

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Весна М. Марјановић

**ПРИМЕНА ПОЛИМЕРНИХ
НАНОКОМПОЗИТА МОДИФИКОВАНИХ
ГЕТИТОМ И МАГНЕТИТОМ ЗА УКЛАЊАЊЕ
СЕЛЕНАТА ИЗ ВОДЕ**

Докторска дисертација

Београд, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Vesna M. Marjanović

**APPLICATION OF POLYMER
NANOCOMPOSITES MODIFIED WITH
GOETTHITE AND MAGNETITE FOR REMOVAL
OF SELENATE FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Ментор: др Маја Ђолић, доцент

Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Ментор: др Марија Шљивић-Ивановић, научни саветник

Института за нуклеарне науке "ВИНЧА", Универзитет у Београду,

Институт од националног значаја за Републику Србију

Члан комисије: Проф. др Александра Перић-Грујић, редовни професор

Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Члан комисије: Проф. др Александар Маринковић, редовни професор

Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Члан комисије: Проф. др Мирјана Ристић, редовни професор

Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Члан комисије: др Радмила Марковић, виши научни сарадник,

Института за рударство и металургију Бор

Члан комисије: др Зоран Стевановић, виши научни сарадник,

Института за рударство и металургију Бор

Датум одбране: _____

Захвалница

Захваљујем се свима који су ми својим знањем, саветима и подршком помогли у изради докторске дисертације.

Велику захвалност дугујем својим менторима др Маји Ђолић, доценту, Технолошко-металуршког факултета у Београду и др Марији Шљивић-Ивановић, научном саветнику Института за Нуклеарне науке „Винча“, на свестраној помоћи, корисним саветима и сугестијама током израде дисертације.

Посебну захвалност дугујем Проф. др Мирјани Ристић, редовном професору, Технолошко металуршког факултета и др Радмили Марковић, вишем научном сараднику Института за рударство и металургију Бор, на великој помоћи у свим фазама израде дисертације, разумевању, подршци, формирању коначне верзије текста, на саветима, сугестијама и помоћи при тумачењу резултата.

Захвалност дугујем осталим члановима комисије: Проф. др Александри Перић-Грујић, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, Проф. др Александару Маринковићу, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, и др Зорану Стевановићу, вишем научном сараднику Института за рударство и металургију Бор, на сарадњи, стручној помоћи, као и на садржајним сугестијама при коначном формулисању дисертације.

Такође, захваљујем се колегиници др Радмили Марковић на помоћи у експерименталном делу дисертације који се односи на део испитивања процеса адсорпције у реалним условима, тј. са узорцима реалних вода, где је руководила делом истраживања, као и у делу тумачења добијених резултата.

Захвалност дугујем и колегама из Института за рударство и металургију Бор.

Посебну захвалност дугујем својој породици на подршци да истрајем и завршим докторску дисертацију.

Весна

ПРИМЕНА ПОЛИМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТА МОДИФИКОВАНИХ ГЕТИТОМ И МАГНЕТИТОМ ЗА УКЛАЊАЊЕ СЕЛЕНАТА ИЗ ВОДЕ

РЕЗИМЕ

Предмет ове докторске дисертације је примена полимерних нанокомпозита модификованих гетитом и магнетитом за уклањање селената из воде. У оквиру овог научног истраживања, биће проучавана функционализација високопорозних хибридних адсорбента на бази полимерне матрице модификоване гвожђе(III)оксидом, као и оптимизација материјала за уклањање селената из водених раствора.

Хибридни адсорбенти, засновани на умреженом кополимеру импрегнираном гетитом и порозном адсорпционом материјалу добијеном из природног полимера лигнина модификованог са магнетитом, први пут ће бити примењени за адсорпцију Se(VI) из воде. Испитаће се и оптимизовати утицај параметара процеса: маса адсорбента, концентрација селената, време контакта и рН вредност на капацитет адсорпције и урадиће се моделовање добијених резултата (адсорпционе изотерме и кинетички параметри процеса). Посебна пажња посветиће се утврђивању механизма процеса адсорпције селената из водених раствора. Са аспекта заштите животне средине и превенције загађења, испитаће се могућност регенерације адсорбента и примене материјала у више циклуса пречишћавања, коришћењем благих раствора NaCl и NaOH . Поред експеримената са синтетичким растворима, наведени полимерни адсорбенти биће испитани за могућу примену у пречишћавању воде за пиће (реални узорци).

Циљ овог истраживања је примена адсорпционих материјала из отпадних сировина за пречишћавање вода са високим садржајем селената, што је директан допринос заштити животне средине и очувању природних ресурса.

Очекивани резултати су утврђивање адсорпционих капацитети полимерних нанокомпозита модификованих са оксидима гвожђа (гетита, FeOON и магнетита, Fe_3O_4), а њихова способност регенерације дефинисаће даљу могућност примене ових материјала, као перспективних адсорбента за уклањање анјонских врста.

Практични инжењерски значај употребе оваквих материјала огледа се у примени адсорбената код вишеккомпонентних система, односно симултаног уклањања различитих неорганских и органских полутаната.

У овој дисертацији су примењене следеће методе истраживања: масена спектрометрија са индуковано куплованом плазмом (*енгл.* Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), јонска хроматографија (*енгл.* Ion-chromatography, IC), инфрацрвена спектроскопске анализе са Фуријеовом трансформацијом (*енгл.* Fourier-Transform Infrared Spectroscopy FT-IR), скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектрометријом (*енгл.* Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy, SEM/EDS), специфична површина материјала (*енгл.* Brunauer–Emmett–Teller, BET), рендгенска дифракциона анализа (*енгл.* X-Ray Diffraction, XRD), волуметријске и потенциометријске метода, (*енгл.* The Point of Zero Charge, pH_{pzc}), MINTEQ software, регресиона анализа употребом ANOVA софтвера.

Кључне речи: селенат, адсорпција, макропорозни и природни полимери, гетит, магнетит, десорпција

Научна област: Техничко-технолошке науке

Ужа научна област: Инжењерство заштите животне средине

УДК:

SUMMARY

The subject of this doctoral dissertation is the application of polymer nanocomposites modified with goethite and magnetite to remove selenate from water. As part of this scientific research, the functionality of highly porous hybrid adsorbents based on a polymer matrix modified with iron(III) oxide, will be studied, as well as the optimization of materials for removing selenate from aqueous solutions.

