92	7.71	7.96	0.87	1.33	1.36	1.98

U eksperimentima adsorpcije korišćeni su uzorci modela vode i realnog uzorka vode za navodnjavanje (IWS) (**Tabela 31**) sa standardnim dodatkom neorganskog As od 500 i 1000 ppb i Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> od 1000 i 2000 ppb (**Tabela 21**). Oba efluenta su nakon filtracije i podešavanja pH tretirani na ICP-MS radi određivanja koncentracije. Kapaciteti adsorpcije su izračunati prema jednačini (19) upotrebom izmerenih vrednosti koncentracija C<sub>1</sub> i C<sub>2</sub> za svaku vrstu, i dobijeni rezultati su predstavljeni u tabeli (**Tabela 22**). Sistem je projektovan tako da vrednost izlazne koncentracije svake vrste, C<sub>2</sub> bude ispod maksimalno dozvoljene koncentracije.

Analogna istraživanja su urađena i u sistemu PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT, a rezultati su predstavljeni u Tabela 23. Poređenjem sa rezultatima u tabelama (Tabela 21 i Tabela 22) vodi se da su dobijeni nešto viši kapaciteti za sistem PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT, što ukazuje na upotrebljivost oba sintetizovana adsorbenta. U prvom stepenu se pored uklanjanja katjona, istovremeno uklanja i neorganski As u manjoj meri. Obrnuto, u drugom stepenu se pored uklanjanja neorganskog As, u izvesnoj meri dolazi i do uklanjanja katjona. Primetan je i uticaj ometajućih jona prisutnih u realnom uzorku vode, što rezultira smanjenjem efikasnosti uklanjanja neorganskog As,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  na sintetizovanim adsorbentima.

**Tabela 23.** Određivanje kapaciteta PEG/MWCNT,  $q_1$ , i Fe-Mn/PEG/MWCNT,  $q_2$ , upotrebom modela vode u odnosu na neorganski As,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$

	Model voda							
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
<b>Merena</b>	490	504	978	982	997	1992	989	1989
<b>vrednost, <math>C_i</math></b> <b>(<math>\mu\text{g}/\text{dm}^3</math>)</b>	$\pm 5.23$	$\pm 6.88$	$\pm 9.22$	$\pm 8.56$	$\pm 9.23$	$\pm 17.86$	$\pm 10.06$	$\pm 18.88$
<b><math>q_1</math>, mg/g</b>	1.32	2.05	2.34	2.88	5.77	11.98	9.88	19.76
<b><math>q_2</math>, mg/g</b>	4.56	5.08	9.56	10.23	1.22	1.92	1.88	2.89

#### 4.1.6 Termodinamika adsorpcionog procesa

Uticaj temperature na adsorpciju je istražen u temperaturnom opsegu 298-318 K. Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za As(V) adsorpciju su izračunate na osnovu jednačina:

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln b \quad (77)$$

gde je  $\Delta G^{\circ}$  promena slobodne Gibsove energije (kJ/mol),  $T$  apsolutna temperatura (K),  $R$  je univerzalna gasna konstanta (8,314 J mol/K) i  $b$  je bezdimenziona konstanta dobijena iz Langmuir-ove jednačine. Promena entalpije  $\Delta H^{\circ}$  i promena entropije  $\Delta S^{\circ}$  su izračunate iz jednačine:

$$\ln b = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R T} \quad (78)$$

Dobijeni termodinamički parametri su predstavljeni u tabeli (**Tabela 24**):

**Tabela 24.** Izračunate Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za As(V) adsorpciju

Adsorbent	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)
	298 K	308 K	318 K		
<b>Fe/PEG/MWCNT</b>	-37.98 $\pm 1.15$	-39.45 $\pm 1.45$	-40.76 $\pm 1.62$	2.841 $\pm 0.114$	139.3 $\pm 4.542$
<b>Fe-Mn/PEG/MWCNT</b>	-39.05 $\pm 1.25$	-40.45 $\pm 1.65$	-41.90 $\pm 1.75$	2.735 $\pm 0.102$	142.5 $\pm 4.984$

Negativna vrednost Gibsove slobodne energije ukazuje na izvodljivost i spontanost As(V) adsorpcije u prisustvu oba adsorbenta, Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT. Mala vrednost  $\Delta H^\circ$  ukazuje na neznatan endoterman karakter As(V) adsorpcije na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT koji ukazuje na mali uticaj povećanja temperature na promenu  $q_e$  (**Tabela 18**). Doprinos promeni termodinamičkih parametara usled doprinosa pojedinačnih procesa može biti nizak ili značajan, egzotermni ili endotermni, ali zbirni efekata je mala pozitivna vrednost entalpije. Kod adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i As(V) na PEG-MWCNT dobijene su više vrednosti entalpije (**Tabela 25**) što znači da je adsorpcija više favorizovana sa povećanjem temperature. Pozitivne vrednosti entropije  $\Delta S^\circ$  (**Tabela 24** i **Tabela 25**) pokazuju da se neuređenost na granici adsorbent-rastvor povećava usled različitih međumolekulskih interakcija i strukturne složenosti vezanih vrsta što doprinosi spontanosti procesa. Više vrednosti entropije za adsorpciju na PEG/MWCNT mogle bi se objasniti višim stepenom slobode PEG-6-arm strukture za razliku od Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT, gde je ta struktura pokrivena nanetim Fe oksidom i Fe-Mn binarnim oksidom, respektivno.

**Tabela 25.** Izračunate Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i As(V) adsorpciju na PEG-MWCNT na 298, 308 i 318 K [81]

	$\Delta G^\circ$			$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$
	298 K	308 K	318 K		
$\text{Cd}^{2+}$	-39.52	-41.66	-43.71	21.98	209.8
$\text{Pb}^{2+}$	-42.11	-44.24	-46.15	17.04	201.9
As(V)	-45.02	-47.62	-49.83	25.50	240.8

#### 4.1.7 Kinetička studija

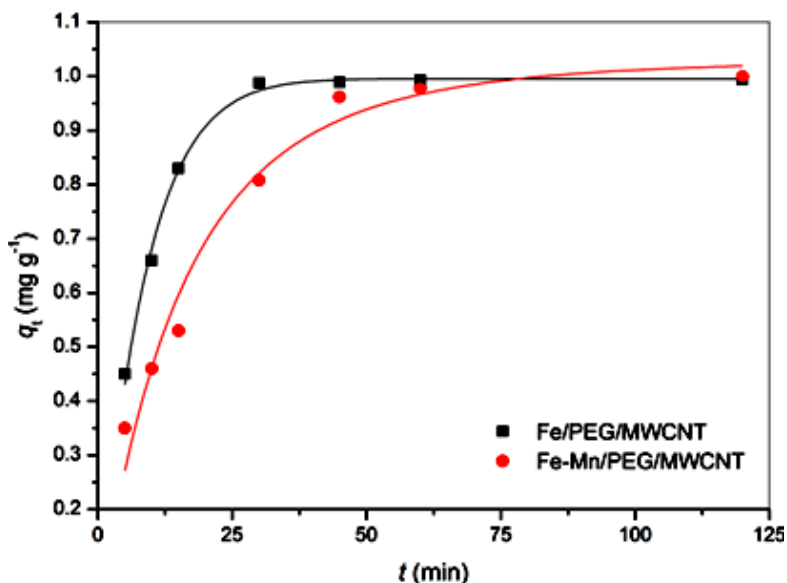
Na osnovu ispitivanja vremenske zavisnosti adsorpcije je utvrđeno da je 120 minuta pouzdano vreme za opis ispitivanog sistema. U cilju ispitivanja brzine adsorpcije

As(V), eksperimentalni podaci su fitovani pomoću jednačina različitih kinetičkih modela: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda (PSO) i pseudo-n-tog reda. Stepem koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije procenjuje se pomoću različitih difuzionih modela: jednačina linearne pokretačke sile za tečni film, jednačina difuzionog prenosa mase za tečni film, difuzioni model na homogenoj čvrstoj podlozi, parabolični ili Veber-Morisov (*Weber-Morris*) model, Dimvald-Vagnerov (*Dumwald-Wagner*) model i dupli eksponencijalni model [84].

Kinetički parametri adsorpcije primenom modela pseudo-prvog reda, PSO i pseudo-n-tog reda dati su u tabeli (**Tabela 26**) i na slici (**Slika 26**):

**Tabela 26.** Kinetički parametri dobije i pomoću Levenberg–Marquardt (LM) algoritma

Adsorbent/kinetički model		Pseudo-prvi	Pseudo-drugi	Pseudo- <i>n-ti</i>
Fe/PEG/MWCNT	$q_e$	$0.999 \pm 0.008$	$1.11 \pm 0.032$	$0.996 \pm 0.041$
	$k (k_1, k_2, k_n)$	$0.115 \pm 0.001$	$0.146 \pm 0.003$	$0.111 \pm 0.004$
	n	–	–	$0.927 \pm 0.024$
	$R^2$	0.995	0.951	0.996
	MARE	0.016	0.050	0.015
	RMSRE	0.019	0.058	0.022
Fe-Mn/PEG/MWCNT	$q_e$	$1.00 \pm 0.012$	$1.18 \pm 0.028$	$1.03 \pm 0.038$
	$k (k_1, k_2, k_n)$	$0.0593 \pm 0.001$	$0.059 \pm 0.001$	$0.063 \pm 0.001$
	n	–	–	$1.211 \pm 0.042$
	$R^2$	0.969	0.964	0.971
	MARE	0.067	0.069	0.063
	RMSRE	0.111	0.082	0.099



**Slika 26.** Grafik za pseudo-n-ti red adsorpcije As(V) pomoću Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata na 25 °C ( $C_i[(As(V))] = 0,1 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $pH = 6,0$ ).

Konstante brzine dobijene fitovanjem kinetičkih podataka na 25, 35 i 45 °C upotrebom PSO jednačine prikazane su u tabeli (**Tabela 27**). Aktivaciona energija je izračunata upotrebom Arenijusove jednačine:

$$k' = k_0 \exp \left[ \frac{-E_a}{RT} \right] \quad (79)$$

gde je  $k'$  (g/mg min) konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda,  $k_0$  (g/mmol min) faktor proporcionalnosti nezavisan od temperature,  $E_a$  (kJ/mol) energija aktivacije,  $R$  je univerzalna gasna konstanta (8,314 J mol/K) i  $T$  absolutna temperatura adsorpcije (K). Grafik  $\ln k' - \frac{1}{T}$  daje pravu liniju sa nagibom  $\frac{-E_a}{R}$  odakle se izračunava energija aktivacije [101]. Dobijena vrednost aktivacione energije je 12,49 kJ/mol za Fe/PEG/MWCNT i 9,02 kJ/mol za Fe-Mn/PEG/MWCNT. S obzirom da se dobijene vrednosti aktivacione energije nalaze u opsegu 8-22 kJ/mol znači da je unutar-čestična difuzija stepen koji kontroliše brzinu procesa [102, 103].

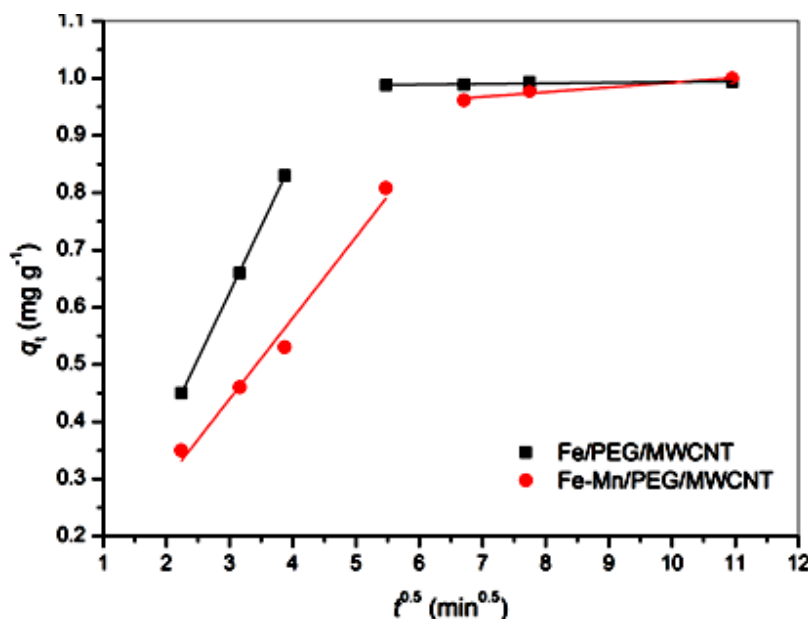
**Tabela 27.** Konstante brzine za As(V) adsorpciju na Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT dobijene na 25, 35 i 45 °C pomoću PSO jednačine

T (K)	1/T (1/K)	Fe/PEG/MWCNT		Fe-Mn/PEG/MWCNT	
		k	ln k	k	ln k
298	0.00335	0.146	-1.924	0.059	-2.837
308	0.00325	0.168	-1.783	0.066	-2.716
318	0.00314	0.201	-1.607	0.074	-2.608

Kompleksna priroda ukupnog procesa adsorpcije As(V) može se razmatrati kao jedan stepen, kao što je slučaj kod PSO jednačine, ili kao uzastopni/kompetitivni stepeni koji se mogu dobro opisati difuzionim kinetičkim modelima. Jedan od najšire prihvaćenih modela je unutar-čestični difuzioni model ili W-M model koji uključuje 4 uzastopna stepena: transport polutanta u masi rastvora, difuzija kroz tečni film koji okružuje površinu čestica (spoljašnja difuzija ili film difuzija), difuzija kroz pore unutar čestica (unutar-čestična difuzija) i hemijska reakcija (adsorpcija/desorpcija) adsorbata sa aktivnim mestima na površini adsorbenta. Razmena liganda/kompleksacija je finalni/ključni korak na površini adsorbenta koji se pojavljuje kroz formiranje monodentatnih kompleksa, i sledećem, sporom koraku, koji predstavlja drugu razmenu liganda što rezultuje formiranjem unutrašnje-sfernih bidentatnih binuklearnih kompleksa ([95]). Generalno, stvaranje kompleksa je brz korak u odnosu na difuzioni transport. Zato je W-M model primenjen na analizu fenomena prenosa mase ukupnog procesa, a rezultati su dati u tabeli (**Tabela 28**) i na slici (**Slika 27**).

**Tabela 28.** Rezultati fitovanja W-M modela za Fe- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbente

Stepen	Konstante	Fe/PEG/MWCNT	Fe-Mn/PEG/MWCNT
Stepen 1 (Unutar- čestična difuzija)	$k_{p1}$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	0.232 ± 0.010	0.142 ± 0.003
	C (mg/g)	-0.0699 ± 0.001	0.0150 ± 0.001
	$R^2$	0.999	0.977
Stepen 2 (Ravnoteža)	$k_{p2}$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	0.00107 ± 0.000014	0.00831 ± 0.00021
	C (mg/g)	0.983 ± 0.024	0.909 ± 0.035
	$R^2$	0.640	0.914



**Slika 27.** Model unutar-čestične difuzije za adsorpciju As(V) na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT ( $C_i[\text{As(V)}] = 0,1 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ ).

Model unutar-čestične difuzije ukazuje da postoji dvostepena linearna zavisnost  $q_t$  od  $t^{1/2}$ , što znači da se proces adsorpcije može opisati sa dva uzastopna linearna koraka: prvi karakteriše brza kinetika, za kojim sledi vrlo spor drugi korak postepenog dostizanja ravnoteže.

Prvi linearni deo opisuje spoljašnji transport mase iz rastvora do najdostupnijih adsorpcionih mesta na spoljašnjoj površini. Brzina ovog koraka u velikoj meri zavisi od specifične površine adsorpcionog materijala. Na osnovu većeg nagiba ili veće konstante brzine vidi se da je brzina prvog koraka veća kod Fe/PEG/MWCNT. Ovo je u skladu sa vrednostima specifične površine dva materijala datih u tabeli (**Tabela 17**),  $155,6 \text{ m}^2/\text{g}$  za Fe/PEG/MWCNT i  $143,6 \text{ m}^2/\text{g}$  za Fe-Mn/PEG/MWCNT.

Veći odsečak (manji nagib ili manja konstanta brzine) drugog lineranog dela za Fe/PEG/MWCNT ukazuje da se drugi korak odvija sporije, da postoji veća otpornost, na primer sporiji transport jona zbog unutar-čestične difuzije. Brzina ovog koraka mnogo zavisi od poroznosti adsorbenta, geometrije pora i gustine mreže. Ovaj rezultat je u skladu sa teksturalnim osobinama dva materijala datim u tabeli (**Tabela 17**) jer Fe-Mn/PEG/MWCNT ima veći prečnik i zapreminu pora.



Zbog koncentracionog gradijenta joni difunduju kroz rastvor u razgranati sistem pora koji se prostire u unutrašnjost adsorbenta. Tako se približavaju svim aktivnim dostupnim adsorpcionim mestima [95, 104]. Unutar-čestična i film difuzija usporavaju transport adsorbata. U završnoj fazi adsorpcija se odvija malom brzinom sve dok se ne zasite sva dostupna adsorpciona mesta na površini.

#### 4.1.8 Efekat kompetitvinih jona

Adsorpciona studija u ne-konkurentnim uslovima ima ograničenu vrednost za razmatranje afiniteta/selektivnosti adsorbenta u odnosu na druge prisutne polutante. Zato su rađena ispitivanja efikasnosti uklanjanja neorganskog As pomoću Fe/ i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata u prisustvu jona koji su uobičajeno prisutni u prirodnim vodama. Anjoni: hloridi, sulfati, fluoridi, nitrati, hromati i fosfati. Katjoni: bakar, nikel, cink, kadmijum, olovo i silicijum. U kompetitivnoj sudiji korišćen je model vode koji sadrži kompetitivne jone pronađene u prirodnim vodama, kao što je navedeno u tabeli (Tabela 31), u koji je dodato  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  As(V) ili As(III). Dobijeni rezultati su prikazani u tabelama (Tabela 29 i Tabela 30):

**Tabela 29.** Efikasnost uklanjanja neorganskog As pomoću Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT u prisustvu ometajućih anjona

Adsorbent	pH <sub>i</sub>	Neorganski As <sup>a</sup>	%	Sadržaj ometajućih anjona (mg/dm <sup>3</sup> ) <sup>b</sup>					
				Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Model vode <sup>b</sup>	5.6			0.3	7.6	18.5	0.12	2.9	15.0
Fe/PEG/MWCNT	6.0	As(V)	94	0.1	7.5	17.8	0.12	2.7	13.8
		As(III)	93	BDL <sup>c</sup>	7.4	17.4	0.12	2.6	13.6
Fe-Mn/PEG/MWCNT	6.0	As(V)	95	BDL	7.4	16.9	0.11	2.5	13.1
		As(III)	91	BDL	7.3	16.7	0.11	2.5	12.9

a – procenat uklanjanja neorganskog As (srednja vrednost od tri određivanja)

b – sadržaj anjona u vodi u koju je dodato  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  As(V) ili As(III)

c – ispod granice detekcije (BDL - below detection limit.)

**Tabela 30.** Efikasnost uklanjanja neorganskog As pomoću Fe/- i Fe–Mn/PEG/MWCNT u prisustvu ometajućih katjona

Adsorbent	pH <sub>i</sub>	Neorganski As <sup>a</sup>	%	Sadržaj ometajućih katjona (µg/dm <sup>3</sup> ) <sup>b</sup>					
				Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Si
Model vode	5.5			54	24	656	33	52.1	2260
Fe/PEG/MWCNT	5.9	As(V)	97	38	12	509	12	17.3	2214
		As(III)	96	32	10	478	11	12.7	2127
Fe-Mn/PEG/MWCNT	5.9	As(V)	95	30	10	532	9	14.1	2146
		As(III)	95	27	8	514	7	9.8	2121

a – procenat uklanjanja neorganskog As (srednja vrednost od tri određivanja)

b – sadržaj katjona u vodi u koju je dodato 100 µg/dm<sup>3</sup> As(V) ili As(III)

Preliminarna procena potencijala oba adsorbenta za uklanjanje arsena iz realnih uzoraka vode, vršena je pomoću uzoraka kontaminiranih prirodnih voda iz oblasti grada Zrenjanina (Vojvodina, Srbija). Ukupna koncentracija arsena od 43,4 µg/dm<sup>3</sup> određena je pomoću ICP-MS. Ova vrednost uključuje neorganske As(III) i As(V), i eventualno prisutne organske vrste arsena. Zato je potrebno izvršiti određivanje prisutnih vrsta arsena. U ranijim istraživanjima [105] razvijen je jednostavan i efikasna metod za separaciju i određivanje neorganskog i organskog u prirodnim vodama. Utvrđeno je da organski arsen nije prisutan u ispitivanom uzorku, a da koncentracija As(III) iznosi 11,4 µg/dm<sup>3</sup> i koncentracija As(V) 32,0 µg/dm<sup>3</sup>. Druge jonske vrste od interesa, anjoni i katjoni, u uzorku vode su prikazane u tabeli (**Tabela 31**):

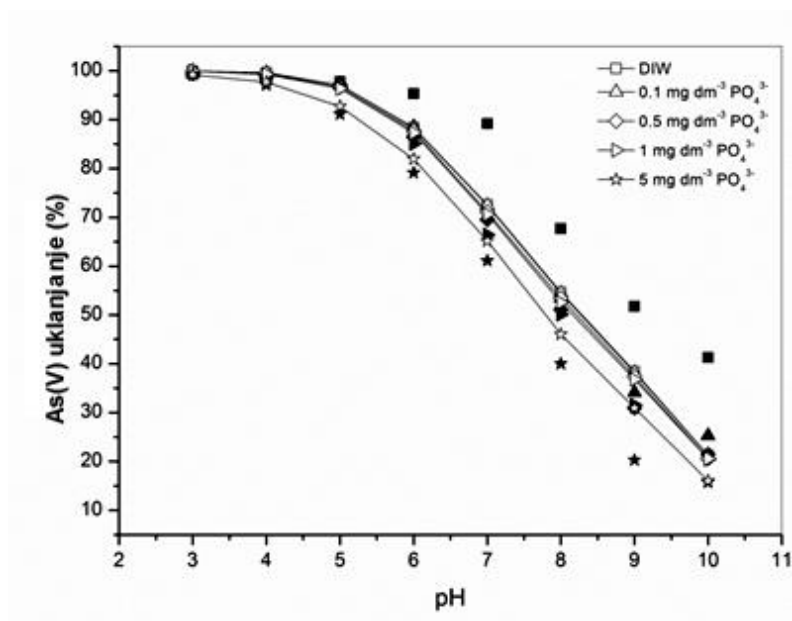
**Tabela 31.** Sadržaj jona u realnom uzorku vode, uzorak vode za navodnjavanje (IWS)

Jon*	Koncentracija u realnom uzorku, mg/dm <sup>3</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	34.1
Ca <sup>2+</sup>	25.2
Mg <sup>2+</sup>	6.1
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	4.4
Cl <sup>-</sup>	0.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	773

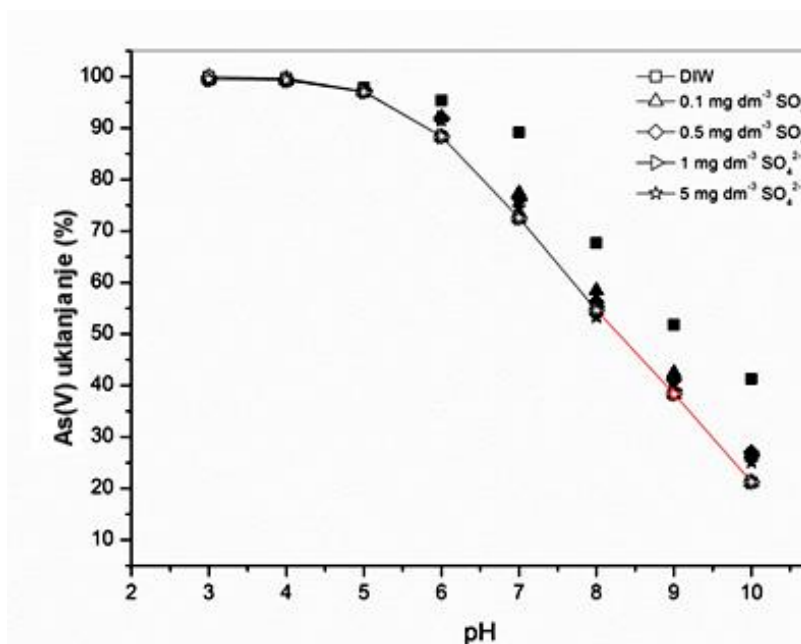
\* Zn, Mn, K i Fe su ispod 1 m/dm<sup>3</sup>; pH je bio i podešen je na pH = 6

Efekat ometajućih jona pokazuje nizak uticaj na smanjenje efikasnosti adsorpcije As(V) i As(III). Rezultati teoretskog modelovanja uklanjanja As(V) upotrebom DLM 2pK modela inkorporiranog u softver MINTEQ, predstavljeni su na slikama (**Slika 28** - **Slika 33**). Parametri modela i odgovarajuće protonacione/deprotonacione konstante (log

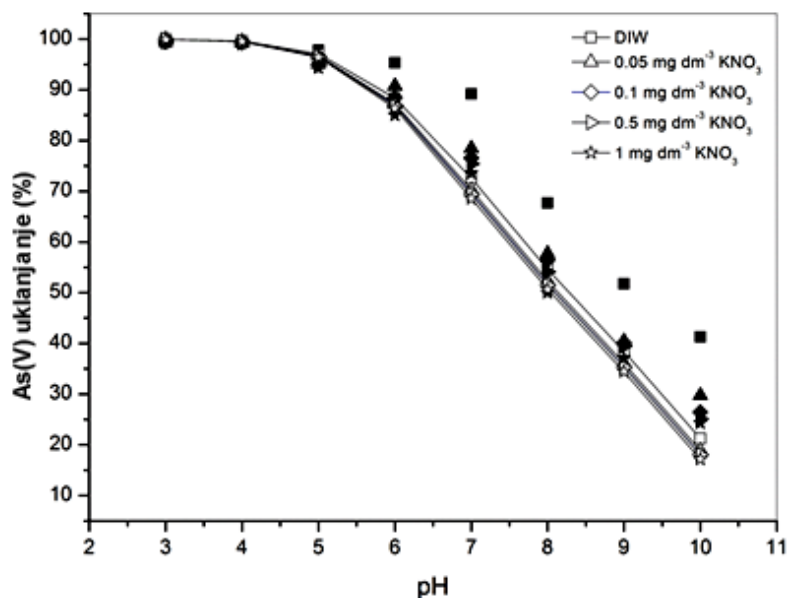
K) upotrebljene za modelovanje su date u tabeli (Tabela 15). U istraživanjima je ispitan uticaj sledećih jona: fosfata (Slika 28), sulfata (Slika 29), jonska jačina (Slika 30), silicijum (Slika 31), kalcijum (Slika 32) i magnezijum (Slika 33).



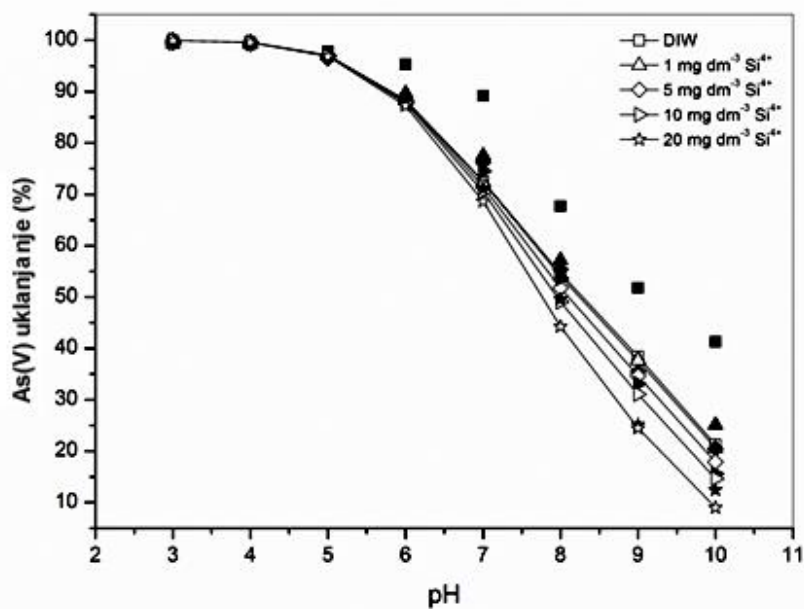
Slika 28. Efekat fosfata na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH (Ci[As(V)] = 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, m/V = 100 mg/dm<sup>3</sup>, T = 25 °C)



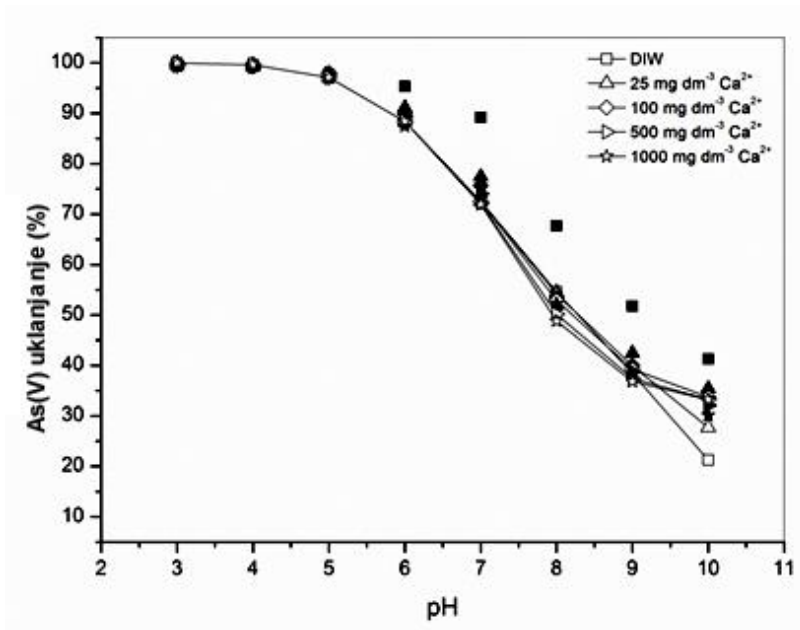
Slika 29. Efekat sulfata na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH (Ci[As(V)] = 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, m/V = 100 mg/dm<sup>3</sup>, T = 25 °C)



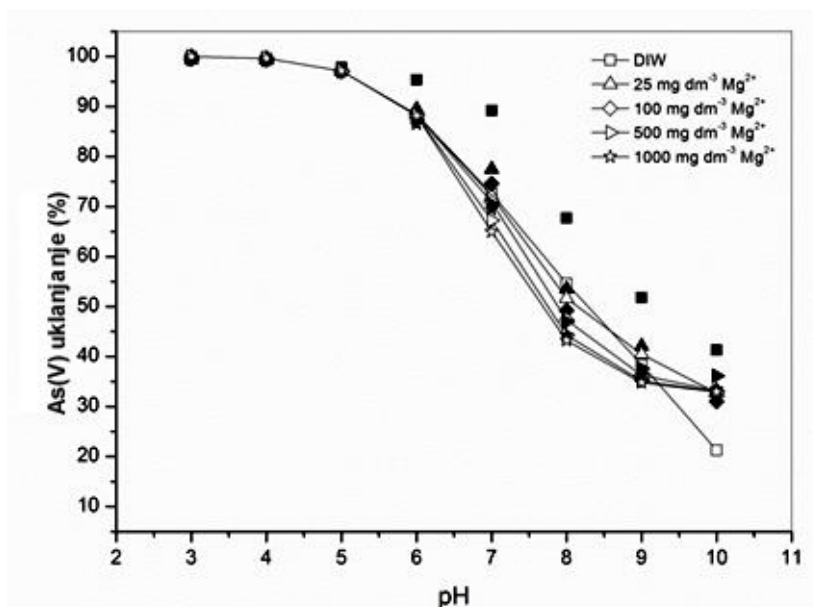
Slika 30. Uticaj jonske jačine na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH (Ci[As(V)] = 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, m/V = 100 mg/dm<sup>3</sup>, T = 25 °C)



Slika 31. Efekat silicijuma na uklanjanje As(V) pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH (Ci[As(V)] = 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, m/V = 100 mg/dm<sup>3</sup>, T = 25 °C)



**Slika 32.** Efekat  $\text{Ca}^{2+}$  na uklanjanje  $\text{As(V)}$  pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $\text{Ci}[\text{As(V)}] = 0,1 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{m/V} = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )



**Slika 33.** Efekat  $\text{Mg}^{2+}$  na uklanjanje  $\text{As(V)}$  pomoću Fe/PEG/MWCNT u odnosu na pH ( $\text{Ci}[\text{As(V)}] = 0,1 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{m/V} = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Rezultati pokazuju nizak uticaj prisutnih jona pri  $\text{pH} < 6$ . Fosfati pokazuju veći a sulfati niži negativan uticaj na smanjene efikasnosti adsorpcije arsena, što je u slaganju sa prethodnim studijama [81, 83, 84, 93]. Kalcijum i magnezijum poboljšavaju uklanjanje

pri  $\text{pH} > 6$  zbog koprecipitacije arsena u obliku teško rastvornih soli. Adsorpcija  $\text{As(V)}$  se povećava sa povećanjem jonske jačine i  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  opada posle adsorpcije (**Tabela 17**). To pokazuje da se pri adsorpciji formiraju kompleksi u unutrašnjoj sferi [81, 83, 84, 93].

Osim upotrebe modela vode u preliminarnom istraživanju uklanjanja arsena korišćen je i realan uzorak vode (**Tabela 31**), u koji je dodato  $10 \text{ mg/dm}^3$   $\text{As(V)}$ . Došlo je do odgovarajućeg smanjenja kapaciteta adsorpcije  $\text{As(V)}$  na  $41,3 \text{ mg/g}$  za Fe/PEG/MWCNT i na  $47,2 \text{ mg/g}$  za Fe-Mn/PEG/MWCNT, u odnosu na vrednosti dobijene sa modelom vode (**Tabela 18**). Nedavno su publikovani slični rezultati [106].

#### 4.1.9 Kompetitivna kinetička studija

Kompetitivna kinetička studija je urađena da bismo procenili selektivnost sintetizovanih adsorbenata. Dobijeni kinetički parametri (**Tabela 32**) su korisni za razmatranje i razumevanje uticaja ometajućih jona na kinetiku selektivne adsorpcije. Ovi rezultati su vredne smernice za projektovanje adsorbenata za selektivno uklanjanje polutanata iz prirodnih i zagađenih voda. Rezultati kompetitivne adsorpcije  $\text{As(V)}$  u prisustvu jednog ometajućeg jona:  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ , i u prisustvu sva ova tri jona, dobijeni fitovanjem pomoću jednačine pseudo-n-tog reda, dati su u tabeli (**Tabela 32**):

**Tabela 32.** Rezultati pseudo n-tog fitovanja za uklanjanje arsena u prisustvu ometajućih jona

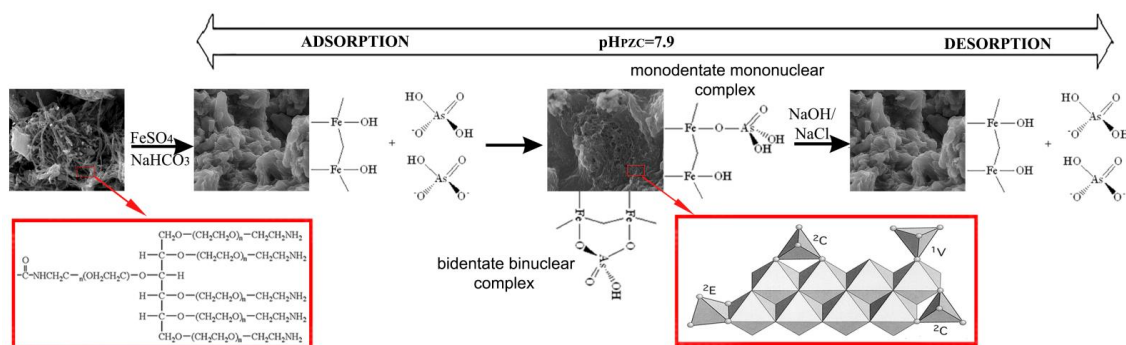
Adsorbent	Parametar	Ne-kompetitivni uslovi	Kompetitivni uslovi			
			$\text{SiO}_4^{4-\text{a}}$	$\text{CrO}_4^{2-\text{a}}$	$\text{PO}_4^{3-\text{a}}$	$\text{SiO}_4^{4-}/\text{CrO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-\text{b}}$
Fe/PEG/- MWCNT	$q_e$ (mg/g)	0.996 $\pm 0.041$	0.855 $\pm 0.040$	0.838 $\pm 0.050$	0.810 $\pm 0.072$	0.680 $\pm 0.044$
	$k_n$ ( $1/((\text{mol/dm}^3)^{(n-1)} \text{ s}))$ )	0.111 $\pm 0.004$	$0.095 \pm$ $0.026$	0.088 $\pm 0.048$	0.082 $\pm 0.037$	0.071 $\pm 0.036$
	$R^2$	0.996	0.990	0.989	0.982	0.979
Fe-Mn/- PEG/- MWCNT	$q_e$ (mg/g)	1.03 $\pm 0.038$	0.768 $\pm 0.038$	0.722 $\pm 0.022$	0.685 $\pm 0.033$	0.606 $\pm 0.033$
	$k_n$ ( $1/((\text{mol/dm}^3)^{(n-1)} \text{ s}))$ )	0.063 $\pm 0.001$	0.059 $\pm 0.040$	0.055 $\pm 0.035$	0.050 $\pm 0.027$	0.042 $\pm 0.033$
	$R^2$	0.971	0.975	0.978	0.970	0.981

Rezultati kompetitivne adsorpcije As(V) u prisustvu jednog ometajućeg jona pokazuju visok uticaj fosfata (26% niže  $k_n$ ), zatim hromata (21%) i silicijuma (14%) za Fe/PEG/MWCNT. Sličan trend od 21%, 13% i 6% sniženja  $k_n$ , respektivno je dobijen za Fe-Mn/PEG/MWCNT. Najviše sniženje konstante brzine je utvrđeno u kada su prisutni svi ometajući anjoni: 36% za Fe/- i 33% za Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbent.