Hybrid adsorbents, based on a goethite-impregnated cross-linked copolymer and a porous adsorption material obtained from a natural lignin polymer modified with magnetite, will be applied for the first time for the adsorption of Se(VI) from water. The influence of the process parameters: adsorbent mass, selenate concentration, contact time and pH value on the adsorption capacity is examined and optimized, and the obtained results will be modeled (adsorption isotherms and kinetic process parameters). Special attention will be paid to determining the mechanism of the selenate adsorption process from aqueous solutions. From the aspect of environmental protection and pollution prevention, the possibility of regenerating the adsorbent and applying the material in multiple purification cycles, using mild solutions of NaCl and NaOH, will be investigated. In addition to experiments with synthetic solutions, the mentioned polymer adsorbents will be tested for possible application in drinking water purification (real samples).

The goal of this research is the application of adsorption materials from waste raw materials for the purification of water with a high selenate content, which is a direct contribution to environmental protection and the preservation of natural resources.

The expected results are determination of the adsorption capacities of polymer nanocomposites modified with iron oxides (goethite, FeOOH and magnetite, Fe₃O₄) and their ability to regenerate, will define the further possibility of using these materials as promising adsorbents for the removal of anionic species. The practical engineering significance of the use of such materials is reflected in the application of adsorbents in multi-component systems, that is, the simultaneous removal of various inorganic and organic pollutants.

The following research methods were used in this dissertation: mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), ion chromatography (IC), infrared spectroscopic analysis with Fourier transformation (FT-IR), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), specific material surface area (Brunauer–Emmett–Teller, BET), X-ray diffraction analysis (XRD), volumetric and potentiometric methods, (English The Point of Zero Charge, pH_{pzc}), MINTEQ software, regression analysis using ANOVA software.

Keywords: selenate, adsorption, macroporous and natural polymers, goethite, magnetite, desorption

Scientific field: Technical and technological sciences

Scientific discipline: Environmental Engineering

СПИСАК СЛИКА

Слика 1.	<i>Eh-pH</i> дијаграм доминантних хемијских врста селена раствореног у води	8
Слика 2.	Концентрација селена у водама различитог порекла	9
Слика 3.	Шематски приказ процеса адсорпције и десорпције	31
Слика 4.	Математички и графички облици адсорпционих изотерми: (a) Лангмирова изотерма и (b) Фројндлихова изотерма	38
Слика 5.	Једнокомпонентна адсорпција на хомогеној површини	40
Слика 6.	Вишекомпонентна адсорпција на хетерогеној површини	41
Слика 7.	Процеси сорпције на површини: (a) адсорпција (I) комплекс спољашње сфере (<i>outer-sphere complexation</i>), (II) монодентални комплекс унутрашње сфере (<i>inner-sphere monodentate complexation</i>) и (III) бидентални комплекс унутрашње сфере (енгл. <i>inner-sphere bidentate complexation</i>); (b) преципитација	46
Слика 8.	Шематски приказ и линеарна формула микропорозне <i>poly(GMA-co-EGDMA)</i> смоле	54
Слика 9.	Изглед адсорбента ER/DETA/FO/FD	56
Слика 10.	XRD анализа ER, ER/DETA, гетита и ER/DETA/FO/FD	58
Слика 11.	XRD анализа ER/DETA/FO/FD адсорбента пре и после адсорпције	59
Слика 12.	SEM слике адсорбента ER/DETA/FO/FD	60
Слика 13.	Слике SEM/EDS анализе адсорбента ER/DETA/FO/FD пре адсорпције Se(VI)	61
Слика 14.	Слике SEM/EDS анализе адсорбента ER/DETA/FO/FD-Se после адсорпције Se(VI)	62
Слика 15.	EDS анализа адсорбента ER/DETA/FO/FD-Se_1 са мапирањем елемената	64
Слика 16.	EDS анализа адсорбента ER/DETA/FO/FD-Se_2 са мапирањем елемената	65
Слика 17.	FT-IR адсорбента ER/DETA/FO/FD и ER/DETA/FO/FD-Se (a) пре и (b) после адсорпције	66
Слика 18.	Крафт поступак	68

Слика 19.	<i>Шематски приказ структуре лигнина</i>	69
Слика 20.	<i>Изглед адсорбента A-LMS Fe₃O₄</i>	73
Слика 21.	<i>XRD анализа адсорбента A-LMS Fe₃O₄ (плаво-полазни узорак) и A-LMS Fe₃O₄/Se (црвено-истрошени узорак)</i>	76
Слика 22.	<i>SEM микрографски прикази узорка A-LMS Fe₃O₄/Se</i>	76
Слика 23.	<i>EDS анализа адсорбента A-LMS Fe₃O₄ пре адсорпције</i>	77
Слика 24.	<i>EDS анализа адсорбента A-LMS Fe₃O₄/Se после адсорпције Se</i>	79
Слика 25.	<i>EDS анализа адсорбента A – LMS Fe₃O₄/Se_1 са мапирањем елемената</i>	80
Слика 26.	<i>EDS анализа адсорбента A – LMS Fe₃O₄/Se_2 са мапирањем елемената</i>	81
Слика 27.	<i>FT-IR спектри адсорбента A-LMS Fe₃O₄ и A-LMS Fe₃O₄/Se а) после и б) пре адсорпције Se</i>	83
Слика 28.	<i>Утицај дозе адсорбента ER/DETA/FO/FD на ефикасност уклањања Se и капацитет адсорпције</i>	86
Слика 29.	<i>Утицај конценентрације Se у раствору на ефикасност уклањања Se и капацитет адсорпције адсорбента ER/DETA/FO/FD</i>	87
Слика 30.	<i>Утицај рН вредност раствора на ефикасност уклањања и капацитет адсорпције Se</i>	88
Слика 31.	<i>Структура површинских комплекса селената на адсорбенту ER/DETA/FO/FD-Se</i>	90
Слика 32.	<i>Утицај времена контакта на ефикасност уклањања Se (%) и капацитет адсорбента ER/DETA/FO/FD.</i>	91
Слика 33.	<i>Изотерма адсорпције Se(VI) употребом адсорбента ER/DETA/FA/FD</i>	92
Слика 34.	<i>Ефикасност десорпције добијена за сваку експерименталну серију</i>	95
Слика 35.	<i>Графикони главних ефеката и 3D површинских равни за: (а) ефикасност десорпције и (б) коначну рН вредност. Тродимензионални површински графици за (с) ефикасност десорпције и (д) крајњу рН вредност</i>	99
Слика 36.	<i>Ефикасност адсорпције Se и капацитет адсорпције у зависности од дозе адсорбента A-LMS Fe₃O₄</i>	102