#### 4.1.10 Adsorpcija/desorpcija

Glavni ciljevi projektovanja adsorbentata visokih performansi za praktičnu primenu fokusirani su na minimizaciju cene materijala, postizanje visokog adsorpcionog kapaciteta i upotrebu adsorbenta tokom dugog perioda eksploatacije. Dugoročna upotreba zahteva efikasnu regeneraciju, maksimizaciju broja ciklusa ponovne upotrebe adsorbenta. To ima ogroman uticaj na tehno-ekonomski aspekt celog procesa. Pored toga, razvoj efikasnih tehnologija desorpcije je važan zbog smanjenja količina generisanog otpada, posebno zbog toga što potrošeni adsorbenti uglavnom imaju karakter opasnog otpada.

Mnogobrojne studije su se bavile ugljeničnim nanocevima i problemima njihovog uticaja na životnu sredinu [82, 107-110]. U ovom trenutku nanomaterijali nisu klasifikovani kao opasan otpad, ali mogućnost da negativno utiču na čoveka i životnu sredinu konstanto je prisutan. Zato je potrebno razviti efikasne tehnologije regeneracije korišćenih adsorbentata. Najvažniji procesni parametri prilikom ispitivanja ponovne upotrebe iskorišćenih adsorbentata su koncentracija i tip regeneratora. Izbor efikasnog sredstva za regeneraciju zavisi od tipa veze kojom je arsen vezan za adsorbent, prirode adsorbenta i propisa koji regulišu kvalitet efluenta. Detalji mehanizma adsorpcije/desorpcije su dati na slici (Slika 34):



Slika 34. Mehanizam adsorpcije/desorpcije As(V) na Fe/PEG/MWCNT

Tehnikom proširene rendgenske apsorpcione spektroskopije finih struktura (*Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy* - EXAFS) zaključeno je da dolazi do formiranja unutrašnje-sfernih površinskih kompleksa: monodentatnih, bidentatnih mononuklearnih i bidentatnih binuklearnih kompleksa, pri čemu nastaje As-O-Fe veza na površini goetita [91, 94, 95, 111]. Bidentatni binuklearni kompleksi As(V) nastali građenjem struktura formiranih između  $\text{AsO}_4^{3-}$  tetraedarskih struktura i  $\text{FeO}_6$  oktaedarskih na površini getita su dominantni oblici vezivanja (eng.  ${}^2\text{C}$  – *corner-sharing*) (Slika 34). Rezultati izračunavanja relativne energije i geometrije površinskih kompleksa dobijeni primenom teorije funkcionalne gustine (*Density Functional Theory* - DFT), predviđaju veću stabilnost  ${}^2\text{C}$  kompleksa za 55 kJ/mol u odnosu na  ${}^2\text{E}$  (eng. *edge sharing*) bidentatne komplekse sa zajedničkom ivicom, kao i veću nestabilnost monodentatnih kompleksa ( ${}^1\text{V}$ ) [112]. U skladu sa ovim pokazano je da se uklanjanje površinski vezanog arsena efikasno obavlja korišćenjem jakog konkurentskog anjona, na primer  $\text{OH}^-$ , sposobnog da prekine As-O-Fe vezu [91, 95].

Efikasnost desorpcije izražava se kao procenat količine desorbovanog arsena prema količini adsorbovanog arsena po jedinici mase adsorbenta. Rezultati desorpcione studije dobijeni za najefikasniji sistem NaOH/NaCl (0,5/0,5 mol/dm<sup>3</sup>) prikazani su u tabeli (Tabela 33):

**Tabela 33.** Rezultati adsorpciono/desorpcionih ciklusa za Fe/i Fe-Mn/PEG/MWCNT

Adsorbent/ciklus		1	2	3	4	5
Fe/PEG/MWCNT	Adsorpcija (%)	91.5	91.2	88.8	86.5	85.4
	Desorpcija (%)	91.2	89.3	87.4	85.6	84.9
Fe-Mn/PEG/MWCNT	Adsorpcija (%)	94.3	92.5	91.6	89.2	88.4
	Desorpcija (%)	92.3	89.8	87.7	86.5	85.3

Desorpcioni rastvor: 2% NaOH i 2% NaCl.

Desorpcija je bolja na višim pH vrednostima zbog baznosti/nukleofilnosti medijuma i deprotonacije vezanog As(V). Mala količina As(V) je bila ireverzibilno povezana na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT. Naime, u prvom ciklusu je postignuta efikasnost As(V) desorpcije od 91,2% i 92,3% za Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT, respektivno, da bi postepeno opadala do 84,9% i 85,3% u petom ciklusu. Sakupljeni efluent je baznog karaktera sa visokim sadržajem arsena: 450 mg/dm<sup>3</sup> i 548 mg/dm<sup>3</sup>, što mu daje karakter opasnog otpada, pa je neophodno izvršiti odgovarajući tretman nastalog rastvora u cilju dobijanja bezbednog materijala koji se može odložiti na deponiju ili koji



se može određenim tehnološkim postupkom prevesti u neopasne proizvode. Upravljanje opasnim otpadom je veoma važan problem koji mora biti adekvatno rešen u skladu sa zakonskom regulativom. Efluent nastao posle desorpcije tretiran je gvožđe(III) hloridom (5%) a pH je podešavan hlorovodoničnom kiselinom (5%). Posle 6 h formiran je tamno braon talog koji je filtriran kroz peščani filter pomešan sa dijatomejskom zemljom, u prvom stepenu, i kroz celulozni filter papir u drugom stepenu. S druge strane, potrošeni adsorbent posle pet uzastopnih adsorpcija/desorpcija ciklusa, bio je impregniran sa gvožđe(III) hloridom, sušen i kalciniran 2 h na 400 °C.

Solidifikovani istrošeni adsorbent i talog nastao prilikom tretmana efluenta, testirani su prema proceduri ispitivanja toksičnih karakteristika nakon izluživanja (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP*) da bi procenili mogućnosti bezbednog rukovanja ispitivanim materijalima. Dobijena vrednost koncentracije arsena je bila 5 mg/dm<sup>3</sup>, što je ispod propisanog standarda [113] od strane US EPA, što znači da se predmetni materijal može bezbedno odložiti.

#### **4.1.11 Komparativna analiza adsorpcionih performansi MWCNT/ugljeničnih materijala i drugih adsorbenata**

Poređenje performansi adsorbenata na bazi ugljeničnih materijala modifikovanih na različite načine daju vredne informacije i njihovoj mogućoj primeni, sakupljanju potrebnog znanja za sintezu novih materijala visokih performansi i uspostavljanju odnosa osobine adsorbenta/performanse. Pored ostalih parametara procesa, kapacitet adsorpcije,  $q_{max}$ , i afinitet,  $b$ , su kriterijumi koji moraju biti uzeti u razmatranje prilikom izbora radnih uslova. Razvoj efikasnih adsorpcionih tehnologija, sa zahtevima za umerenu čistoću vode, biće projektovani da rade u blizini tačke zasićenja. To implicira da je adsorpcioni kapacitet odlučujući faktor. U slučajevima kada se zahteva visoka čistoća vode, adsorpcioni afinitet je najvažniji kriterijum. Zbog raznolikosti eksperimentalnih uslova i performansi upotrebljenih materijala, uočavaju se velike razlike u adsorpcionim podacima (**Tabela 34, Tabela 35 i Tabela 36**).

**Tabela 34.** Adsorpcija  $\text{Cd}^{2+}$  na različitim adsorbentima, pregled literature [31, 81]

Adsorbent	$q_{\max}$ (mg/g)	$b$ ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ )	
Ugljenične nanocevi	CNT ( $\text{HNO}_3$ )	2.92	1180000
	Azotom dopovane MWCNT ( $\text{HNO}_3$ )	31	-
	Složene kupe MWCNT ( $\text{HNO}_3$ )	20	-
	CNT na mikro $\text{Al}_2\text{O}_3$ česticama	8.89	14613
	CNT ( $\text{KMnO}_4$ )	11.0	-
	MWCNT ( $\text{HNO}_3$ )	10.86	32598.9
	MWCNT ( $\text{HNO}_3$ )	7.42	-
Ugljenik	Nemodifikovani ugljenik	207.3	-
	Triton X-100-modifikovani ugljenik	232.9	-
	Oksidovanim granulisani aktivni ugalj	5.74	31860
	Komercijalni aktivni ugalj	4.29	11061
Komercijalne smole	Duolite GT-73	105.7	-
	Amberlite IRC-718	258.5	-
	Lewatit TP 207	50	-
	e-MWCNT	21.7	465265
	PEG/MWCNT	77.6	-

Poređenjem vrednosti  $q_{\max}$  vidi se da Amberlite IRC-718 (258,5 mg/g) i Triton X-100-modified carbon (232,9 mg/g) imaju najveći  $q_{\max}$  za uklanjanje kadmijuma (**Tabela 34**). Uzorci e-MWCNT (21,7 mg/g) i PEG/MWCNT (77,6 mg/g) pokazuju neproporcionalno povećanje  $q_{\max}$  prema broju amino funkcionalnih grupa, 0,65.prema 3,25 mmol/g (**Tabela 16**), respektivno.

**Tabela 35.** Adsorpcija  $Pb^{2+}$  na različitim adsorbentima, pregled literature [86]

Adsorbent	$q_{max}$ (mg/g)	$b$ ( dm <sup>3</sup> /mol)		
Oksidovane CNT	2.05	17,800		
Ugljenične nanocevi	CNTs(HNO <sub>3</sub> )/Xylene-Fe	14.8	-	
	CNTs(HNO <sub>3</sub> )/Benzene-Fe	11.2	-	
	CNTs(HNO <sub>3</sub> )/Propylene-Ni	59.8	-	
	CNTs(HNO <sub>3</sub> )/Methane-Ni	82.6	-	
	Oksidovane CNT	17.44	0.59	
	Sirove CNT	1.66	0.16	
	MnO <sub>2</sub> /CNT	82.6	343,450	
	Oksidovane MWCNT	51.81	302,526	
	CNTs (HNO <sub>3</sub> )	30.32	-	
	MWCNTs (HNO <sub>3</sub> )	97.08	312,887	
	MWCNTs	16.9	13,468	
	N <sub>2</sub> tretman na plazmi MWCNTs	19.7	13,468	
	MWCNT-g-PDMA	25.8	161,623	
	MWCNT-g-PAAM	35.7	116,037	
	Ethylenediamine-modifikovane MWCNT	54.48	-	
	Oksidovane MWCNT/SDBS	66.95	14,460	
	Oksidovane MWCNT	17.5	35,225	
	Ugljenik	Funkcionalizovani grafen	406.6	580.19
		Piljevina aktivnog uglja	109.82	5260
		Aktivni ugalj	5.5	-
Aktivni ugalj/zeolit		549.11	24,000	
Palmine ljuske aktivni ugalj		95.2	23,071	
Aktivni ugalj tkanine/CS 1501		17.30	-	
Aktivni ugalj tkanine /RS 1301		17.20	-	
Ugljenik aerogel		22.57	-	
Aktivni ugalj (Sorbo-Norit)		54.10	-	
Aktivni ugalj modifikovan bakterijama		26.40	-	
Aktivni ugalj (Merck)		21.50	-	
Ugalj od ljuski kikirikija		113.97	37,297	
Date pits carbon		30.67	-	
MWCNT		Oksidovane (o-MWCNT)	37.36 ± 1.39	299,810 ± 8124
	Ethylenediamine modifikovane (e-MWCNT)	40.12 ± 1.51	303,805 ± 8765	
	Diethylenetriamine modifikovane (d-MWCNT)	54.27 ± 1.67	353,527 ± 10,997	
	PEG/MWCNT	47.5	-	

Aktivirani ugljenik/zeolit (549,11mg/g) i funkcionalizovani grafen (406,6 mg/g) pokazuju visok  $q_{max}$  za uklanjanje  $Pb^{2+}$ , i nizak adsorpcioni afinitet,  $b$  (24000 vs 580,19 respektivno). Uzorci e-, d- i PEG/MWCNT pokazuju kapacitet za adsorpciju  $Pb^{2+}$  od 40,12, 54,27 i 47,5 mg/g, respektivno, i visok afinitet za uklanjanje  $Pb^{2+}$  (303,805 za e-MWCNT i 353,527 za d-MWCNT) (**Tabela 35**).

**Tabela 36.** Adsorpcioni kapacitet uklanjanja As(V) pomoću ugljeničnih nanocevi i amino funkcionalizovanih adsorbenata [114]

Adsorbent	Kapacitet (mg/g)	Koncentracioni opseg (mg/dm <sup>3</sup> )	Masa adsorbenta (mg)	Metoda merenja koncentracije arsena
Fe-MWCNTs	0.189	0.1	10-100	ICP-MS
MWCNTs/MnO <sub>2</sub>	95%	20	0.2 g/dm <sup>3</sup>	ICP-AES
Gvožđe(III) oksid obložene e-MWCNTs	18.05	0.05-4	1	ICP-MS
CeO <sub>2</sub> nanočestice na CNT	19.7	20	25	Atomska fluorescentna spektrometrija
Amino-functionalizovana mezoporozna silika	352	914	50	ICP-OES
Amino-functionalizovan poly(glycidyl methacrylate)-grafted celuloza	63.6	25-100	100	AAS metodom generisanog plamena hidrida
Amino-modifikovana silika	9.83	0.1	50	ICP-MS
Amino-organska glina	30.73	25	10	ICP-OES
Sirove-MWCNTs	2.59	0.047-10.2	0.5	ICP-MS
o-MWCNTs	3.47	0.047-10.2	0.5	ICP-MS
e-MWCNTs	12.18	0.047-10.2	0.5	ICP-MS
PEG/MWCNT	13	0.1-10	10	

Predstavljena analiza adsorpcionih performansi amino modifikovanih MWCNT pokazuje njihovu primenljivost u proizvodnji umereno i visoko čiste vode, na primer oni su odlični adsorbenti za uklanjanje Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup>, i drugih katjona u širokom opsegu koncentracija. Sposobnost kompleksiranja amino grupe nedvosmisleno je dokazana [87], i opisano da je katjon Cd<sup>2+</sup> snažno vezan za amino grupe, dok je Pb<sup>2+</sup> jon snažno vezan za amino, fenolne, alkoholne i druge grupe. Prisustvo amino grupa prouzrokuje povećanje površine adsorbenta baznosti/nukleofilnosti pa je zato pHPZC e-MWCNT (5,91), d-MWCNT (5,64) i t-MWCNT (5,52) veća od 2,43 koliko iznosi za oksidovane MWCNT (o-MWCNT) [86]. Viša nukleofilnost amino grupa, na pH iznad pHPZC, doprinosi jačoj

interakciji sa katjonima, i adsorpcioni kapacitet zavisi od prisustva amino grupa. Takođe, već spomenuta sposobnost vezivanja primarnih amino grupa sa katjonima kompleksiranjem/heliranjem je nesumnjivo dokazana [86]. U skladu sa predstavljenim povećanje broja amino grupa u PEG/MWCNT je korisna za uklanjanje katjona [81]. Ipak, kapacitet adsorpcije postignut upotrebom PEG/MWCNT od 13 mg/g dobijen pri pH 4,  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , nije primenljiv u realnim sistemima za prečišćavanje vode. Zato je bilo potrebno koristiti PEG/MWCNT modifikovane oksidima gvožđa. Prisustvo brojnih amino grupa u PEG/MWCNT (**Tabela 16**) obezbeđuju visok potencijal za vezivanje Fe(III) jona pa i za nanošenje gvožđe oksida. Kompleksna organska funkcionalnost i bolje kvašenje, zbog polioksietilenskih lanaca, obezbeđuje mogućnost efikasnog nanošenja gvožđe oksida i hibridnog Fe-Mn oksida. Zahvaljujući tome menjaju se površinske osobine od PEG/MWCNT do Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT što doprinosi boljim adsorpcionim osobinama i sposobnosti uklanjanja mnogih zagađujućih materija.

Sintetizovani adsorbenti na bazi modifikovanih MWCNT i e-MWCNT gvožđe oksidom, Fe-MWCNT i Fe/e-MWCNT pokazuju kapacitet 0,189 mg/g i 18,05 mg/g, respektivno, u odnosu na As(V). Cerijum oksid ( $\text{CeO}_2$ ) nanočestice na CNT (19,7 mg/g) (**Tabela 36**) pokazuju umeren adsorpcioni kapacitet. Taloženje gvožđe oksida smanjuje uspešnost e-MWCNT zbog manjeg broja amino grupa (**Tabela 16**). Tako adsorbent e-MWCNT/ $\text{Fe}^{2+}$  (sa 7% gvožđe oksida) i e-MWCNT/ $\text{Fe}^{3+}$  (3%) pokazuje niži kapacitet za uklanjanje arsena: 23,47 i 13,74 mg/g na 25 °C, respektivno [93]. Drugi adsorbenti na neorganskoj bazi: etilen diamin modifikovan silika (352 mg/g), amino-bifunkcionalizovana silika (9,83 mg/g) i amino modifikovana organska glina (30,73 mg/g) i na organskoj bazi: amino funkcionalizovan poli(glicidil metakrilat) graftovan na celulozu (63,6 mg/g) pokazuju visok do umeren  $q_{\text{max}}$  pri visokim  $C_i$ .

Visok kapacitet sintetizovanih adsorbenata je dobijen modifikacijom amino funkcionalizovanih MWCNT gvožđe oksidom. Komplikovani postupak sinteze, na primer dodatni stepeni modifikacije, moraju biti praćeni odgovarajućim povećanjem adsorpcionog kapaciteta. Ovaj cilj je postignut sintezom Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata za uklanjanje As(V). Pored toga, imajući u vidu visoku sposobnost/afinitet PEG/MWCNT za katjone, otvaraju se mogućnosti za zajedničku upotrebu dva adsorbenta za uklanjanje polutanata u multi-komponentnim sistemima.

Generalno, predstavljena studija je imala cilj da se dobiju naučna i praktičan saznanja primenljiva u makroskopskim/realnim sistemima za prečišćavanje vode. To bi mogli biti novi hibridni jeftini adsorbenti, membranski materijali na bazi visoko poroznih fibrilarnih struktura i makroporoznih smola geometrijski definisanih za primenu u realnim sistemima za prečišćavanje voda.

## 4.2 Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera modifikovanih MWCNT

### 4.2.1 Optimizacija pripreme adsorbenata

Optimizacija sinteze A1 i A2/MWCNT, i A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) je vršena da bi se dobili adsorbenti visokih performansi, fizički i hemijski stabilni i koji imaju dobru sposobnost uklanjanja polutanata. Ciljevi optimizacije su definisani u odnosu na kapacitet adsorpcije, ponovnu upotrebu adsorbenta i kinetiku adsorpcije. Optimizacija je izvršena prema metodologiji prikazanoj u poglavlju 2.6.4 izborom optimalnih vrednosti pH = 6 i  $C_i = 5$  ppm polutanata. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli (Tabela 37). Maksimalan adsorpcioni kapacitet imaju A1/MWCNT i A2/MWCNT adsorbenti u odnosu na Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> što je indikacija da veći broj amino grupa doprinosi većem adsorpcionom kapacitetu. Dobijeno je i malo povećanje adsorpcionog kapaciteta za A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) u poređenju sa A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), u odnosu na As(V). Može se reći da veći broj amino grupa u A2/MWCNT doprinosi efektivnijem nanošenju gvožđa, pa tako i većem adsorpcionom kapacitetu As(V) koji je dobijen za A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) (Tabela 37).

Tabela 37. Adsorpcioni kapacitet A1/ i A2/MWCNT u odnosu na sadržaj amino grupa (T=318 K)

Adsorbent	$q_m$ (Langmuir model) (mg/g)			Sadržaj amino grupa (mmol/g)
	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	As(V)	
A1/MWCNT	31.31	45.92	15.6	1.38
A2/MWCNT	44.18	60.12	18.8	1.87
A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)	27.55			
A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)	29.75			

Adsorbenti A1/ i A2/MWCNT dobijeni su modifikacijom hidrofobnih MWCNT najpre oksidacijom pa onda amidacijom pri čemu nastaje razgranata struktura na površini

adsorbenta, na čijim krajevima se nalaze terminalne amino grupe. Ovaj pristup omogućava uvođenje brojnih aminom funkcionalnih grupa primenom sukcesivnih koraka sinteze. Povećanje broja ukupnih osnovnih mesta na A1/ i A2/MWCNT adsorbentima doprinosi povećanju adsorpcionog kapaciteta prema  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , i manje u odnosu na  $\text{As(V)}$ . Značaj amino grupa za kompleksiranje katjona je nedvosmisleno dokazano ([87]). Teorijski, prema stehiometrijskim proračunima odnos karboksilnih [31] i poliamidoamino funkcionalnih grupa bi trebalo da bude 1,74 i 3,48 mmol/g ukupnih osnovnih mesta u A1/ i A2/MWCNT, respektivno. Eksperimentalna vrednost od 1,38 i 1,87 mmol/g (**Tabela 37**) ukazuje da je stepen funkcionalizacije nešto niži zbog značajnih sternih smetnji na površini što prouzrokuje smanjenje efikasnosti u reakcionim koracima modifikacije. Dakle, primenjena metodologija sinteze A1 i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) obezbeđuje postupak za kontrolisanu precipitaciju HFO u obliku goetita sa značajnim brojem adsorpcionih mesta za efikasno uklanjanje  $\text{As(V)}$  [81, 88, 93, 114]. Nije dobijeno značajno povećanje adsorpcionog kapaciteta ovih adsorbentata u poređenju sa A1 i A2/MWCNT. S obzirom na jednostavnu sintezu A1/MWCNT adsorbenta i adsorpcioni kapacitet A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) prema A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), u daljim eksperimentima adsorpcije korišćeni su samo A2/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbenti [115]. Naime, povećanje adsorpcionog kapaciteta za A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) u poređenju sa A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), u odnosu na  $\text{As(V)}$  iznosi samo 8%. Zbog toga je, s obzirom na jednostavniju sintezu A1/MWCNT adsorbenta, u daljim eksperimentima adsorpcije  $\text{As(V)}$  korišćen samo A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbent. Zbog manje potrošnje hemikalija i uštede svih drugih resursa smanjeni su negativni uticaji na životnu sredinu. Time je promovisan princip sveobuhvatnog sagledavanja procesa i multidisciplinarni pristup problemu, gde ponekad, primarni cilj može da pređe u drugi plan. To je u skladu sa održivim razvojem koji predstavlja integralni ekonomski, tehnološki, socijalni i kulturni razvoj. Na ovom primeru je demonstriran jedan od osnovnih principa održivog razvoja: „Integrisanje životne sredine u ostale sektorske politike”;

## 4.2.2 Karakterizacija adsorbenata

### 4.2.2.1 Teksturalne osobine i $pH_{PZC}$

Fizičke osobine ispitivanih adsorbenata predstavljene su u tabeli (**Tabela 38**). Specifična površina, zapremina i prečnik pora određeni su određeni su BET metodom, a vrednost pH tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{PZC}$ ) „drift” metodom.

**Tabela 38.** Fizičke osobine A1/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbenata

Adsorbent	Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	Zapremina pora (cm <sup>3</sup> /g)	Prečnik pora (nm)	$pH_{PZC}$	Sadržaj amino grupa (mmol/g)
A1/MWCNT	98.54	0.554	20.1	5.76	1.38
A2/MWCNT	99.66	0.584	21.0	5.92	1.87
A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)	115.82	0.242	18.8	6.96	-
A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)	119.44	0.292	19.7	7.12	-

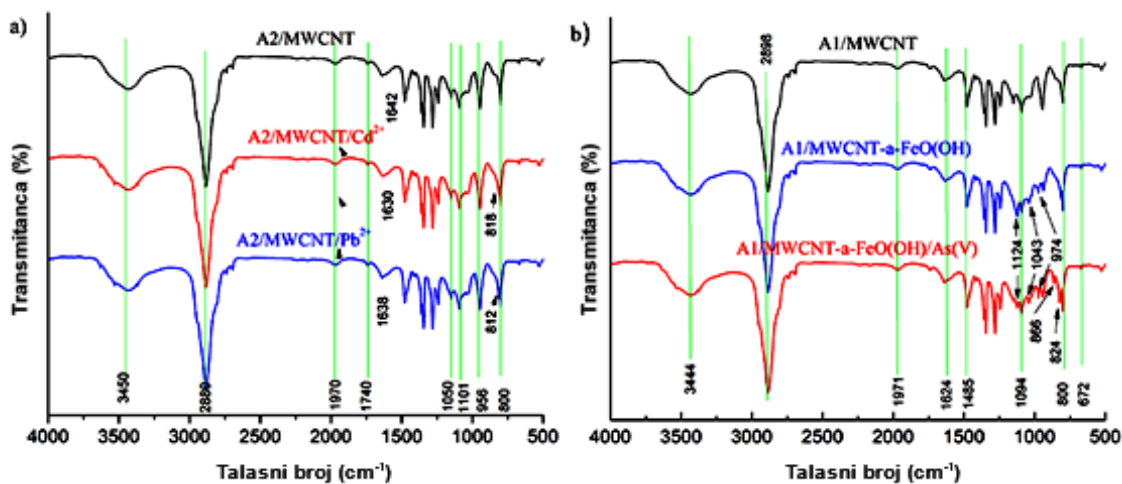
Posledica većeg sadržaja amino grupa (1,87 i 1,38) za A2/MWCNT u odnosu na A1/MWCNT adsorbent, a imajući u vidu afinitet azotovih atoma u NH<sub>2</sub> i NH grupama prema protonima, je veća vrednost  $pH_{PZC}$  (5,92 i 5,76) za A2/MWCNT u odnosu na A1/MWCNT adsorbent. Adsorpcija Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> na A1/ i A2/MWCNT adsorbentima favorizovana je na pH >  $pH_{PZC}$  zbog negativno naelektrisane površine adsorbenta. Sličan fenomen se javlja i kod A1 i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbenata, gde do povećanja negativnog naelektrisanja površine pri pH >  $pH_{PZC}$  (6,96 i 7,12 za A1 i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), respektivno) dolazi zbog deprotonacije hidroksilnih grupa prisutnih na površini adsorbenta [81, 93, 114]. Poboľšanje teksturalnih svojstava A1/ i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), na primer veća specifična površina, znače i veću dostupnost površinski aktivnih mesta za interakciju sa jonima arsena, što doprinosi povećanju sposobnosti adsorbenta za uklanjanje zagađujućih materija.

### 4.2.2.2 FTIR

FTIR je vrlo čest korišćena metoda za identifikaciju funkcionalnih grupa i hemijskih veza u molekulu, jer svaka grupa i/ili veza pokazuje jedinstvenu adsorpcionu energiju. FTIR spektar A2/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) pre i posle adsorpcije prikazani su na slici (**Slika 35**). FTIR spektar A2/MWCNT pre adsorpcije pokazuje visok



intenzivan pik na  $3351\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara vibracijama istezanja amino grupe, i manje intenzivan pik na  $3528\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara vibracijama istezanja OH grupe. Snažan pik na  $2938\text{ cm}^{-1}$  povezan je sa vibracijama istezanja metilen grupa. Traka manjeg intenziteta na  $\approx 1740\text{ cm}^{-1}$ , i traka na  $\approx 1640\text{ cm}^{-1}$ , označava istezanje amidne karbonilne grupe (C=O). Prisustvo novih traka na  $\approx 1580\text{ cm}^{-1}$  i  $\approx 1180\text{ cm}^{-1}$ , odgovaraju N-H i C-N istezanju u ravni, respektivno. Traka na  $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ , je zbog savijanja  $\text{NH}_2$  van ravni.



**Slika 35.** FTIR spektar A2/MWCNT pre i posle adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  (a) i FTIR spektar A1/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) pre i posle adsorpcije As(V) (b), ( $C_i = 5\text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100\text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 6$ ).

FTIR spektar za metalne komplekse (A2/MWCNT/ $\text{Cd}^{2+}$ , A2/MWCNT/ $\text{Pb}^{2+}$  i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)/As(V)), (Slika 35), snimljeni su na uzorcima posle adsorpcije na A2/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), respektivno, upotrebom različitih koncentracija polutanata. Pokazalo se da je došlo do pomeranja adsorpcionih traka ili do povećanja/smanjenja intenziteta određenih pikova koji odgovaraju novonastalim kompleksima adsorbent-metal koji sadrže C=O, CH, NH, CN i C=N grupe (Tabela 39). Manji pomaci se mogu uočiti na nižim talasnim dužinama za C=O, CH, NH, CN i C=N grupe usled vibracija istezanja kao posledica funkcionalizacije nanomaterijala, kao što je prikazano u tabeli (Tabela 39). Poređenje FTIR spektara A2/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) i metalnih kompleksa sa A2/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), pokazuje povećanje dužine veze posle formiranja metalnih kompleksa. Zbog nedostatka elektrona na azotovom atomu, pik vibracije NH grupe pomera se ka višim talasnim dužinama [84, 88, 93].

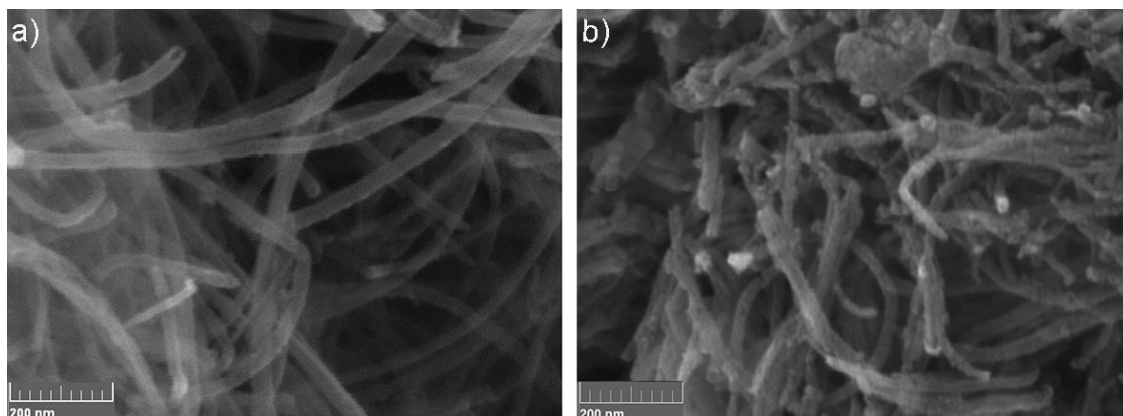
**Tabela 39.** FTIR spektar adsorbenta A2/MWCNT posle tretmana sa  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  i adsorbenta A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) posle tretmana sa As(V) ( $C_i = 5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V=100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 6$ )

Veza	Talasni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ) kompleksa		
	A2/MWCNT/ $\text{Cd}^{2+}$	A2/MWCNT/ $\text{Pb}^{2+}$	A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)/As(V)
N-H	3362	3367	
NH <sub>2</sub>	800, 3400	800, 3400	
C-H	2934	2932	
C=O	1738	1734	
C=N	1640	1647	
C-N	-	1297	
C-O	1045, 1185	1048, 1187	
Fe-OH			1124, 1043, 974
As-O			824
As-O-Fe			866

Sa druge strane pikovi koji poriču od Fe-OH grupe, prisutni na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) površini, pojavljuju se na 1124, 1043 i 974  $\text{cm}^{-1}$  (**Tabela 39**). Ovi pikovi skoro da nestaju u spektrima A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)/As(V) pri koncentracijama As(V) > 3 ppm. Istovremeno se pojavljuju nove trake na 824 i 866  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama istezanja As-O veze [83]. Njihova pojava ukazuje na složeni mehanizam vezivanja As(V) koji predstavlja kombinaciju građenja površinskih kompleksa i taloženja jedinjenja arsena na površini adsorbenta. Dužina veze As-O-Fe se smanjuje u odnosu na nekompleksirane As-O veze. Kraće veze su jače i zato daju više frekvencije u spektru tako da je frekvencija vibracija istezanja na kompleksiranim As-O-Fe vezama pomerena ka nižim vrednostima i nalazi se na 824  $\text{cm}^{-1}$ , dok je frekvencija nekompleksiranih/neprotonovanih As-O-Fe locirana na 866  $\text{cm}^{-1}$  [93]. Veća pokrivenost površine favorizuje nastajanje bidentatnih binuklearnih kompleksa [94, 95, 116], gde su dve od četiri As-O veze na atomu gvožđa, a preostale dve su prisutne kao neprotonovane i/ili protonovane, u zavisnosti od pH vrednosti. (Sekcija 4.1.2.4)

#### 4.2.2.3 Morfološka karakterizacija

Morfologija i struktura A2/MWCNT i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) uzoraka ispitivana je FEG-SEM mikroskopijom, a dobijeni rezultati su prikazani na slici (**Slika 36**). Može se primetiti da je osnovna struktura oba adsorbenta veoma slična, ali i da je površina A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) grublja u odnosu na A2/MWCNT adsorbent, što je posledica modifikacije/taloženja nanodimenzionog depozita  $\alpha$ -FeOOH.



Slika 36. FEG-SEM slike A2/MWCNT (a) i A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) (b)

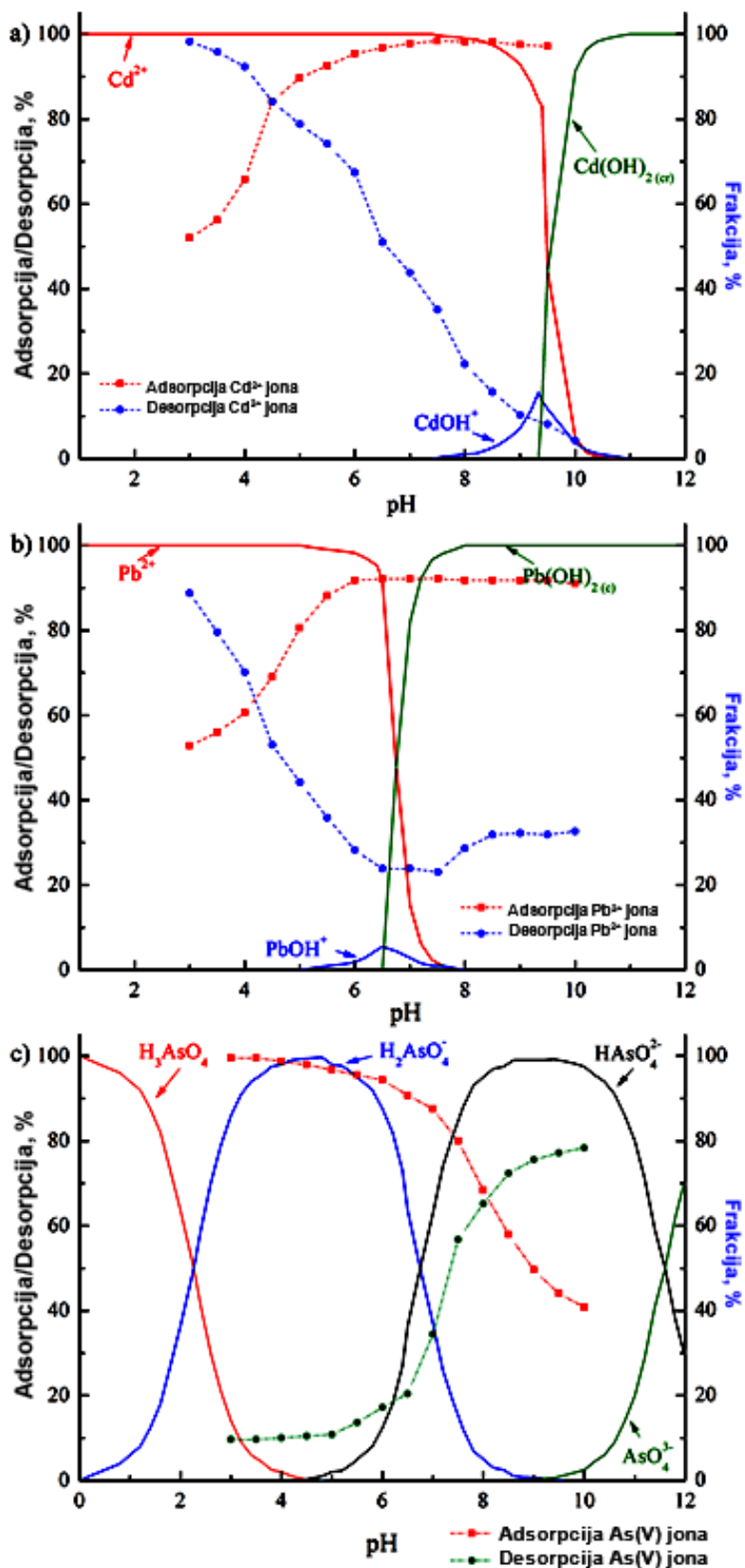
### 4.2.3 Uticaj pH na efikasnost adsorpcije

Efikasnost adsorpcije As(V), Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> jona ispitivana je u opsegu pH između 3 i 10 (Slika 37). pH vrednost rastvora utiče na naelektrisanje površine adsorbenta, stepen jonizacije, sadržaj metalnih vrsta u vodenom rastvoru i površinske osobine adsorbenta. Poznato je da specijacija teških metala u vodi zavisi od pH vrednosti, što znači da pH vrednost određuje u kojim se formama pojavljuju u rastvoru: Cd<sup>2+</sup>, Cd(OH)<sup>+</sup> i Cd(OH)<sub>2(s)</sub>, Pb<sup>2+</sup>, Pb(OH)<sup>+</sup> i Pb(OH)<sub>2(s)</sub>, i arsen u obliku H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> jonskih vrsta.