Слика 37.	<i>Утицај почетне концентрације Se на ефикасност и капацитет адсорпције</i>	103
Слика 38.	<i>Изотерма адсорпције Se(VI) употребом адсорбента A-LMS Fe₃O₄</i>	103
Слика 39.	<i>Утицај времена контакта на ефикасност адсорпције и капацитет адсорпције</i>	105
Слика 40.	<i>Кинетички модел псеудо првог реда за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe₃O₄</i>	106
Слика 41.	<i>Кинетички модел псеудо другог реда за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe₃O₄</i>	106
Слика 42.	<i>Интерпартикуларни дифузиони модел за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe₃O₄</i>	107
Слика 43.	<i>Лангмирова адсорпциона изотерма</i>	108
Слика 44.	<i>Фројндлихова адсорпциона изотерма</i>	109
Слика 45.	<i>Темкинова адсорпциона изотерма</i>	109

СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 1.	<i>Светска производња и резерве Se</i>	6
Табела 2.	<i>Физичке и хемијске карактеристике и једињења Se</i>	7
Табела 3.	<i>Експериментални услови и адсорпциони капацитет различитих типова адсорбента који садрже Fe за адсорпцију Se(VI)</i>	25
Табела 4.	<i>Упоредни преглед различитих типова наноконтролних материјала и магнетита за адсорпцију Se(VI)</i>	29
Табела 5.	<i>Хемијски састав узорка адсорбента ER/DETA/FO/FD и ER/DETA/FO/FD-Se пре и после адсорпције Se на основу EDS анализе</i>	63
Табела 6.	<i>Хемијски састав узорка адсорбента A – LMS Fe₃O₄ пре адсорпције Se</i>	78
Табела 7.	<i>Хемијски састав узорка адсорбента A – LMS Fe₃O₄/Se после адсорпције Se</i>	78
Табела 8.	<i>Параметри кинетичких модела</i>	93
Табела 9.	<i>Параметри изотермних модела</i>	94
Табела 10.	<i>Матрица експерименталног дизајна</i>	96
Табела 11.	<i>Процесне променљиве и њихови нивои</i>	97
Табела 12.	<i>Регресиона анализа варијабли (ANOVA) за Se(VI) података добијених у процесу десорпције</i>	98
Табела 13.	<i>Концентрације изабраних катјона метала у узорцима пијаће воде</i>	99
Табела 14.	<i>Ефикасност уклањања селената из пијаће воде</i>	100
Табела 15.	<i>Параметри модела адсорпције Se(VI) са адсорбентом A-LMS Fe₃O₄</i>	107
Табела 16.	<i>Параметри за модел Лангмир, Фројндлих и Темкинове изотерме, добијени за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe₃O₄</i>	110
Табела 17.	<i>Адсорпциони капацитет адсорбента A-LMS Fe₃O₄ за уклањање Se у реалним водама за пиће</i>	117

САДРЖАЈ

СПИСАК СЛИКА.....	VI
СПИСАК ТАБЕЛА	IX
1.УВОД	1
1.1. СЕЛЕН – ОСОБИНЕ, ПРИМЕНА, ИЗВОРИ ЕМИСИЈЕ У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ	3
1.2. ФИЗИЧКЕ И ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ СЕЛЕНА (Se)	6
1.3. ИЗВОРИ КОНТАМИНАЦИЈЕ ВОДЕ СЕЛЕНОМ	9
1.4. СЕЛЕН: ЕСЕНЦИЈАЛНИ ИЛИ ТОКСИЧНИ ЕЛЕМЕНТ	10
1.5. МИНЕРАЛИ ГВОЖЂА	14
2.ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	15
2.1. ПОСТУПЦИ УКЛАЊАЊА СЕЛЕНА ИЗ ВОДЕ	15
2.2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА	15
2.3. УКЛАЊАЊЕ СЕЛЕНА ПРИМЕНОМ МЕТОДА АДСОРПЦИЈЕ	19
2.3.1. Адсорбенти на бази оксида метала и силицијум-диоксида	20
2.3.2. Адсорбенти на бази угљеника	21
2.3.3. Биосорбенти и адсорбенти добијени из природног отпада.....	22
2.4. НАНОМАТЕРИЈАЛИ ЗА УКЛАЊАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ВОДЕ.....	23
2.4.1. Наноматеријали на бази оксида гвожђа за адсорпцију Se из воде	23
2.4.2. Наноконтрополи за адсорпцију Se из воде	26
2.5. ТЕОРИЈА АДСОРПЦИЈЕ И ДЕСОРПЦИЈЕ.....	30
2.5.1. Степен адсорпције	33
2.5.2. Капацитет адсорпције и ефикасност десорпције.....	33
2.5.3. Брзина адсорпције.....	34
2.5.4. Адсорпциона равнотежа	35
2.5.4.1. Лангмиров модел адсорпционе изотерме.....	36
2.5.4.2. Фројндлихов модел адсорпционе изотерме	37
2.5.4.3. Темкинов модел адсорпционе изотерме.....	38
2.5.5. Фактори који утичу на адсорпцију.....	39
2.6. КИНЕТИЧКИ МОДЕЛИ АДСОРПЦИЈЕ.....	42
2.6.1. Модел псеудо-првог реда.....	43
2.6.2. Модел псеудо-другог реда	43
2.6.3. Модел међучестичне дифузије	44
2.6.4. Оријентација адсорбованих молекула	45