Pri pH < 9 dominantna vrsta je Cd<sup>2+</sup> koji je prisutan u obliku [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] [31]. Može se videti da je adsorpcija Cd<sup>2+</sup> najbolja pri pH 5-8. Amino grupe na A2/MWCNT imaju pK<sub>a</sub> vrednost veću od 7 [31, 81] i pH<sub>PZC</sub> vrednost adsorbenta je 5,92, što doprinosi adsorpciji Cd<sup>2+</sup> jona. Smanjenje adsorpcionog kapaciteta pri pH > 9 koincidira sa smanjenjem koncentracije Cd<sup>2+</sup> jona i povećanjem koncentracije jonskih vrsta koje imaju manji afinitet za amino grupe. Taloženje Cd(OH)<sub>2</sub> je dominantan proces pri pH > 10. Zbog toga je adsorpcija Cd<sup>2+</sup> jona pri višim pH smanjena jer nataloženi Cd(OH)<sub>2</sub> zauzima adsorpciona mesta na adsorbentu i tako sprečava adsorpciju Cd<sup>2+</sup> jona. Prema tome, uklanjanje Cd<sup>2+</sup> jona pri pH > 9 je kombinacija dva procesa, taloženje Cd(OH)<sub>2</sub> i adsorpcija na adsorbentu. Na bazi ovih rezultata optimalna vrednost pH za uklanjanje Cd<sup>2+</sup> jona je 6.

Slično, adsorpciji  $\text{Cd}^{2+}$  jona, adsorpcija  $\text{Pb}^{2+}$  jona je favorizovana pri pH iznad  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5,92$ , pošto se adsorpcija odvija između negativno naelektrisane površine adsorbenta i pozitivno naelektrisanog  $\text{Pb}^{2+}$  jona. Pri pH vrednostima većim od 6 više nije dominantan slobodan jon  $\text{Pb}^{2+}$ , ali ipak ne dolazi do smanjene adsorpcije, zato što se pojavljuju druge jonske vrste pozitivnog naelektrisanja. Naime, u baznoj sredini u opsegu pH vrednosti 7-10 dominiraju različiti hidrokso-kompleksi ( $\text{Pb}_2(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ ,  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ) od kojih se izdvaja  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  koji dostiže maksimum na  $\text{pH} = 8,5$ . Imajući u vidu navedeno kao optimalna vrednost pH za uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  je odabrana takođe vrednost 6.

Adsorpcija  $\text{As}(\text{V})$  jona na  $\text{Al}/\text{MWCNT}-\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  adsorbentu favorizovana je pri pH nižim od 6,96 koliko iznosi  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Pri  $\text{pH}_i < \text{pH}_{\text{PZC}}$  procenat uklanjanja  $\text{As}(\text{V})$  iznosi 91,0 do 97%. Elektrostatičke interakcije između pozitivno naelektrisane površine adsorbenta i monovalentnog anjona  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ( $\text{pK}_{\text{a1}} = 2,3$ ) su razlog intenzivne adsorpcije. Glavni faktor koji doprinosi nižoj adsorpciji arsena pri  $\text{pH}_i > \text{pH}_{\text{PZC}}$  je jonizacija površinskih hidroksilnih grupa što rezultuje negativnim naelektrisanjem površine adsorbenta. Istovremeno, dominantna jonska vrsta u rastvoru je divalentni  $\text{As}(\text{V})$  anjon, pa odbijanje sa negativno naelektrisanom površinom adsorbenta vodi sniženju adsorpcionog kapaciteta. Promena pH tokom adsorpcije je pokazatelj da se zajedno sa adsorpcijom odigravaju i protonaciono/deprotonacione reakcije površinskih grupa.

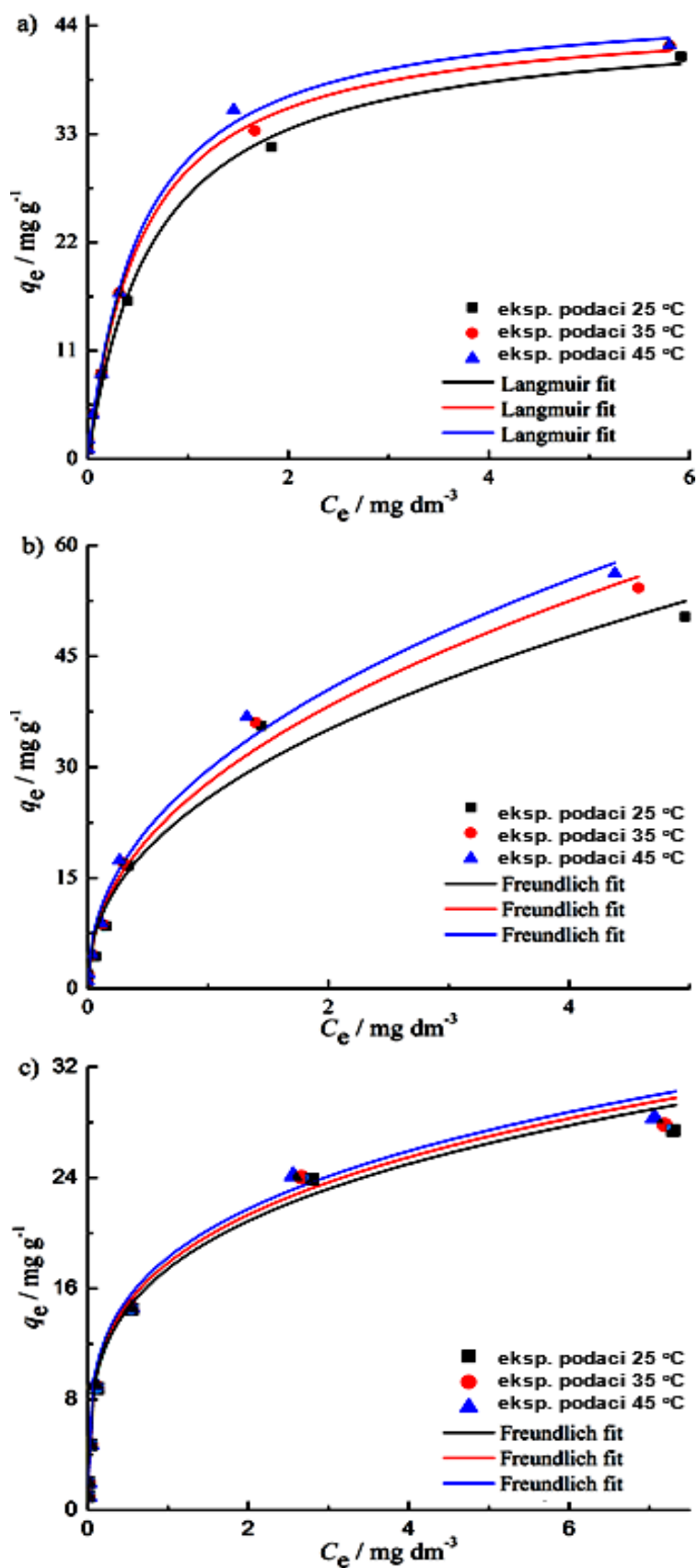


Slika 37. Distribucija jonskih vrsta u zavisnosti od pH vrednosti, adsorpcija i desorpcija Cd<sup>2+</sup> (a), Pb<sup>2+</sup> (b) na A2/MWCNT, i As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) (c), [C<sub>i</sub> = 0,2 mg/dm<sup>3</sup>, m/V = 100 mg/dm<sup>3</sup>, t = 90 min. T = 25 °C].

Važna osobina adsorbenta je sposobnost ponovne upotrebe posle regeneracije. Adsorbent ne bi trebalo da poseduje samo visok kapacitet adsorpcije, već i dobre desorpcione osobine, koje značajno smanjuju ukupnu cenu adsorbenta. Procenat desorpcije  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  jona u rastvoru pri različitim vrednostima pH prikazan je na slici (**Slika 37**). Desorpcija  $\text{Cd}^{2+}$  jona povećava se sa smanjenjem pH vrednosti. Oko 50%  $\text{Cd}^{2+}$  jona je desorbovano pri  $\text{pH}=7$  da bi, pri daljem smanjenju pH do 3, dostigla vrednost od 99%. Slično, desorpcija  $\text{Pb}^{2+}$  jona povećava se sa smanjenjem pH vrednosti. Preko 40%  $\text{Pb}^{2+}$  jona je desorbovano pri  $\text{pH}=5$  da bi dostigla vrednost od 90% pri  $\text{pH} = 3$ . Desorpcija  $\text{As(V)}$  se smanjuje sa smanjenjem pH. Oko 30%  $\text{As(V)}$  je desorbovano pri  $\text{pH} 6,5$ , i dostiže vrednost od 78% pri  $\text{pH} 10$ . Nepotpuna desorpcija pokazuje da je deo arsena ostao permanentno hemijski vezan za adsorbent.

#### 4.2.4 Adsorpcione izoterme

Za opisivanje stanja ravnoteže između rastvora i adsorbenta korišćene su sledeći modeli adsorpcionih izoterma: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkerich i Temkin izoterme. Langmuir izoterma se bazira na više pretpostavki od kojih su najvažnije formiranje monosloja na homogenoj površini adsorbenta na kojoj se nalazi određen broj identičnih aktivnih mesta koja mogu da vežu samo jednu česticu. Sva aktivna mesta su ravnopravna i energetski homogena što znači da je potrebna ista aktivaciona energija za adsorpciju. Freundlich izoterma implicira postojanje heterogene površine sa neravnomernom raspodelom toplote adsorpcije na površini i mogućnošću kreiranja više slojeva adsorbata na površini adsorbenta [117]. Dubinin-Radushkerich izoterma obično služi za istraživanje mehanizma adsorpcije i Gausove raspodele energije na heterogenoj površini [34, 81]. Temkin izoterma podrazumeva da toplota adsorpcije linearno opada sa stepenom pokrivenosti zbog interakcije adsorbenta sa adsorbatom, a adsorpcija je okarakterisana ravnomernom raspodelom energije vezivanja do nekog maksimuma. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  na temperaturama 298, 308 i 318 K prikazani su na slici (**Slika 38**) i tabeli (**Tabela 40**):



Slika 38. Adsorpcione izoterme  $\text{Cd}^{2+}$  (a),  $\text{Pb}^{2+}$  (b) na A2/MWCNT i As(V) jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) (c) na 298, 308 i 318 K, ( $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH}=6$ ).

Na slici (**Slika 38** a) i b)) prikazani su rezultati fitovanja adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  na A2/MWCNT adsorbentu, respektivno, dok su na slici (**Slika 38** c)) prikazani rezultati za adsorpciju  $\text{As(V)}$  na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH). Može se zaključiti da je adsorpcija  $\text{Cd}^{2+}$  jona najbolje opisana Langmuir-ovim modelom jer su vrednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) najveće, a vrednosti normalizovane standardne devijacije  $\Delta q$  (%), najmanje u odnosu na druge modele. S druge strane, analognim razmatranjem se dolazi do zaključka da Freundlich-ov model najbolje opisuje adsorpciju  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  jona na ispitivanim adsorbentima.

Za sva tri jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$ , na ispitivanim adsorbentima, parametri Langmuir-ove izoterme,  $q_{max}$  i  $b$  vrednosti se povećavaju sa povećanjem temperature, tako da se može zaključiti da je adsorpcioni kapacitet za ove jone veći na višim temperaturama. Rezultati pokazuju da sintetizovani adsorbenti mogu biti upotrebljeni za uklanjanje jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  iz industrijskih otpadnih voda i drugih vodenih sistema [115].



**Tabela 40.** Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), i Pb<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> na A2/MWCNT adsorbentima

Izoterma	T, K	Cd <sup>2+</sup>			Pb <sup>2+</sup>			As(V)		
		298	308	318	298	308	318	298	308	318
Langmuir										
q <sub>m</sub> / mg/g		42.75	43.91	44.18	54.72	58.43	60.12	27.21	27.47	27.55
K <sub>L</sub> / dm <sup>3</sup> /mg		2.649	2.958	3.069	1.88	2.03	2.26	4.291	4.641	4.918
Δq / %		3.32	2.66	3.11	3.98	4.09	3.87	2.98	2.79	3.06
R <sup>2</sup>		0.987	0.990	0.991	0.97	0.963	0.965	0.991	0.989	0.990
Freundlich										
K <sub>F</sub> / mg/g (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>		21.299	22.724	23.207	23.502	25.760	27.549	15.817	16.198	16.520
1/n		0.455	0.457	0.457	0.454	0.457	0.456	0.343	0.344	0.342
Δq / %		4.13	4.21	4.12	3.56	3.98	3.45	2.12	2.57	3.01
R <sup>2</sup>		0.976	0.973	0.977	0.970	0.979	0.981	0.993	0.991	0.993
Dubinin- Radushkevich										
q <sub>m</sub> / mg/g		20.440	21.160	21.800	18.718	20.006	20.883	15.93	16.23	16.56
B		8.61	8.58	8.57	9.312	9.245	9.202	8.46	8.44	8.44
E / KJ/mol		7.619	7.634	7.633	7.327	7.354	7.371	7.689	7.698	7.707
Δq / %		13.33	14.21	13.7	17.23	17.11	16.56	9.13	9.21	9.23
R <sup>2</sup>		0.845	0.860	0.847	0.749	0.766	0.775	0.901	0.901	0.907
Temkin										
B / mg/g		4.70	4.86	4.90	5.118	5.400	5.539	2.67	2.72	2.71
B		526.97	527.43	540.22	484.37	474.43	477.54	928.8	943.1	974.6
Δq / %		16.01	16.88	18.00	21.05	20.32	19.96	10.12	11.89	10.05
R <sup>2</sup>		0.845	0.843	0.824	0.731	0.733	0.738	0.902	0.903	0.909

Bezdimenzioni separacioni faktor ili parametar ravnoteže  $K_R$  je važna karakteristika Langmuir-ove izoterme koji ukazuje na oblik izoterme, da li je proces adsorpcije favorizovan. Izračunava se pomoću formule (76). Kada je  $K_R > 1$  adsorpcija nije favorizovan proces – slaba adsorpcija,  $K_R = 1$  izoterma je linearna,  $K_R < 1$  adsorpcija je favorizovan proces – jaka adsorpcija i za  $K_R = 0$  adsorpcija je nepovratna. Dobijene vrednosti za  $K_R$  u opsegu 0,0199 – 0,699 za Cd<sup>2+</sup>, 0,042 – 0,84 za Pb<sup>2+</sup> i 0,011 - 0,55 za As(V) pokazuju da je adsorpcija favorizovan proces.

#### 4.2.5 Termodinamika adsorpcionog procesa

Rezultati eksperimenata adsorpcije na različitim temperaturama iskorišćeni su za izračunavanje Gibsove slobodne energije, entalpije i entropije upotrebom Van't Hoff-ove termodinamičke jednačine (77) i (78). Parametar  $b$  Langmuir-ove izoterme je korišćen za

izračunavanje termodinamičkih parametara  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$  dobijeni su iz nagiba i odsečka prave  $\ln b - T^{-1}$ , uz pretpostavku da se kinetika adsorpcija odvija u stacionarnim uslovima. Kvalitet fitovanih podataka je potvrđen visokim vrednostima koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) i niskim vrednostima standardnih grešaka. Izračunati termodinamički parametri mogu da potvrde neke informacije o mehanizmima adsorpcije na sintetizovanim adsorbentima.

**Tabela 41.** Izračunate Gibsova slobodna energija, entalpija i entropija za adsorpciju jona As(V), Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup>

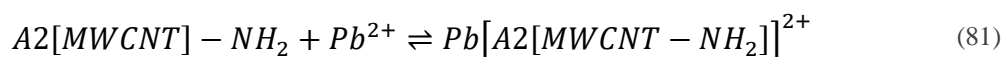
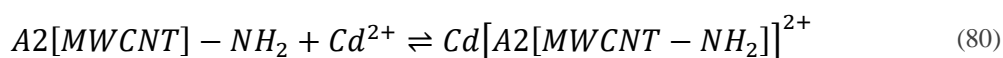
Adsorbent	Metal	$\Delta G^0$ , kJ/mol			$\Delta H^0$ , kJ/mol	$\Delta S^0$ , J/mol K
		298 K	308 K	318 K		
A2/MWCNT	Cd <sup>2+</sup>	-41.20	-42.86	-44.35	5.83	157.82
A2/MWCNT	Pb <sup>2+</sup>	-54.31	-56.39	-58.57	9.23	213.05
A1/MWCNT- $\alpha$ - FeO(OH)	As(V)	-41.39	-42.98	-44.53	5.38	156.9

Negativne  $\Delta G^0$  vrednosti pokazuju da je adsorpcija As(V), Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> jona spontan proces. Takođe,  $\Delta G^0$  opada sa povećanjem temperature što znači da povećanje temperature pogoduje adsorpciji, tj. da je adsorpcioni kapacitet veći na višim temperaturama. Najniža vrednost  $\Delta G^0$  dobijena je za adsorpciju Cd<sup>2+</sup> na adsorbentu A2/MWCNT na 318 K kao posledica njegove veće mobilnosti. Bez obzira na koordinaciju rastvarača, na višim temperaturama, solvativovan Cd<sup>2+</sup> jon se lako desolvativuje, i difuzija kroz granični sloj i u unutar pora su brži procesi. Generalno, promena slobodne energije u slučaju fizisorpcije je između 0 i -20 kJ/mol, fizisorpcija zajedno sa hemisorpcijom od -20 do -80 kJ/mol i za hemisorpciju je od -80 do -400 kJ/mol [31]. Dobijene vrednosti pokazuju da je interakcija između adsorbenta i Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i As(V) jona rezultat doprinosa fizisorpcije i hemisorpcije.

Pozitivne  $\Delta H^0$  vrednosti pokazuju da je adsorpcija Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i As(V) jona endoterman proces. Moguće objašnjenje endotermne prirode je da solvativovan jon u vodi, na primer [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, treba energiju da bi prešao u desolvativovan oblik, i tako postao dostupan za interakciju sa površinom adsorbenta. Uklanjanje molekula iz jona [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> je endoterman proces, i na bazi ukupne vrednosti entalpije adsorpcionog procesa, može se zaključiti da proces desolvatacije značajno prevazilazi promenu entalpije same adsorpcije. Opšte je prihvaćeno da fizička adsorpcija ima promenu

entalpije između 2 i 21 kJ/mol, dok je promena entalpije za hemisorpciju u opsegu 80-200 kJ/mol [30, 31]. Sa ove tačke gledišta adsorpcija  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  jona je generalno fizisorpcija. Pozitivna vrednost promene entropije  $\Delta S^0$  pokazuje da dolazi do povećanja nereda na granici čvrsto-tečno, što dokazuje da se dešavaju strukturne promene na adsorbentu, da dolazi do adsorpcije. Vezivanje adsorbata prouzrokuje redukciju stepena slobode sistema. U nekim procesima, kao što je jonska izmena, joni sa površine se otpuštaju u rastvor i tako povećava ukupna entropija sistema [31]. Maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorbenta povećava se u temperaturnom opsegu 298 do 318 K, što sugeriše kompleksan mehanizam adsorpcije, i promene u doprinosu adsorpcionih mehanizama u toku uspostavljanja ravnoteže, kao što su koegzistiranje fizisorpcije (razmena jona, elektrostatičke interakcije) i hemisorpcije (stvaranje kompleksa na površini) [115].