2.7.	ИНСТРУМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ ЗА АНАЛИЗУ САДРЖАЈА Se И МЕТОДЕ ЗА КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ АДСОРБЕНАСА	47
2.7.1.	Масена спектрометрија са индуковано спрегнуом плазмом	48
2.7.2.	Јонска хроматографија	48
2.7.3.	Дифракција X-зрака	49
2.7.4.	Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом	50
2.7.5.	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом	51
3.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	53
3.1.	АДСОРБЕНТ ER/DETA/FO/FD	53
3.1.1.	Синтеза и модификација адсорбената на бази макропорозне смоле	53
3.1.2.	Резултати карактеризације	56
3.1.2.1.	Структурна анализа	56
3.1.2.2.	Морфолошки параметри и елементарни састав	59
3.1.2.3.	FT–IR спектри	66
3.1.2.4.	Својства површине и текстуална својства	67
3.2.	АДСОРБЕНТ A-LMS Fe ₃ O ₄	67
3.2.1.	Синтеза и модификација материјала - Лигнин микродес	67
3.2.1.1.	Модификоване наночестица магнетита	71
3.2.1.2.	Модификација лигнин микросфера са наночестицама магнетита за добијање A-LMS Fe ₃ O ₄ адсорбента	72
3.2.2.	Резултати карактеризације	73
3.2.2.1.	Структурна анализа	74
3.2.2.2.	Морфолошки параметри и елементрни састав	75
3.2.2.3.	FT–IR спектри	82
3.2.2.4.	Својства површине и текстуална својства	83
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	84
4.1.	АДСОРБЕНТ ER/DETA/FO/FD	84
4.1.1.	Резултати адсорпције и десорпције	84
4.1.1.1.	Утицај дозе адсорбента и концентрације Se у раствору	85
4.1.1.2.	Утицај почетне концентрација Se у раствору – адсорпциона изотерма	86
4.1.1.3.	Утицај pH вредности	87
4.1.1.4.	Утицај времена контакта – кинетика процеса	90
4.1.2.	Кинетички модели адсорпције за синтетичке растворе	93
4.1.3.	Регенерација адсорбента	94

4.1.4.	Адсорпција Se из узорака пијаће воде.....	99
4.2.	АДСОРБЕНТ A-LMS Fe ₃ O ₄	100
4.2.1.	Резултати адсорпције и десорпције.....	100
4.2.1.1.	Утицај дозе адсорбента.....	101
4.2.1.2.	Утицај концентрације Se у раствору.....	102
4.2.1.3.	Утицај времена контакта - кинетика процеса	104
4.2.2.	Кинетички модели адсорпције за синтетичке растворе	105
4.2.2.	Регенерације адсорбента.....	111
4.2.3.	Адсорпција Se из узорака пијаће воде.....	112
5.	ЗАКЉУЧАК.....	113
5.1.	АДСОРБЕНТ ER/DETA/FO/FD	113
5.2.	АДСОРБЕНТ A-LMS Fe ₃ O ₄	114
6.	ЛИТЕРАТУРА.....	116
	БИОГРАФИЈА АУТОРА	138
	Изјава о ауторству.....	147
	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	148
	Изјава о коришћењу	149
	ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ	151

1. УВОД

Индустријска постројења генеришу велике количине различитих типова отпадних вода које садрже штетне и токсичне материје. Контаминација селеном у површинским и подземним водама и у речним сливовима један је од великих проблема данашњице (Devi & Snow, 2021). Присуство селена у води за пиће и његов штетан утицај на здравље људи и животиња је проблем са којим се суочавају многе земље. Конвенционални материјали и методе, а тренутно технологија у употреби, не могу да задовоље строге захтеве и утврђене критеријуме за квалитет воде. Повећање свести о штетности селена у води за пиће утиче на повећање обима нових истраживачких метода и материјала за уклањање селена, тако да је контаминација селеном (Se) постала светски феномен (Noreen et al., 2020).

Површинска функционализација и модификација макропорозних смола и целулозних материјала које побољшавају физичкохемијска својства материјала, омогућавају примену истих у различитим областима науке и технологије, а посебно је интересантна њихова примена у процесима пречишћавања вода.

Природни материјали који потичу из отпадних материјала или обновљивих извора који се користе у процесима за уклањање загађивача из воде имају све већи значај у истраживањима у области заштите животне средине. Развој ових материјала за уклањање загађивача из вода изазива повећано интересовање због њихове велике заступљености, ниске цене и повољног утицаја на животну средину (Porović A., 2020).

Ова дисертација се бави испитивањем могућности уклањања селена применом адсорбенса на бази модификоване макропорозне смоле импрегнираним гвожђе(III)оксидом (ER/DETA/FO/FD) и лигнин микросферама са наночестицама магнетита (A-LMS Fe₃O₄).

Истраживања у овој докторској дисертацији усмерена су на добијање одрживих материјала (адсорбената), дефинисање процеса адсорпције и потенцијалне примене у процесима пречишћавања вода за ефикасно уклањање селенита.

О значају ове теме и развој сличних материјала сведочи велики број објављених научних радова у последњих неколико година. У том контексту истраживања у овој докторској тези доприносе бољем разумевању процеса адсорпције коришћењем ових материјала за уклањање селенита из синтетичких узорака воде и реалних узорака воде за пиће са територије Републике Србије.

Карактеризација адсорбента пре и после адсорпције извршена је применом следећих техника: инфрацрвена спектрометрија са Фуријеовом трансформацијом (FT-IR), рендгенска дифракциона анализа (XRD), скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (SEM/EDS). За анализу концентрације селена и анјона у раствору примењене су методе масене спектрометрије са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-MS) и јонска хроматографија (IC).

Ефикасност адсорпције селенита испитивана је променом: масе адсорбента, времена контакта, почетне концентрацијом селена у раствору, рН вредности раствора, у лабораторијским условима у шаржном систему рада. Адсорпциона равнотежа за уклањање селенита прорачуната је применом Лангмировог, Фројнлиховог и Темкиновог модела, док је кинетика адсорпције проучавана псеудо-првим, псеудо-другим моделом и моделом међучестичне дифузије.