Na površini adsorbenta A2/MWCNT postoji veliki broj slobodnih amino grupa (**Tabela 38**) tako da je moguća interakcija između  $\text{Cd}^{2+}$  i/ili  $\text{Pb}^{2+}$  jona i neprotonovanih amino grupa pri  $\text{pH} > 6$ :



Dakle, amino grupe na adsorbentu mogu biti inkorporirane u helatne interakcije tokom procesa adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  [31] i  $\text{Pb}^{2+}$  [118] jona.

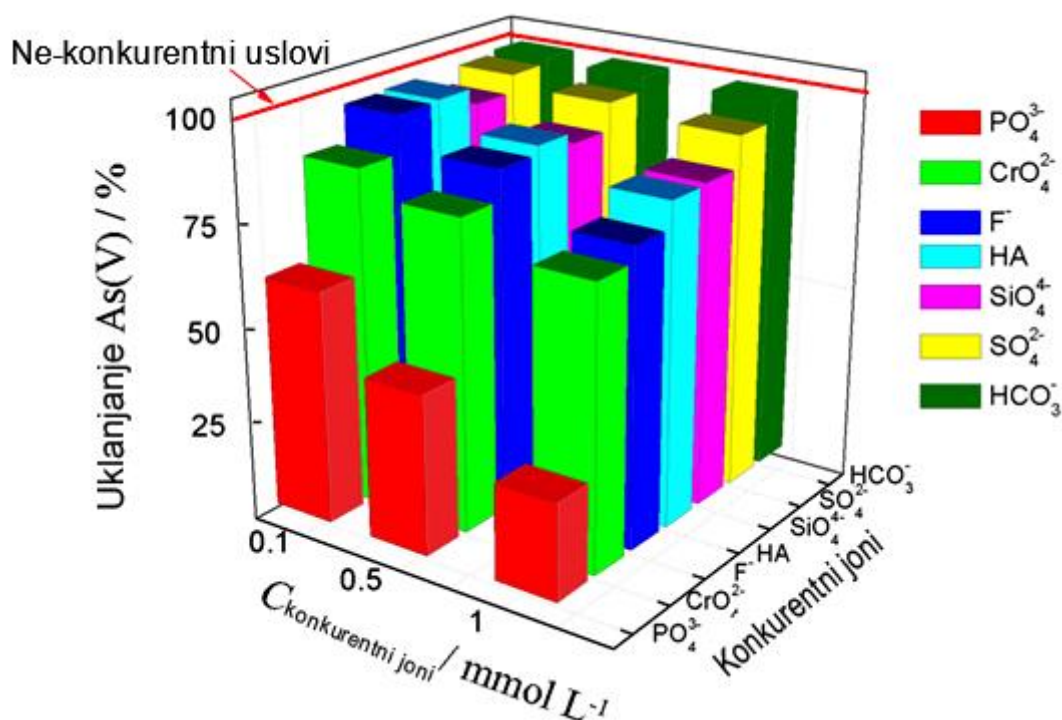
Divalentni katjoni mogu formirati komplekse sa amino grupama, pri  $\text{pH}$  iznad  $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_a$  3-6) kada je ova interakcija favorizovana jer se amino grupa nalazi u jonizovanom obliku i može lako da reaguje sa divalentnim katjonima. Reakcije modifikacije i predloženi mehanizmi prikazani na šemi (**Slika 17**) i jednačinama (80) i (81). Sposobnost adsorpcije površinskih grupa na A2/MWCNT adsorbentu i potencijalne interakcije sa divalentnim katjonima primarno zavisi od  $\text{pH}$  rastvora [88].

Taloženjem nanočestica gvožđe-oksihidroksida u formi goetita na A2/MWCNT adsorbentu doprinosi unapređenju adsorpcione efikasnosti adsorbenta prema  $\text{As(V)}$  anjonu. Poznato je iz ranijih studija da gvožđa u obliku goetita ima dobre sorpcione karakteristike prema arsenu [84, 93, 110]. Za A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) pri  $\text{pH} < 6,96$  koliko iznosi vrednost  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , pozitivno naelektrisana površina adsorbenta privlači

negativno naelektrisane arsenatne jone, dok pri  $pH > pH_{PZC}$  elektrostatička odbijanja između jona arsenata i negativno naelektrisane površine adsorbenta, prouzrokuje smanjenje količine adsorbovanog arsena. Na nižim pH vrednostima površinsko naelektrisanje je neutralisano privlačenjem  $H_3O^+$  jona, što u ovom slučaju pospešuje adsorpciju. U opsegu pH 3-5, gde je dobijen najviši stepen adsorpcije As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), u vodenom rastvoru su dominantni  $H_2AsO_4^-$  joni (Slika 37 c). Adsorpciona slobodna energija  $H_2AsO_4^-$  jona verovatno je niža nego za  $HAsO_4^{2-}$  i  $AsO_4^{3-}$  jona, što bi moglo biti objašnjenje zašto je adsorpcija  $H_2AsO_4^-$  jona favorizovana [88, 93, 110, 117, 119].

#### 4.2.6 Kompetitivna adsorpcija As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)

Adsorpciona studija u nekompetitivnim uslovima ima ograničene domete i neprimenljiva je za razmatranje afiniteta/selektivnosti adsorpcionih mesta na površini u odnosu na jone koji su uobičajeno prisutni u vodi. Zato je naročiti važno ispitati efekte konkurentnih anjona, kao što su bikarbonatu, sulfati, fosfati, silikati, hromati, fluoridi i odabrane prirodne organske materije (NOM), na efikasnost adsorpcije arsena. Generalno, ovi anjoni ko-egzistiraju u prirodnim i podzemnim vodama. U ovoj studiji, huminska kiselina (HA) je odabrana kao predstavnik NOM zbog rasprostranjenosti huminskih supstanci u vodama i otpadnim vodama. Kao što je prikazano na slici (Slika 39), prisustvo ovih kompetitivnih anjona i HA pokazalo je određene smetnje za adsorpciju arsena, slično kao u ranijim istraživanjima [118]:

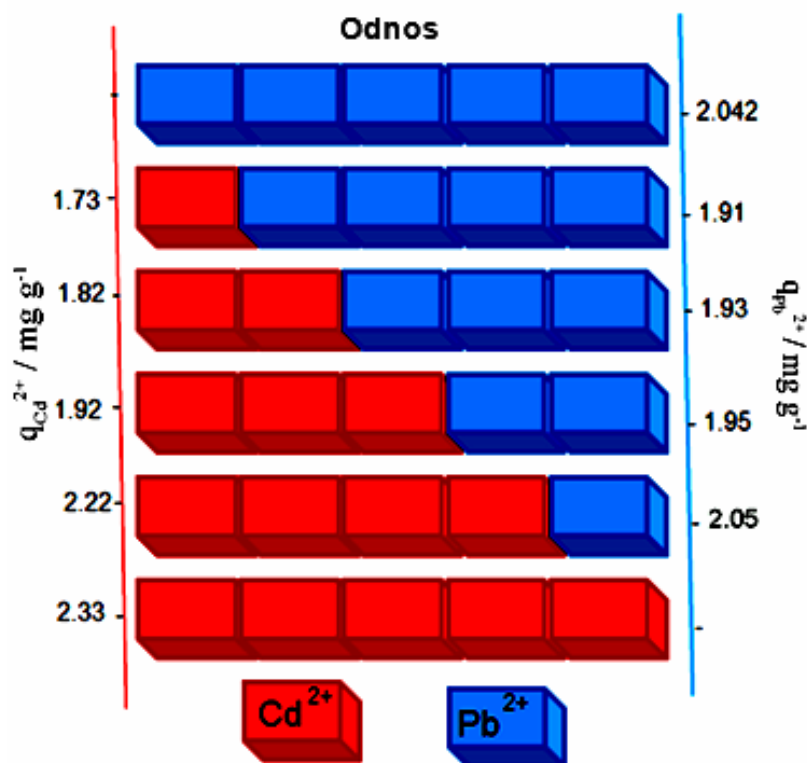


**Slika 39.** Efekat ko-egzistirajućih anjona i HA na adsorpciju As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) ( $C_{[\text{As(V)]}} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $\text{pH } 6$ )

Rezultati kompetitivne kinetičke studije pokazuju da najveći uticaj na adsorpciju As(V) imaju joni fosfata, hromata i fluorida. Slične hemijske osobine arsenata u odnosu na fosfate i hromate su razlog kompetitivne adsorpcije za ista adsorpciona mesta, što doprinosi značajnom smanjenju efikasnosti uklanjanja arsena [115].

#### 4.2.7 Kompetitivna adsorpcija $\text{Cd}^{2+}$ i $\text{Pb}^{2+}$ jona na A2/MWCNT

U cilju ispitivanja efekata konkurentnih metalnih jona na adsorpcione karakteristike ispitivanih materijala, urađeni su šaržni eksperimenti adsorpcije upotrebom binarnih metalnih rastvora  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ . Binarni metalni rastvori  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  postavljeni su u odnos prikazan na slici (**Slika 40**), sa odgovarajućim početnim koncentracijama  $\text{Cd}^{2+}$   $0,2 \text{ mg/dm}^3$  i  $\text{Pb}^{2+}$   $0,5 \text{ mg/dm}^3$ . Kompetitivne i komparacione adsorpcione studije sprovedene su u prisustvu oba katjona i rezultati prikazani na slici (**Slika 40**):



**Slika 40.** Promene adsorpcionog kapaciteta u zavisnosti od odnosa Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> u binarnom metalnom rastvoru ( $C_{i[Cd^{2+}]}$  = 0,2 mg/dm<sup>3</sup>,  $C_{i[Pb^{2+}]}$  = 0,5 mg/dm<sup>3</sup>,  $t$  = 60 min,  $T$  = 298 K i pH 6).

Slični rezultati kompetitivne adsorpcije Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> su dobijeni u drugim istraživanjima [118, 120-123]. Kapacitet adsorpcije olova je malo poboljššan, dok je kapacitet adsorpcije kadmijuma neznatno smanjen u poređenju sa adsorpcionim kapacitetima pojedinačnih rastvora [115].

Generalno, smeša adsorbata može pokazati tri različite vrste ponašanja: a) Sinergiju, kada dolazi do poboljšanja u odnosu na pojedinačne komponente u smeši, b) Antagonizam, kada je efekat u smeši manji i c) Bez inerakcije, mešanje nema efekta na adsorpciju svakog adsorbenta u smeši [123].

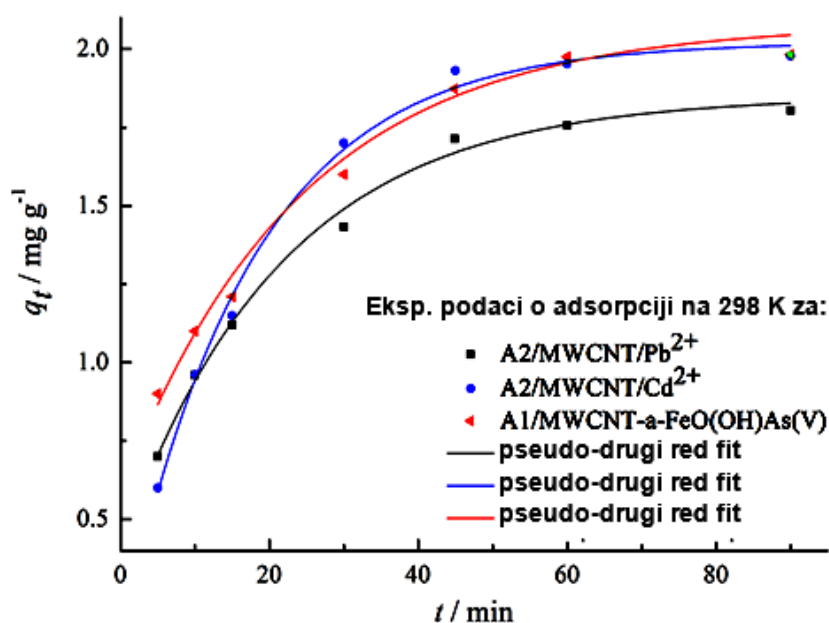
#### 4.2.8 Kinetika adsorpcije

Uklanjanje Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i As(V) jona iz vodenih rastvora, kao funkcija vremena kontakta prikazana je na slici (Slika 41). adsorpcija na sva tri adsorbenta pokazuje rapidno povećanje sa vremenom kontakta, i posle 90 minuta postignuta je adsorpciona ravnoteža. Postoji veliki broj kinetičkih adsorpcionih modela koji se koriste za modelovanje kinetičkih podataka: pseudo-prvi, pseudo-drugi red, Elovich i unutarčestični

Weber-Morris's model [124, 125]. Na osnovu sprovedene statističke analize, utvrđeno je da eksperimentalno dobijene podatke najbolje opisuje jednačina pseudo-drugog reda:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K'q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (82)$$

gde su  $q_e$  kapacitet adsorpcije u ravnoteži,  $q_t$  količine adsorbovanog metalnog jona (mg/g) kapacitet adsorpcije u trenutku  $t$ , i  $K'$  (g/mg min) konstanta adsorpcije pseudo drugog reda.



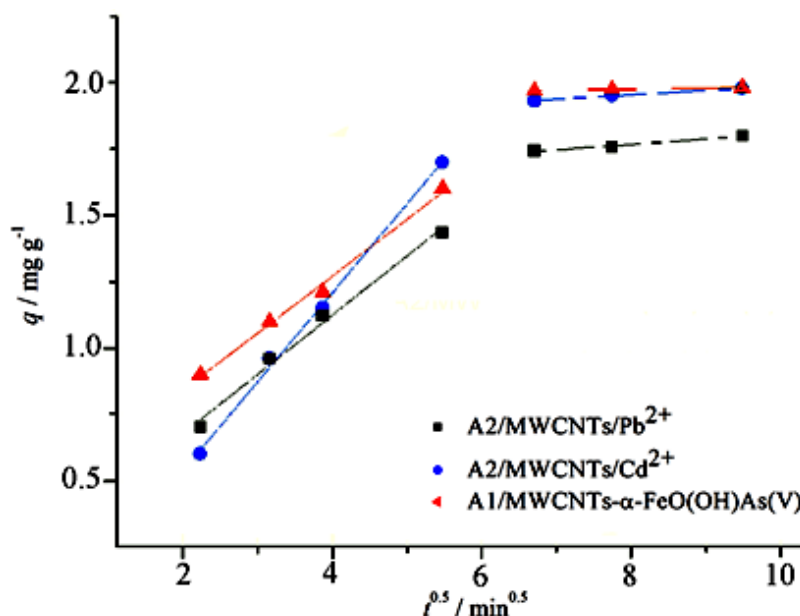
**Slika 41.** Vremenska zavisnost adsorpcije Pb<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> jona na A2/MWCNT, i As(V) jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) ( $C_{i[Pb^{2+}]}$  = 0,5 mg/dm<sup>3</sup>,  $C_{i[Cd^{2+}]}$  = 0,2 mg/dm<sup>3</sup>,  $C_{i[As(V)]}$  = 0,2 mg/L,  $m/V$  = 100 mg/dm<sup>3</sup>,  $T$  = 298 °K, pH=6).

Vrednosti  $q_e$ ,  $K'$ ,  $r$  i  $\Delta q$  su date u tabeli (**Tabela 42**). Razmatrajući dobijene vrednosti vidi se da je najveći  $q_e$ , kapacitet adsorpcije u ravnoteži postiže u slučaju adsorpcije Cd<sup>2+</sup> na A2/MWCNT. Sporije dostizanje ravnoteže u slučaju As(V) i Pb<sup>2+</sup> jona pokazuju da ta dva procesa imaju veću energetsku barijeru [81, 84], zbog hemisorpcije i/ili formiranja površinskih kompleksa. Potvrda kinetike pseudo-drugog reda, koja je uobičajena za uklanjanje jona metala, znači da koncentracija adsorbata Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> na A2/MWCNT, i As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbentu, kao i koncentracija adsorpcionih mesta na površini adsorbenata, su involvirane u stepene koji određuju brzinu procesa adsorpcije [31, 81, 86].

**Tabela 42.** Parametri kinetičkog modela pseudo-drugog reda adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  jona na A2/MWCNT, i As(V) jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) ( $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 0,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ , pH 6)

	$q_e$ (mg/g)	$K'$ (g/mg min)	$\Delta q$ (%)	r
$\text{Cd}^{2+}$	$2.338 \pm 0.21$	$0.0329 \pm 0.0007$	2.07	0.993
$\text{Pb}^{2+}$	$2.042 \pm 0.18$	$0.0452 \pm 0.0012$	2.78	0.996
As(V)	$2.234 \pm 0.04$	$0.0446 \pm 0.0010$	2.21	0.993

Za određivanje stepena koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije korišćen je Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije. Dobijeni rezultati su prikazani na slici (Slika 42) i u tabeli (Tabela 43).



**Slika 42.** Grafik modela unutar-čestične difuzije na  $298 \text{ K}$  ( $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 0,5 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]} = 0,2 \text{ mg/dm}^3$ ,  $m/V = 100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ , pH=6)

Razmatrajući Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije vidi se da postoje dva linearna dela zavisnosti  $q_t - t^{1/2}$ , što znači da se proces adsorpcije može opisati sa dva uzastopna linearna koraka: prvi sa veoma brzom kinetikom, za kojim sledi vrlo spor, drugi korak, postepenog dostizanja ravnoteže (Slika 42).

Prvi linearni deo opisuje spoljašnji transport mase iz rastvora do najdostupnijih adsorpcionih mesta na spoljašnjoj površini. Brzina ovog koraka u velikoj meri zavisi od specifične površine adsorpcionog materijala. Na osnovu vrednosti konstante brzine (Tabela 43) vidi se da je najbrža adsorpcija  $\text{Cd}^{2+}$  jona na A2/MWCNT. Takođe, pošto



nijedan pravolinijski deo ne prolazi kroz koordinatni početak, znači da unutar-čestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše brzinu procesa, već određeni uticaj ima i difuzija kroz granični sloj – film. Ipak, zbog velikog koncentracionog gradijenta u prvoj fazi, proces se odvija relativno brzo. Joni difunduju kroz rastvor u razgranati sistem pora koji se prostire u unutrašnjost adsorbenta. Tako se približavaju svim aktivnim dostupnim adsorpcionim mestima [95, 104]. Unutar-čestična i difuzija kroz granični sloj usporavaju transport adsorbata, što je posebno izraženo u drugoj fazi procesa, a može se videti iz drugog linearnog dela zavisnosti  $q_t - t^{1/2}$  (Slika 42). Brzina druge-završne faze umnogome zavisi od poroznosti adsorbenta, geometrije pora i gustine mreže, i odvija se malom brzinom sve dok se ne zasite sva dostupna adsorpciona mesta na površini.