Сви раствори који су коришћени у експерименталном делу докторске дисертације су високог квалитета. Хемијско једињење Na_2SeO_4 (аналитичке чистоће, Сигма-Алдрих, Сједињене Америчке Државе) растварано је са дејонизованом водом (отпорност 18 $\text{M}\Omega$) да би се припремила одговарајућа концентрација за експерименте адсорпције. Раствор NaOH (аналитичке чистоће, Термохемија, Београд, Србија) концентрације $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ коришћен је за експерименте десорпције. рН вредност раствора је мерена помоћу рН метра WTW 7310, Ино лаб. Концентрација Se у раствору је мерена употребом инструмента ICP-MS (модел Agilent 7700, Agilent Technologies, Tokio 192-8510 Japan) методом екстерне калибрације.

Експерименти су изведени у трипликату и при статистичкој анализи коришћене су просечне вредности. Такође, интерпретација резултата је урађена

употребом софтвера *Minitab*. Експерименти су рађени насумичним редоследом како би се осигурало да на резултате не утичу неконтролисани фактори и да би експерименталне грешке биле правилно процењене. Процена грешке у облику *error bar*-а су мање од симбола који су приказани на сликама.

За проверу експерименталних података коришћена је ANOVA статистичка метода провере променљивих у софтверском пакету *OriginPro 8*, да би се одредили кинетички параметри процеса адсорпције Se(VI) применом адсорбента ER/DETA/FO/FD и A-LMS Fe₃O₄ и на основу њих модел адсорпције.

За обраду добијених експерименталних података коришћени су програмски пакети: *Visual Minteq*, *Minitab*, *OriginPro 8* и *Microsoft Excel 2016*. Моделовање процеса адсорпције је урађено методом линеарне регресије, а статистичка анализа променљивих (ANOVA) са проценом статистичке грешке коришћена је за проверу експерименталних података и регресиона анализа променљивих (ANOVA) за процену утицаја интеракција променљивих на процес десорпције.

Резултати ове дисертације указују на могућност ефикасног уклањања селената из вода применом природних полимера из отпадних сировина дајући допринос у области заштите животне средине уз примену принципа одрживог развоја и циркуларне економије.

1.1. СЕЛЕН – ОСОБИНЕ, ПРИМЕНА, ИЗВОРИ ЕМИСИЈЕ У ЖИВОТНОЈ СРЕДИНИ

Селен (Se) је металоид са атомским бројем 34, у земљиној кори је присутан као 70. елемент. Први га је открио шведски хемичар Џонс Џакоб Берзелиус (Jons Jacob Berzelius) 1818. године, при припремању сумпорне киселине. Назвао га је по грчкој речи *selena*, што значи „месец“. Селен је деценијама после његовог открића био готово непримећен све до 1957. године када је идентификована његова нутритивна вредност код животиња. Интересовање истраживача за селен је значајно порасло када је доказана његова нутритивна улога као оксиданса али и токсичност за људска бића (Devi & Snow, 2021).

Селен је широко распрострањен у Земљиној кори, где његова концентрација износи око 0,004 $\mu\text{g g}^{-1}$, док у морској води износи 0,09 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Просечна глобална концентрација у земљишту је $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ (односно у распону од $0,01\text{-}2 \mu\text{g g}^{-1}$). Селен се у животној средини јавља у органском и неорганском облику. Органски облик укључује селено-аминокиселине, селено-пептиде и селено-протеине. Неоргански облици селена се налазе у различитим минералима у облику селенита, селената, селенида и елементарног селена. То је елемент који се налази у траговима у природним наслагама руда које садрже минерале, попут сулфида и тешких метала.

Пораст концентрације Se у животној средини, односно његова мобилизација је последица људских активности, посебно рударства и металургије, сагоревања угља, прераде нафте, производње пестицида, употребе у пољопривреди, итд., али и природних активности као што су ерозија стена и вулканске ерупције (Yangzhuo He et al., 2018; Zoroufchi Benis et al., 2022).

Комерцијалне количине селена добијају се као нуспроизвод индустрије базних метала и у процесу електролитичке рафинације бакра где се акумулира у анодном муљу. Селен се користи у металургији (40%), производњи стакла (25%), производњи хемикалија и пигмената (10%), електроници (10%), пољопривреди (10%) и другим индустријама (5%) (Zoroufchi Benis et al., 2022). Раст потрошње подстакнут је развојем нових технологија.

Селен се користи у производњи чепова за минирање, катализатора за побољшање селективне оксидације, у легурама бакра, олова и челика за побољшање обрадивости и отпорности на корозију, за производњу посуда и других производа од стакла са натријум-кречним силицијум-диоксидом, у оплатама за облагање ради бољег изгледа и издржљивости; у хемикалијама које делују као вулканизирајуће средство у производњи гума, у танком филму фотонапонске соларне ћелије бакар-индијум-галијум-диселенид (CIGS), са бизмутом као замена за олово, као средство за производњу и обраду месинганих водоводних инсталација.

У индустрији стакла, селен се користи за деколоризацију зелене нијансе изазване нечистоћама присуством гвожђа у стакленим производима и другом силицијумовом стаклу.

Такође, користи се у уметности, у прозводњи стакла рубин црвене боје и у архитектонском стаклу за смањење преноса сунчеве топлоте кроз стакло, за добијање пигмената који производе широк спектар црвене, наранџасте и кестењасте боје (<https://Pubs.Usgs.Gov/Periodicals/Mcs2021/Mcs2021-Selenium.Pdf>, 2021), (Daniel M. Flanagan and Robert D. Crangle, 2017).

Једињења кадмијум-сулфоселенида користе се као пигменти у керамици, глазурама, бојама и пластикама. Пигменти селена имају добру топлотну стабилност, добро реагују на влагу и отпорни су на ултраљубичасте зраке или хемикалије. Селен се такође користи као активни састојак у шампонима против перути.

На снабдевање селеном директно утиче производња бакра и никла из којих се добија као нуспроизвод. Процењена годишња просечна цена селена у 2020. години била је 20,00 \$ по фунти и непромењена је у односу на вредност из 2019. године, а просечне месечне цене стабилне су од новембра 2018. године.

Производња и светске резерве селена у 2019. и 2020. год. приказане су у табели 1, (<https://Pubs.Usgs.Gov/Periodicals/Mcs2021/Mcs2021-Selenium.Pdf>, 2021)

Процена светских резерви селена заснована је на идентификованим налазиштима бакра и просечном садржају селена од 0,05-0,09 ppm (C. Wang et al., 2016). Угаљ генерално садржи између 0,5 и 12 ppm Se или око 80 до 90 пута више од просека за лежишта бакра. Издвајање селена из летећег пепела, иако је технички изводљиво, није економски исплативо применом постојећих технологија (<https://Pubs.Usgs.Gov/Periodicals/Mcs2021/Mcs2021-Selenium.Pdf>, 2021).

Табела 1. Светска производња и резерве Se

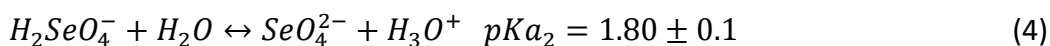
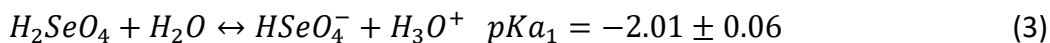
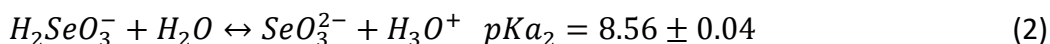
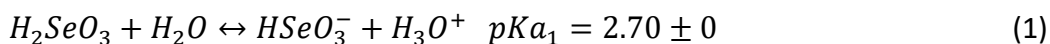
Земља	Рафинеријска производња, (t)		Резерве, (t)
	2019	2020	
УСА	-	-	10000
Белгија	200	200	-
Канада	57	60	6000
Кина	1100	1100	26000
Финска	115	100	-
Немачка	300	300	-
Јапан	740	750	-
Перу	40	40	13000
Пољска	64	65	3000
Русија	150	150	20000
Шведска	19	20	-
Турска	50	50	-
Остале земље	45	45	22000
Укупна светска производња	2880	2900	100000

1.2. ФИЗИЧКЕ И ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ СЕЛЕНА (Se)

У природном окружењу Se се јавља у различитим оксидационим стањима: селенид (-II), елементарни Se (0), селенит (IV), селенат (VI), а гради и органска једињења. У Табели 2. дате су физичке и хемијске карактеристике Se и његова хемијска једињења (H. Zhang et al., 2014).

Генерално, $Se(VI)$ је доминантан код антропогених испуштања у водене екосистеме, док је $Se(IV)$ доминантна врста у испустима као што је летећи пепео из електрана које користе угљак као гориво и у отпадним водама из индустрије прераде нафте (Zoroufchi Benis et al., 2022).

Селенова (H_2SeO_3) и селенска (H_2SeO_4) киселине су дипротичне, тако да присуство анјона Se у великој мери зависи од pH раствора. Вредност коефицијента растворљивости (pK_a) и реакције дисоцијације су дате у следећим једначинама (Zoroufchi Benis et al., 2022):



Табела 2. Физичке и хемијске карактеристике и једињења Se (H. Zhang et al., 2014).

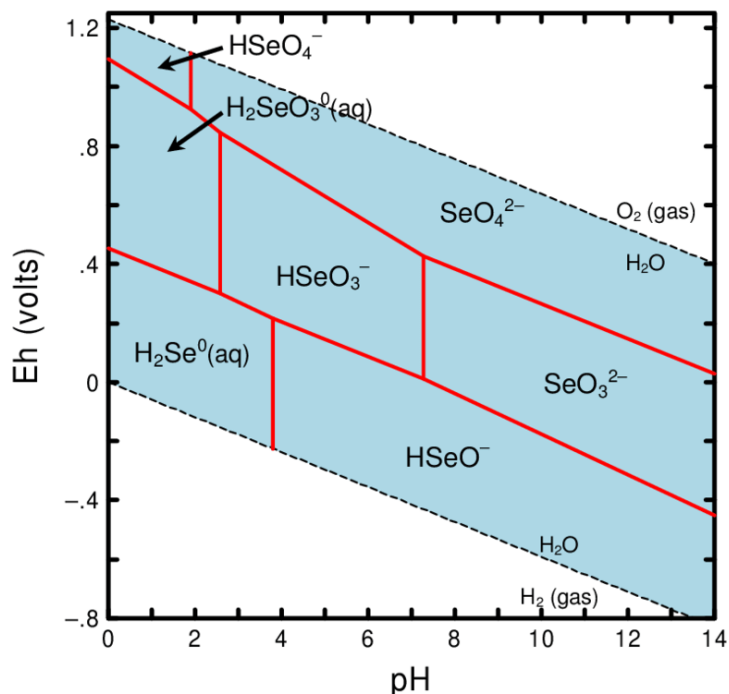
Карактеристике	Селен (Se)
Атомски број	34
Молекулска тежина	78,96
Температура топљења (°C)	221 (црвена); 220,5 (сива); 180 (црна)
Температура кључања (°C)	685
Притисак паре (Pa)	1 mm Hg на 356 °C
Растворљивост у води	не растворљив
Хемијске једињења Se	
Неорганска:	
Селенат [Se(VI)]: SeO_4^{2-} , селенска киселина, $H_2SeO_4^0$, водоник селенат $HSeO_4^-$.	
Селенит [Se(IV)]: SeO_3^{2-} , селенова киселина, $H_2SeO_3^0$, водоник селенит $HSeO_3^-$, селен-диоксид SeO_2 .	
Елементарни Se [Se(0)]: Se^0	
Селенид [Se(-II)]: водоник селенид H_2Se , Se^{2-} , HSe^-	
Органска:	
Диметил-селенид (DMSe): $(CH_3)_2Se$	
Диметил-диселенид (DMDS): $(CH_3)_2Se_2$	
Диметил селен-сулфид: $(CH_3)_2SeS$	
Диметил селен-дисулфид: $(CH_3)_2SeS_2$	
Селенодиглутатион: $GSSeSG$	
Селеноцистеин (SeC): $HSeCH_2CHNH_2 - COOH$	
Селенометиони (SeM): $CH_3Se(CH_2)_2CHNH_2 - COOH$	
Триметилселенијум: $(CH_3)_3Se$	
Селеноцијанат: $SeCN^-$	
Селенопротеини	

У воденим екосистемима (укључујући и подземне воде) pH вредност обично се креће између 6 и 8, тако да се најчешће селен налази у облику оксианјона, односно селенита (SeO_3^{2-}) и селената (SeO_4^{2-}) (Kalaitzidou et al., 2021).