**Tabela 43.** Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije za adsorpciju  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  jona na A2/MWCNT, i As(V) jona na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)

Stepen	Konstante	A2/MWCNT/ $Cd^{2+}$	A2/MWCNT/ $Pb^{2+}$	A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH)/As(V)
Stepen 1 (Unutar-čestična difuzija)	$k_{p1}$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	0.3349	0.2231	0.2145
	$C$ (mg/g)	-0.1325	0.2305	0.4115
	$R^2$	0.996	0.986	0.995
Stepen 2 (Ravnoteža)	$k_{p2}$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	0.0167	0.0206	0.0043
	$C$ (mg/g)	1.8203	1.9414	1.9414
	$R^2$	0.993	0.992	0.995

Aktivaciona energija je izračunata upotrebom Arenijusove jednačine (79). Vrednost energije aktivacije može pomoći razumevanju mehanizma adsorpcije jona metala na adsorbentu. Izračunate vrednosti aktivacione energije su: 8,846 kJ/mol za  $Cd^{2+}$ , = 9,25 kJ/mol za  $Pb^{2+}$  i 7,98 kJ/mol za As(V). Bliska vrednost aktivacione energije je indikacija da se adsorpcija dva katjona, na primer  $Cd^{2+}$  i  $Pb^{2+}$ , odvija po sličnom mehanizmu, formiranjem sličnih aktiviranih kompleksa zavisno od van der Waals radijusa posmatranog katjona. Fizička adsorpcija generalno ima aktivacionu energiju ispod 40 kJ/mol [31, 84], dok hemisorpcija zahteva više energije i ima aktivacionu energiju iznad 40 kJ/mol [31, 84]. Prema tome, može se zaključiti da se ovde radi o fizisorpciji, uz formiranje uglavnom ne-kovalentnih veza. U praksi se može očekivati da se pojavljuje i fizisorpcija i hemisorpcija, koje su u funkciji adsorpcionog procesa. Na primer, sloj molekula može biti fizički adsorbovan na postojeći hemisorbovan sloj pri čemu se formira višeslojna struktura adsorbovanog polutanta [31, 84].

## 5 ZAKLJUČAK

Ciljevi doktorske teze su se odnosili na sintezu materijala na bazi ugljeničnih nanocevi koji bi uz modifikaciju posedovali izuzetna adsorpciona i desorpciona svojstva primenljiva u realnim sistemima. Novi materijali na bazi CNT modifikovani 6 amino-PEG-om i taloženjem različitih formi gvožđa i mangana za uklanjanje jona arsenita i arsenata kao i CNT modifikovanih kontrolisanim uvođenjem amino grupa za uklanjanje jona kadmijuma i olova i naknadnim taloženjem različitih formi gvožđa za uklanjanje arsenata i arsenita, se mogu uspešno koristiti jer imaju dobar afinitet prema ispitivanim jonima. Pokazalo se da uvođenje velikog broja reaktivnih amino grupa višestruko povećava moć adsorpcije CNT prema katjonima polutanata koji se mogu naći u vodi a dodatnim taloženjem različitih formi gvožđa na adsorbentu dobijamo izuzetan adsorbent za uklanjanje jona arsena. Na primeru adsorpcije As(V) na adsorbent dobijen modifikacijom CNT pomoću PEG-6-amino dendrimera i naknadnim taloženjem nanočestica gvožđe oksida pokazano je da je moguće vršiti optimizaciju procesa sinteze adsorbenta i adsorpcije sa ciljem smanjivanja broja potrebnih eksperimenata i optimizacije procesa adsorpcije putem metode odzivnih površina.

Tokom izrade ove doktorske disertacije sintetisano je šest adsorbenata različitim modifikacijama višeslojnih ugljeničnih nanocevi koji su korišćeni za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vode. Na bazi oksidacije MWCNT i funkcionalizacije sa  $\text{SOCl}_2$  izvršena je modifikacija sa PEG-6-amino dendrimerom sintetisan je PEG/MWCNT adsorbent. Kontrolisanim taloženjem  $\alpha\text{-FeOOH}$  i binarnog hibridnog  $\alpha\text{-FeOOH}/\alpha\text{-MnO}_2$  oksida na PEG/MWCNT dobijeni su Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenti koji su korišćeni za uklanjanje As(V) iz vodenih rastvora. Drugim postupkom modifikacije vršena je modifikacija MWCNT sa poliamidoamino dendrimerima u višestepenom procesu i dobijeni su A1- i A2/MWCNT adsorbenti koji su korišćeni za uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  katjona. Nanošenjem nano depozita  $\alpha\text{-FeOOH}$  i tako je dobijena sledeća generacija adsorbenata A1/- i A2/MWCNT- $\alpha\text{-FeO(OH)}$  koji su korišćeni za uklanjanje As(V).

Svi dobijeni adsorbenti okarakterisani su primenom različitih tehnika i metoda: FTIR, XRD, SEM, BET, TGA, ICP-MS, analiza Zeta potencijala i druge.

Ispitivan je uticaj pH vrednosti rastvora, vremena kontakta, početnih koncentracija i temperature u šaržnom sistemu. Vršeno je modelovanje adsorpcionih podataka različitim adsorpcionim i kinetičkim modelima. Određeni su i termodinamički parametri.

Maksimalni adsorpcioni kapaciteti ispitivanih adsorbenata su:

- 49.39 mg/g za As(V) na Fe/PEG/MWCNT i 59.78 mg/g na Fe-Mn/PEG/MWCNT;
- 18,8 mg/g za As(V), 60,1 za Pb<sup>2+</sup> i 44,2 mg/g za Cd<sup>2+</sup> na A2/MWCNT;
- 27,55 i 29,75 mg/g za As(V) uklanjanje na A1/- i A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), respektivno;

Analizom adsorpcionih kapaciteta može se zaključiti:

- veća vrednost adsorpcionog kapaciteta Fe-Mn/PEG/MWCNT u odnosu na Fe/PEG/MWCNT se pripisuje povoljnijim teksturalnim osobinama ovog materijala kao posledica nanošenja hibridnog Fe-Mn oksida;
- procenat As(V) adsorpcije na Fe/- i Fe/Mn/PEG/MWCNT je skoro nezavisan od pH u opsegu 3-5 sa preko 95% uklanjanja;
- rezultati adsorpciono/desorpcionih ciklusa As(V) za Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbente dobijeni za najefikasniji sistem NaOH/NaCl pokazuju da mala količina As(V) ostaje ireverzibilno povezana na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT. Naime, u prvom ciklusu je postignuta efikasnost As(V) desorpcije od 91,2% i 92,3% za Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT, respektivno, da bi postepeno opadala do 84,9% i 85,3% u petom ciklusu;
- A2/MWCNT je pokazao veći adsorpcioni kapacitet od A1/MWCNT za sva tri metala što znači da veći broj amino grupa pospešuje adsorpciju, kako katjona, tako i anjona;
- oba adsorbenta A1/- i A2/MWCNT su pokazala mnogo veći kapacitet za katjone Pb<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> nego za anjon As(V) čime je potvrđen značaj amino grupa za kompleksiranje katjona;
- malo povećanje adsorpcionog kapaciteta za A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) u poređenju sa A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH), u odnosu na As(V) znači da veći broj amino grupa u A2/MWCNT doprinosi efektivnijem nanošenju gvožđa, pa tako

i većem adsorpcionom kapacitetu As(V) koji je dobijen za A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH);

- zbog manje potrošnje hemikalija i uštede svih drugih resursa, a u cilju smanjenja negativnih uticaja na životnu sredinu, u daljim eksperimentima adsorpcije As(V) korišćen je samo A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbent, bez obzira što adsorbent A2/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) ima veći adsorpcioni kapacitet za 8%. Na ovom primeru je demonstriran jedan od osnovnih principa održivog razvoja: „Integrisanje životne sredine u ostale sektorske politike”;

Ostali rezultati:

- kinetiku procesa adsorpcije As(V) na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbentima najbolje opisuje model pseudo drugog reda i Weber-Morisov model koji predviđa da je unutar-čestična difuzija korak koji kontroliše ukupnu brzinu procesa;
- termodinamički parametri su pokazali da je adsorpcija As(V) na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbentima spontan i endoterman proces;
- kompetitivna kinetička studija u prisustvu ometajućih jona pokazala je mali uticaj na kapacitet i kinetiku uklanjanja arsena pomoću Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata;
- dvostepeni proces uklanjanja u šaržnoj studiji je uspešno izvršen upotrebom PEG/MWCNT za uklanjanje katjona  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  u prvom stepenu i Fe/- ili Fe-Mn/PEG/MWCNT za uklanjanje As(V) u drugom stepenu;
- rezultati studije uticaja kompetitivnih jona pokazali su visok efekat fosfata na smanjenje adsorpcije As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbentu;
- studija kompetitivne adsorpcije  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  jona na A2/MWCNT adsorbentu je pokazala da je kapacitet adsorpcije olova malo poboljšán, dok je kapacitet adsorpcije kadmijuma neznatno smanjen u poređenju sa adsorpcionim kapacitetima pojedinačnih rastvora;
- iz kinetičkih podataka je dobijena i aktivaciona energija: 8.85 kJ/mol za  $Cd^{2+}$ , i 9.25 kJ/mol za  $Pb^{2+}$  za adsorpciju na A2/MWCNT adsorbentu, i 7.98 kJ/mol za As(V) za adsorpciju na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbentu, što ukazuje da se ovde radi o fizisorpciji;

- termodinamički parametri su pokazali da je adsorpcija As(V) na A1/MWCNT- $\alpha$ -FeO(OH) adsorbentu kao i adsorpcija Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> na A2/MWCNT adsorbentu spontan i endoterman proces;

Za obradu rezultata istraživanja, analizu i modelovanje podataka korišćeni su različiti softverski paketi i matematičko-statističke metode: softver NanoEngineer-1, softver OriginPro, LM i ODR algoritam, softver *SegReg*, metod koji su razvili *Malash i El-Khaiary*, funkcije za segmentiranu linearnu regresionu analizu *PWL2 i PWL3*, metoda odzivnih površina i model površinskog kompleksiranja korišćenjem 2-pK DLM modela koji je inkorporiran u softverski paket MINTEQ. Pored toga, dato je *ab initio* izvođenja specijacija neorganskog As(V) i As(III), Pb<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup> jona u vodi i *ab initio* izvođenje ODR algoritma za linearnu regresionu analizu.

Mogući pravci daljeg istraživanja:

- ispitivanje adsorbenata u realnim sistemima;
- dalja istraživanja desorpcionih osobina adsorbenata u cilju postizanja što efikasnije regeneracije i maksimizacije broja ciklusa upotrebe adsorbenta;
- ispitivanje mogućnosti reciklaže i tretmana upotrebljenih adsorbenata;
- istraživanja sa ciljem definisanja procedura za bezbedno odlaganje istrošenih adsorbenata;
- dalja istraživanja na bazi dobijenih rezultata procesa dvostepenog uklanjanja katjona i anjona u cilju projektovanja protočnog sistema (primena dobijenih kinetičkih jednačina za projektovanje hemijskih reaktora);
- ispitivanje uticaja adsorbenata na životnu sredinu pomoću metode ocenjivanja životnog ciklusa proizvoda (*Life Cycle Assessment - LCA*);
- *ab initio* izvođenje ODR algoritma za nelinearnu regresionu analizu;

## 6 LITERATURA

- [1] Srivastava, N.K. and C.B. Majumder, *Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater*. Journal of Hazardous Materials, 2008. 151(1): p. 1-8.
- [2] Uwamariya, V., *Adsorptive removal of heavy metals from groundwater by iron oxide based adsorbents*. 2013: TU Delft, Delft University of Technology.
- [3] ATSDR. *Priority list of hazardous substances*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services. 2015. [cited: 2016 dec]; Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>.
- [4] Tchounwou, P.B., C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, and D.J. Sutton, *Heavy Metals Toxicity and the Environment*. EXS, 2012. 101: p. 133-164.
- [5] IARC. *Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–117* International Agency for Research on Cancer. 2016. Available from: [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest\\_classif.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php).
- [6] W.Wesley Eckenfelder, D.L.F., Andrew J. Englande, *Industrial Water Quality*. 4 ed. 2009: McGraw-Hill
- [7] Mandal, B.K. and K.T. Suzuki, *Arsenic round the world: a review*. Talanta, 2002. 58(1): p. 201-35.
- [8] Sharma, V.K. and M. Sohn, *Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation*. Environment International, 2009. 35(4): p. 743-759.
- [9] Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh, *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 2002. 17(5): p. 517-568.
- [10] Matschullat, J., *Arsenic in the geosphere — a review*. Science of The Total Environment, 2000. 249(1–3): p. 297-312.

- [11] Ravenscroft, P., H. Brammer, and K. Richards, *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*. 2009: Wiley-Blackwell A John Wiley & Sons Ltd. 617.
- [12] Petrusovski, B., S. Sharma, J.C. Schippers, and K. Shordt, *Arsenic in Drinking Water*. 2007: IRC International Water and Sanitation Centre.
- [13] Chakrabarty, N., *Arsenic Toxicity: Prevention and Treatment*. 2016: CRC Press. 537.
- [14] Kiem B. Vu, M.D.K., and Luis Nuñez, *Review of arsenic removal technologies for contaminated groundwaters*. Chemical Engineering Division, 2003.
- [15] Jovanovic, D., B. Jakovljević, Z. Rašić-Milutinović, K. Paunović, G. Peković, and T. Knezević, *Arsenic occurrence in drinking water supply systems in ten municipalities in Vojvodina Region, Serbia*. Environmental Research, 2011. 111(2): p. 315-318.
- [16] Jovanović, D.D., K. Paunović, D.D. Manojlović, B. Jakovljević, Z. Rasic-Milutinović, and B.P. Dojcinović, *Arsenic in drinking water and acute coronary syndrome in Zrenjanin municipality, Serbia*. Environmental Research, 2012. 117: p. 75-82.
- [17] Jovanovic, D., Z. Rasic-Milutinovic, K. Paunovic, B. Jakovljevic, S. Plavsic, and J. Milosevic, *Low levels of arsenic in drinking water and type 2 diabetes in Middle Banat region, Serbia*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2013. 216(1): p. 50-55.
- [18] Jain, C.K. and I. Ali, *Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques*. Water Research, 2000. 34(17): p. 4304-4312.
- [19] WHO. *Arsenic in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* World Health Organization. 2011. [cited: 2017 jan]; Geneva, Switzerland:[Available from: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/water-quality/guidelines/chemicals/arsenic.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/arsenic.pdf)].

- [20] Charles F. Baes, J. and R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, ed. O.R.N. Laboratory and T. Oak Ridge. 1976: John Wiley & Sons.
- [21] Xiong, Y., Q. Tong, W. Shan, Z. Xing, Y. Wang, S. Wen, and Z. Lou, *Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon*. *Applied Surface Science*, 2017. 416: p. 618-627.
- [22] Henke, K.R., *Arsenic : environmental chemistry, health threats, and waste treatment*. 2009: John Wiley & Sons, Ltd. 575.
- [23] Nordberg, G.F., B.A. Fowler, and M. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*. Vol. I, II. 2015, San Diego: Academic Press. 1544.
- [24] Lawrence K. Wang and N.K. Shamma, *Heavy Metals in the Environment* 2009: CRC Press.
- [25] Choong, T.S.Y., T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, and I. Azni, *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*. *Desalination*, 2007. 217(1-3): p. 139-166.
- [26] Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. *Journal of Environmental Management*, 2011. 92(3): p. 407-418.
- [27] Figoli, A., J. Hoinkis, and J. Bundschuh, *Membrane Technologies for Water Treatment: Removal of Toxic Trace Elements with Emphasis on Arsenic, Fluoride and Uranium*. Vol. 1. 2016: CRC Press.
- [28] Qdais, H.A. and H. Moussa, *Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study*. *Desalination*, 2004. 164(2): p. 105-110.
- [29] Bansal, R.C. and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. 2005: CRC press.
- [30] Sağ, Y. and T. Kutsal, *Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on Zoogloea ramigera and Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*, 2000. 6(2): p. 145-151.



- [31] Vuković, G.D., A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, and P.S. Uskoković, *Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2010. 157(1): p. 238-248.
- [32] Bergmann, C.P. and F.M. Machado, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, ed. T. Paulo Araujo, AL, USA. 2015: © Springer International Publishing Switzerland 2015.
- [33] Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 2010. 156(1): p. 2-10.
- [34] Dada, A., A. Olalekan, A. Olatunya, and O. Dada, *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> onto phosphoric acid modified rice husk*. IOSR Journal of Applied Chemistry, 2012. 3(1): p. 38-45.
- [35] Podder, M.S. and C.B. Majumder, *Investigation on Elimination of As(III) and As(V) from Wastewater Using Bacterial Biofilm Supported on Sawdust/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite*. Water Conservation Science and Engineering, 2016. 1(1): p. 21-48.
- [36] Sudha, R., K. Srinivasan, and P. Premkumar, *Kinetic, mechanism and equilibrium studies on removal of Pb(II) using Citrus limettioides peel and seed carbon*. Research on Chemical Intermediates, 2015: p. 1-21.
- [37] Azizian, S., *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. 276(1): p. 47-52.
- [38] Sen Gupta, S. and K.G. Bhattacharyya, *Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2011. 162(1–2): p. 39-58.
- [39] Plazinski, W., W. Rudzinski, and A. Plazinska, *Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. 152(1–2): p. 2-13.

- [40] Qiu, H., L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, and Q.-x. Zhang, *Critical review in adsorption kinetic models*. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 2009. 10(5): p. 716-724.
- [41] Malash, G.F. and M.I. El-Khaiary, *Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models*. Chemical Engineering Journal, 2010. 163(3): p. 256-263.
- [42] Tan, K.L. and B.H. Hameed, *Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. 74: p. 25-48.
- [43] Bandosz, T.J., *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. 1 ed. Vol. 7. 2006: Academic Press.
- [44] Pollard, S.J.T., G.D. Fowler, C.J. Sollars, and R. Perry, *Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review*. Science of The Total Environment, 1992. 116(1-2): p. 31-52.
- [45] Amin, M.N., S. Kaneco, T. Kitagawa, A. Begum, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta, *Removal of Arsenic in Aqueous Solutions by Adsorption onto Waste Rice Husk*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45(24): p. 8105-8110.
- [46] Allen, S.J., L.J. Whitten, M. Murray, O. Duggan, and P. Brown, *The Adsorption of Pollutants by Peat, Lignite and Activated Chars*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1997. 68(4): p. 442-452.
- [47] Sneddon, I.R., H. Garelick, and E. Valsami-Jones, *An investigation into arsenic(V) removal from aqueous solutions by hydroxylapatite and bone-char*. Mineralogical Magazine, 2005. 69(5): p. 769-780.
- [48] Mohan, D., C.U. Pittman, M. Bricka, F. Smith, B. Yancey, J. Mohammad, P.H. Steele, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, and H. Gong, *Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production*. Journal of colloid and interface science, 2007. 310(1): p. 57-73.