Поред рН вредности, редокс потенцијал (Eh) је још један фактор који може утицати на хемијску врсту Se. Eh-pH дијаграм на слици 1., показује доминантне хемијске врсте селена раствореног у води на температури од 25°C, при укупној активности раствореног селена од 1×10^{-8} M. Слика 1. показује да ће растворени селен бити присутан у оксидационом стању +6 у једињењима као што су ($HSeO_4^-$) при рН вредностима мањим од 2 и (SeO_4^{2-}) при рН већим од 2.

Под умерено оксидационим до редукционим условима, једињења *Se(IV)*, ($H_2SeO_3^0(aq)$), ($HSeO_3^-$) и (SeO_3^{2-}) су доминантна једињења при рН вредностима мањим од приближно 2,5; од 2,5 до 7 и већим од 7, респективно. *Se(-II)* у једињењима ($H_2Se^0(aq)$) и ($HSeO^-$) су доминантна једињења селена при рН вредности око 4 при високо редукционим условима.

Занимљиво је да ови прорачуни хемијских једињења у води сугеришу да ће растворени селен у оксидационим стањима -2, +4 и +6 бити присутан као анјонска врста при рН вредностима већим од 4 и под свим редокс условима унутар опсега термодинамичке стабилности воде (Cantrell et al., 2007).

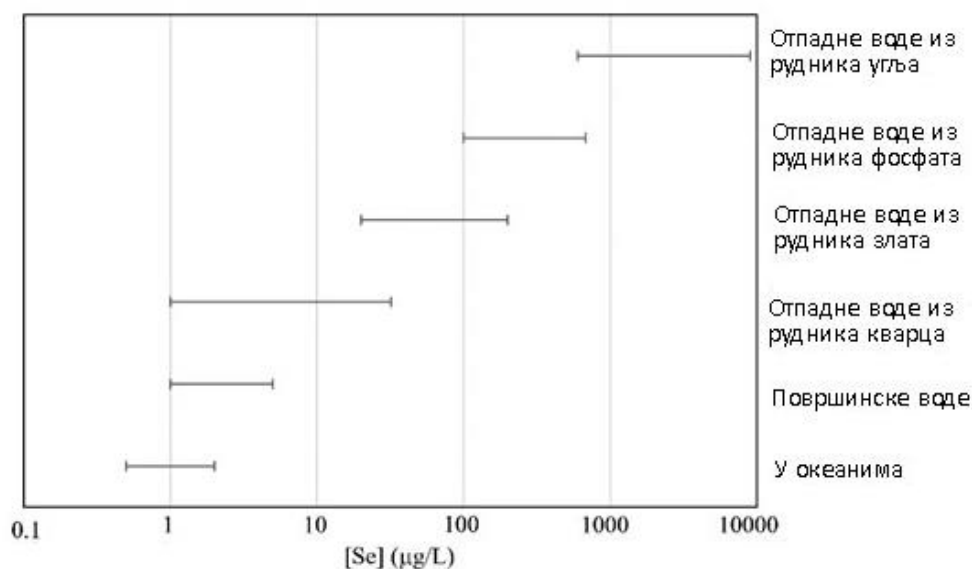


Слика 1. Eh-pH дијаграм доминантних хемијских врста селена раствореног у води. (Укупна активност раствореног селена од 1×10^{-8} M на 25°C.) (Cantrell et al., 2007)

1.3. ИЗВОРИ КОНТАМИНАЦИЈЕ ВОДЕ СЕЛЕНОМ

Значајно ослобађање Se из рударске индустрије учинило је да овај елемент постане загађивач животне средине широм света (Etteieb et al., 2020). Међутим, Se је као загађујућа материја присутна и у другим гранама индустрије. Примери контаминације водених ресурса селеном укључују отпадне воде из: пољопривреде ($140\text{--}1400\ \mu\text{g L}^{-1}$), рударске индустрије ($3\text{--}12\ \mu\text{g L}^{-1}$), рудника угља ($8,8\text{--}389\ \mu\text{g L}^{-1}$), рудника злата ($0,2\text{--}33\ \mu\text{g L}^{-1}$), рудника уранијума ($1600\ \mu\text{g L}^{-1}$); из сирове нафта ($500\text{--}2000\ \mu\text{g L}^{-1}$), сирове нафте из шкриљаца ($92\text{--}540\ \mu\text{g L}^{-1}$), рафинисане нафте ($5\text{--}258\ \mu\text{g L}^{-1}$), отпадне воде из рафинерија нафте ($15\text{--}75\ \mu\text{g L}^{-1}$), уљни шкриљци ($1,3\text{--}5,2\ \mu\text{g g}^{-1}$), руда бакра ($20\text{--}82\ \mu\text{g g}^{-1}$), угаљ ($0,4\text{--}24\ \mu\text{g g}^{-1}$), руда фосфата ($2\text{--}20\ \mu\text{g g}^{-1}$), сагоревање угља ($8,8\text{--}389\ \mu\text{g L}^{-1}$), третман одсумпоравања димних гасова ($1\text{--}10\ \text{mg L}^{-1}$), топионице олова ($3\text{--}7\ \text{mg L}^{-1}$) итд. (Khamkhash et al., 2017; Services, 1999; Zoroufchi Benis et al., 2022).

На слици 2. је приказан опсег концентрација Se у водама различитог порекла на основу литературних података (Bond, 2000; Vujdoš et al., 2005; Cutter & Cutter, 1995; Desborough et al., 1999; Khamkhash et al., 2017).



Слика 2. Концентрација селена у водама различитог порекла

Присуство селена у води за пиће и његова токсичност изазвала је дебату 1970-их година. Генерално, контрадикторна су мишљења о токсичности Se и то је проузроковало разлике у максимално дозвољеним концентрацијама селена у законодавству о пијаћој води: према Светској здравственој организацији (WHO) и Европској комисији (EC) максимално дозвољена концентрација селена у води за пиће је $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (European Commission, 2015; RS2, 2012), док је према Америчкој агенцији за заштиту животне средине (USEPA) максимално дозвољена концентрација је $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2009).