- [49] Altundoğan, H.S., S. Altundoğan, F. Tuğmen, and M. Bildik, *Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud*. Waste Management, 2000. 20(8): p. 761-767.
- [50] Altundoğan, H.S., S. Altundoğan, F. Tümen, and M. Bildik, *Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud*. Waste Management, 2002. 22(3): p. 357-363.
- [51] Genç-Fuhrman, H., J.C. Tjell, and D. McConchie, *Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. 271(2): p. 313-320.
- [52] Genç, H., J.C. Tjell, D. McConchie, and O. Schuiling, *Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. 264(2): p. 327-334.
- [53] Basu, A., D. Saha, R. Saha, T. Ghosh, and B. Saha, *A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water*. Research on Chemical Intermediates, 2014. 40(2): p. 447-485.
- [54] Bhakat, P.B., A.K. Gupta, S. Ayoob, and S. Kundu, *Investigations on arsenic(V) removal by modified calcined bauxite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. 281(1-3): p. 237-245.
- [55] Zhang, F.-S. and H. Itoh, *Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system*. Chemosphere, 2005. 60(3): p. 319-325.
- [56] Zhang, F.-S. and H. Itoh, *Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO<sub>2</sub> adsorbent*. Chemosphere, 2006. 65(1): p. 125-131.
- [57] Namasivayam, C. and S. Senthilkumar, *Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution Using Industrial Solid Waste: Adsorption Rates and Equilibrium Studies*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. 37(12): p. 4816-4822.

- [58] Ahmadi, M., H. Elmongy, T. Madrakian, and M. Abdel-Rehim, *Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review*. *Analytica Chimica Acta*, 2017. 958: p. 1-21.
- [59] Kreyling, W.G., M. Semmler-Behnke, and Q. Chaudhry, *A complementary definition of nanomaterial*. *Nano Today*, 2010. 5(3): p. 165-168.
- [60] Dickson, D., G. Liu, and Y. Cai, *Adsorption kinetics and isotherms of arsenite and arsenate on hematite nanoparticles and aggregates*. *Journal of Environmental Management*, 2017. 186, Part 2: p. 261-267.
- [61] Pena, M.E., G.P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, and X. Meng, *Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide*. *Water Research*, 2005. 39(11): p. 2327-2337.
- [62] Kanel, S.R., J.-M. Grenèche, and H. Choi, *Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material*. *Environmental Science & Technology*, 2006. 40(6): p. 2045-2050.
- [63] Jegadeesan, G., K. Mondal, and S.B. Lalvani, *Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles*. *Environmental Progress*, 2005. 24(3): p. 289-296.
- [64] Tuutijärvi, T., J. Lu, M. Sillanpää, and G. Chen, *As(V) adsorption on maghemite nanoparticles*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 166(2-3): p. 1415-1420.
- [65] Lata, S. and S.R. Samadder, *Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review*. *Journal of Environmental Management*, 2016. 166: p. 387-406.
- [66] Leupin, O.X. and S.J. Hug, *Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron*. *Water Research*, 2005. 39(9): p. 1729-1740.
- [67] López-Muñoz, M.J., A. Arencibia, Y. Segura, and J.M. Raez, *Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and*

- adsorption by TiO<sub>2</sub> and zero-valent iron*. *Catalysis Today*, 2017. 280, Part 1: p. 149-154.
- [68] Wang, X., Y. Guo, L. Yang, M. Han, J. Zhao, and X. Cheng, *Nanomaterials as Sorbents to Remove Heavy Metal Ions in Wastewater Treatment*. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2012. 2(154).
- [69] Thines, R.K., N.M. Mubarak, S. Nizamuddin, J.N. Sahu, E.C. Abdullah, and P. Ganesan, *Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017.
- [70] Gogotsi, Y., *Carbon Nanomaterials*. *Advanced Materials Series*, ed. D.U. Yury Gogotsi, Philadelphia, Pennsylvania, USA. 2006: Taylor & Francis Group.
- [71] Thakur, V.K. and M.K. Thakur, *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications*. 2016: Taylor & Francis Group.
- [72] Ke, J., H. Dou, X. Zhang, D.S. Uhagaze, X. Ding, and Y. Dong, *Determination of pKa values of alendronate sodium in aqueous solution by piecewise linear regression based on acid-base potentiometric titration*. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2016. 6(6): p. 404-409.
- [73] Oosterbaan, R.J. *SegReg: segmented linear regression with breakpoint and confidence intervals*. 2014. [cited: 2017 mart]; Available from: <https://www.waterlog.info/segreg.htm>.
- [74] Yang, L., S. Liu, S. Tsoka, and L.G. Papageorgiou, *Mathematical programming for piecewise linear regression analysis*. *Expert Systems with Applications*, 2016. 44: p. 156-167.
- [75] Poch, J. and I. Villaescusa, *Orthogonal Distance Regression: A Good Alternative to Least Squares for Modeling Sorption Data*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012. 57(2): p. 490-499.
- [76] Witek-Krowiak, A., K. Chojnacka, D. Podstawczyk, A. Dawiec, and K. Pokomeda, *Application of response surface methodology and artificial neural*

- network methods in modelling and optimization of biosorption process.* Bioresource Technology, 2014. 160: p. 150-160.
- [77] Iqbal, M., N. Iqbal, I.A. Bhatti, N. Ahmad, and M. Zahid, *Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste.* Ecological Engineering, 2016. 88: p. 265-275.
- [78] Gustafsson, J.P., *Visual MINTEQ 3.0, beta.*, 2011: Stockholm, Sweden.
- [79] M.Dragojević, M.Popović, S.Stević, and V.Šćepanović, *Opšta hemija, prvi deo.* 1994, Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet.
- [80] S.Jovanović and K.Jeremić, *Karakterisanje polimera.* 2007, Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet.
- [81] Veličković, Z.S., Z.J. Bajić, M.Đ. Ristić, V.R. Djokić, A.D. Marinković, P.S. Uskoković, and M. Vuruna, *Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater.* Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2013. Vol. 8, No 2: p. 501 - 511.
- [82] Vuković, G., A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, and P.S. Uskoković, *Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes.* Applied Surface Science, 2009. 255(18): p. 8067-8075.
- [83] Markovski, J.S., V. Đokić, M. Milosavljević, M. Mitrić, A.A. Perić-Grujić, A.E. Onjia, and A.D. Marinković, *Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and goethite/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.* Ultrasonics Sonochemistry, 2014. 21(2): p. 790-801.
- [84] Markovski, J.S., D.D. Marković, V.R. Đokić, M. Mitrić, M.Đ. Ristić, A.E. Onjia, and A.D. Marinković, *Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and goethite/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.* Chemical Engineering Journal, 2014. 237: p. 430-442.

- [85] Jafari, S.A., S. Cheraghi, M. Mirbakhsh, R. Mirza, and A. Maryamabadi, *Employing Response Surface Methodology for Optimization of Mercury Bioremediation by Vibrio parahaemolyticus PG02 in Coastal Sediments of Bushehr, Iran*. CLEAN – Soil, Air, Water, 2015. 43(1): p. 118-126.
- [86] Vuković, G.D., A.D. Marinković, S.D. Škapin, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, and P.S. Uskoković, *Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2011. 173(3): p. 855-865.
- [87] Cabaniss, S.E., *Forward Modeling of Metal Complexation by NOM: II. Prediction of Binding Site Properties*. Environmental Science & Technology, 2011. 45(8): p. 3202-3209.
- [88] Budimirović, D.S., Z.S. Veličković, V.R. Djokić, M. Milosavljević, J. Markovski, S. Lević, and A.D. Marinković, *Efficient As(V) removal by  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -FeOOH/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes*. Chemical Engineering Research and Design, 2017. 119: p. 75-86.
- [89] Stumm, W., *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*, J.J. Morgan, Editor. 1996, Wiley: New York :.
- [90] Zhang, G., H. Liu, R. Liu, and J. Qu, *Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 168(2–3): p. 820-825.
- [91] Taleb, K., J. Markovski, M. Milosavljević, M. Marinović-Cincović, J. Rusmirović, M. Ristić, and A. Marinković, *Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance*. Chemical Engineering Journal, 2015. 279: p. 66-78.
- [92] Silva, J., J.W.V. Mello, M. Gasparon, W.A.P. Abrahão, V.S.T. Ciminelli, and T. Jong, *The role of Al-Goethites on arsenate mobility*. Water Research, 2010. 44(19): p. 5684-5692.

- [93] Veličković, Z., G.D. Vuković, A.D. Marinković, M.-S. Moldovan, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, and M.Đ. Ristić, *Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2012. 181–182: p. 174-181.
- [94] Fendorf, S., M.J. Eick, P. Grossl, and D.L. Sparks, *Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure*. Environmental Science & Technology, 1997. 31(2): p. 315-320.
- [95] Grossl, P.R., M. Eick, D.L. Sparks, S. Goldberg, and C.C. Ainsworth, *Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique*. Environmental Science & Technology, 1997. 31(2): p. 321-326.
- [96] Ji, J.-b., X.-h. Lu, and Z.-c. Xu, *Effect of ultrasound on adsorption of Geniposide on polymeric resin*. Ultrasonics Sonochemistry, 2006. 13(5): p. 463-470.
- [97] Juang, R.-S., S.-H. Lin, and C.-H. Cheng, *Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound*. Ultrasonics Sonochemistry, 2006. 13(3): p. 251-260.
- [98] Schueller, B.S. and R.T. Yang, *Ultrasound Enhanced Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon and Polymeric Resin*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001. 40(22): p. 4912-4918.
- [99] González, P.G. and Y.B. Pliego-Cuervo, *Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from Bambusa vulgaris striata*. Chemical Engineering Research and Design, 2014. 92(11): p. 2715-2724.
- [100] Seyahmazegi, E.N., R. Mohammad-Rezaei, and H. Razmi, *Multiwall carbon nanotubes decorated on calcined eggshell waste as a novel nano-sorbent: Application for anionic dye Congo red removal*. Chemical Engineering Research and Design, 2016. 109: p. 824-834.



- [101] Lakshmiathiraj, P., B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, and G. Bhaskar Raju, *Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2006. 136(2): p. 281-287.
- [102] Glasston, S., K.J. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. 1941: McGraw-Hill, New York.
- [103] Vázquez, G., M. Sonia Freire, J. González-Alvarez, and G. Antorrena, *Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd<sup>2+</sup> ions onto chestnut shell*. Desalination, 2009. 249(2): p. 855-860.
- [104] Stachowicz, M., T. Hiemstra, and W.H. van Riemsdijk, *Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-4</sup>, and CO<sub>2</sub><sup>-3</sup> ions on goethite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. 320(2): p. 400-414.
- [105] Issa, N.B., V.N. Rajaković-Ognjanović, A.D. Marinković, and L.V. Rajaković, *Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins*. Analytica Chimica Acta, 2011. 706(1): p. 191-198.
- [106] Awual, M.R. and A. Jyo, *Assessing of phosphorus removal by polymeric anion exchangers*. Desalination, 2011. 281: p. 111-117.
- [107] Chen, P.-H., K.-M. Hsiao, and C.-C. Chou, *Molecular characterization of toxicity mechanism of single-walled carbon nanotubes*. Biomaterials, 2013. 34(22): p. 5661-5669.
- [108] Du, J., S. Wang, H. You, and X. Zhao, *Understanding the toxicity of carbon nanotubes in the environment is crucial to the control of nanomaterials in producing and processing and the assessment of health risk for human: A review*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2013. 36(2): p. 451-462.
- [109] Ema, M., M. Gamo, and K. Honda, *A review of toxicity studies of single-walled carbon nanotubes in laboratory animals*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016. 74: p. 42-63.

- [110] Ihsanullah, A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M.J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, and M.A. Atieh, *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications*. Separation and Purification Technology, 2016. 157: p. 141-161.
- [111] Manning, B.A., S.E. Fendorf, B. Bostick, and D.L. Suarez, *Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite*. Environmental Science & Technology, 2002. 36(5): p. 976-981.
- [112] Sherman, D.M. and S.R. Randall, *Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003. 67(22): p. 4223-4230.
- [113] Baba, A. and A. Kaya, *Leaching Characteristics of Fly Ash from Thermal Power Plants of Soma and Tunçbilek, Turkey*. Environmental Monitoring and Assessment, 2004. 91(1): p. 171-181.
- [114] Veličković, Z.S., A.D. Marinković, Z.J. Bajić, J.M. Marković, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskokovic, and M.D. Ristic, *Oxidized and Ethylenediamine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for the Separation of Low Concentration Arsenate from Water*. Separation Science and Technology, 2013. 48(13): p. 2047-2058.
- [115] Budimirović, D.S., Z.S. Veličković, Z. Bajić, D.L. Milošević, J.B. Nikolić, S.Ž. Drmanić, and A.D. Marinković, *Removal of heavy metals from water using multistage functionalized multiwall carbon nanotubes*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2017. 82(00): p. 1-23.
- [116] Addo Ntim, S. and S. Mitra, *Removal of Trace Arsenic To Meet Drinking Water Standards Using Iron Oxide Coated Multiwall Carbon Nanotubes*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011. 56(5): p. 2077-2083.

- [117] Igwe, J.C. and A.A. Abia, *Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob*. Eclética Química, 2007. 32: p. 33-42.
- [118] Peters, R.W. and L. Shem, *Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soil*. Environmental Progress, 1992. 11(3): p. 234-240.
- [119] Bajić, Z.J., Z.S. Veličković, V.R. Djokić, A.A. Perić-Grujić, O. Ersen, P.S. Uskoković, and A.D. Marinković, *Adsorption Study of Arsenic Removal by Novel Hybrid Copper Impregnated Tufa Adsorbents in a Batch System*. CLEAN – Soil, Air, Water, 2016. 44(11): p. 1477-1488.
- [120] Paravithana, G.N., K. Kawamoto, Y. Inoue, T. Saito, M. Vithanage, C.S. Kalpage, and G.B.B. Herath, *Adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil*. Environmental Earth Sciences, 2016. 75(6): p. 484.
- [121] Huang, S., C. Ma, Y. Liao, C. Min, P. Du, Y. Zhu, and Y. Jiang, *Superb adsorption capacity and mechanism of poly(1-amino-5-chloroanthraquinone) nanofibrils for lead and trivalent chromium ions*. Reactive and Functional Polymers, 2016. 106: p. 76-85.
- [122] Park, J.-H., Y.S. Ok, S.-H. Kim, J.-S. Cho, J.-S. Heo, R.D. Delaune, and D.-C. Seo, *Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions*. Chemosphere, 2016. 142: p. 77-83.
- [123] Rathore, V.K., D.K. Dohare, and P. Mondal, *Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. 4(2): p. 2417-2430.
- [124] Taleb, K., J.D. Rusmirović, M.P. Rančić, J.B. Nikolić, S.Ž. Drmanić, Z.S. Veličković, and A.D. Marinković, *Efficient pollutants removal by amino-modified nanocellulose impregnated with iron oxide*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2016. 81(10): p. 1199-1213.

- [125] Sarri, S., M. Panagiotis, Z. Dimitrios, N. Fotini, W. Jolanta, P. Fani, and K. Maria, *Chromium (VI) removal from aqueous solutions using a polyethylenimine - epichlorohydrin resin*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2016. 81(11): p. 1321 - 1333.

## Biografija autora

Budimirović (Slobodan) Dragoslav rođen je 11.12.1964. godine u Obrenovcu, Republika Srbija gde je završio osnovnu i srednju školu. Nakon završetka srednje škole 1984. godine upisao je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu gde je diplomirao 1991. godine na Organsko-tehnološkom odseku, smer Tehnologija polimernih materijala sa prosečnom ocenom u toku studija 7,24. Odbranio je diplomski rad „Elektrohemijska sinteza polipirola” sa ocenom 10 (deset) na katedri za Fizičku hemiju.

Školske 2011/2012. godine upisao je doktorske studije na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine pod rukovodstvom dr Aleksandra Marinkovića. Ispite na doktorskim studijama je položio u roku sa prosečnom ocenom 9,83 i odbranio Završni ispit u septembru 2013. godine.

Nakon završetka studija usmeravao se i usavršavao se iz oblasti zaštite životne sredine pri čemu je položio stručne ispite za: licencu odgovornog projektanta tehnoloških procesa, Inženjerska komora Srbije; stručni ispit iz oblasti tehnologije, Savez inženjera i tehničara Srbije; Course Certificate – Law on environmental impact assessment and Law on integrated environmental pollution prevention and control, Republic of Serbia - Ministry for science and environmental; stručni ispit – opšti deo za radnike sa VSS zaposlene u organima državne uprave, Ministarstvo za državnu upravu i lokalnu samoupravu;

Poseduje široko radno iskustvo i radio je na poslovima: Tehnolog pripravnik, Tehnolog u proizvodnji, Glavni inženjer, Upravnik fabrike i Direktor fabrike "Prva Iskra – PAM" DOO; Šef službe za zaštitu životne sredine, Opštinska uprava opštine Obrenovac; Samostalni stručni saradnik, Sekretarijat za zaštitu životne sredine grada Beograda; Zamenik sekretara, Sekretarijat za zaštitu životne sredine grada Beograda; Vršilac dužnosti direktora JKP "Obrenovac"; Rukovodilac sektora za reciklažu i deponovanje otpada, JKP "Obrenovac".

Poznaje rad na računaru – napredni nivo (programiranje baza podataka, Web programiranjem i drugo). Koristi se engleskim i ruskim jezikom. Oženjen je Sanjom i ima dve ćerke Mašu (20) i Janu (6).

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а: Драгослав Будимировић  
број индекса: ДС - 4007/2011

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

**Нове форме адсорпционих материјала на бази модификованих угљеничних  
наноцеви за уклањање јона арсена, олова и кадмијума из воде**

- 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 кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 18.10.2017.

  
\_\_\_\_\_



Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије  
докторског рада**

Име и презиме аутора: Драгослав Будимировић

Број индекса: ДС - 4007/2011

Студијски програм: Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада: Нове форме адсорпционих материјала на бази модификованих  
угљеничних наноцеви за уклањање јона арсена, олова и кадмијума из  
воде

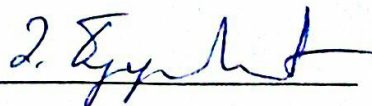
Ментор: др Александар Маринковић, доцент

Потписани: Драгослав Будимировић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла 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.

**Потпис докторанда**

У Београду, 18. 10. 2017.



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

**Нове форме адсорпционих материјала на бази модификованих угљеничних наноцеви за уклањање јона арсена, олова и кадмијума из воде**

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у 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).

Потпис докторанда

У Београду, 18.10.2017.