1.4. СЕЛЕН: ЕСЕНЦИЈАЛНИ ИЛИ ТОКСИЧНИ ЕЛЕМЕНТ

Биоакумулативна природа Se у ткивима, храни и организмима, чини Se веома токсичним за људе и животиње. Токсично дејство селена зависи од његовог хемијског облика. У свом елементарном облику, селен је биолошки неактиван, јер има малу растворљивост, с друге стране, неорганска једињења, попут селенита или селената, су веома токсична због своје велике растворљивости. Токсичност органских једињења, попут селенометионина је мања у поређењу са неорганским једињењима. Количине селена од 40–400 $\mu\text{g/dan}$ су неопходне за развој и нормалан раст и одржавање хомеостатских функција.

Недостатак селена у исхрани ($<3 \mu\text{g/dan}$) може ослабити имуни систем и изазвати Кешанову (Keshan) и Кашин-Бекову (Kashin-Boeck) болест, а са друге стране веће концентрације ($>400 \mu\text{g/dan}$) могу изазвати гастроинтестиналне, респираторне и кардиоваскуларне проблеме. Такође, може се јавити прекомерни каријес, губитак косе, ломљење ноктију, дах са мирисом на бели лук, промена боје коже и ментални проблеми (Coppinger & Diamond, 2001; Devi & Snow, 2021; Pedrero & Madrid, 2009).

Селен као есенцијалан олигоелемент који се налази у саставу селенопротеина који граде неколико ензима са антиоксидатном функцијом и улогом регулисања метаболизма хормона штитасте жлезде, синтезе DNA, плодност и репродукцију, и помаже у смањењу интрамолекуларне дисулфидне везе. Потврђено је да селен има позитивне ефекте по здравље, јер учествује у

процесима раста, јачања имунитета, спречавању настанка и прогресије артериосклерозе и заштити од малигнух болести (Hariharan & Dharmaraj, 2020). Много различитих врста природних и синтетичких органо селенијумових једињења су истражена као антипролиферативна средства (деловање лека којим се спречава размножавање туморских станица) (Gandin et al., 2018).

Код људи поремећаји који настају због недостатка селена повезани су са учесталом појавом кардиоваскуларних и других обољења која су у вези са оксидативним стресом, поремећајем функције штитне жлезде, појава цирозе јетре, малигнух болести, а у појединим регијама са настанком Кешанске и Кашин-Бекове болести (Fairweather-Tait et al., 2011).

Недостатак селена, као и у случају тровања, прво је описан код животиња као: неплодност, успорен раст, слабост срчаног и скелетних мишића са калцификацијама (болест белих мишића код стоке у Аустралији, Новом Зеланду, Орегону), затим обољења позната као *diatesis exudativa* код живине и *hepatitis dietetica* код свиња (Merican Yücel et al., 2020).

Најчешћи узроци недостатка селена код људи настају услед неадекватне или једноличне исхране намирницама које не садрже довољне количине селена, код упражњавања специјалних дијета (веган дијета), код фенилкетонурије, цистичке фиброзе, као и код дуготрајне тоталне парентералне исхране. Недовољна апсорпција селена јавља се код обољења дигестивног тракта, неизбалансиране исхране код деце и старијих људи, а повећан утршак и елиминација селена код физичког напора, хипертиреозидизма и фебрилних стања, као и код изложености радијацији, токсичним супстанцама и цитостатицима (Basković, 2005).

Проучавање повезаности дефицита селена са обољењима људи почиње крајем седамдесетих година прошлог века, када је описана Кешанска болест у облику промена на срчаном мишићу код деце и жена у репродуктивном периоду и била је заступљена у појединим регијама Кине које су сиромашне селеном.

Кашин-Бекова болест јавља се у виду деформитета костију и зглобова услед некротичне дегенерације изазване оксидативним оштећењем хондроцита, заступљена је у Кини, Северној Кореји и Сибиру (Basković, 2005).

Изложеност токсичном деловању селена углавном настаје на три начина. Први начин је акумулација селена у биљкама које расту на земљишту са повећаном концентрацијом, други начин је превелики унос из хране или медицинским препаратима, трећи начин је унос из контаминираних воде. Према степену изложености и уносу селена тровања могу бити хронична, акутна и субакутна. Важно је напоменути да старост животиња и људи има велику улогу у изложености тровању, јер су одрасли више толерантнији од младих (Raisbeck, 2000).

Тачан механизам токсичности селена није у потпуности познат. Међутим, претпоставља се да селен инхибира ензиме за дисање ткива заменом сумпора селеном у неким есенцијалним протеинима и вероватно инхибира активност неких сулфхидрилованих ензима смањењем нивоа глутатиона (GSH) у ткивима. Такође је пријављено да то доводи до стварања реактивних врста кисеоника (ROS), другим речима, има прооксидантну улогу (Mercan Yücel et al., 2020; Mézes & Balogh, 2009).

Међутим, при повишеним концентрацијама, пријављено је да изазива токсичност и оксидативни стрес који доводи до хроничних болести званих селеноза. Токсичност селена је проузрокована његовом реактивношћу са тиолима, што утиче на интегритет и/или функцију протеина за поправку DNA и стварање врста слободних радикала које изазивају оштећење DNA. Дуготрајно уношење селена изазива структурне недостатке, ломљивост косе, слојевитост ноктију и едем плућа. За хроничну селенозу је првенствено познато да је повезана са континуираним и дуготрајним уношењем воде за пиће загађене селеном (Fairweather-Tait et al., 2011).

Унос преко 5 mg дневно даје клиничку слику хроничног тровања – селенозе у виду: опадања косе и слабљења ноктију, осећања металног укуса у устима, мириса зноја на бели лук, каријеса, бронхопнеумоније и едема плућа, надражаја гастроинтестиналног тракта са дијарејом, као и менталне конфузије и неуротоксичности (неуропатија). Токсични ефекти зависе од врсте унетог Se (органификовани или неоргански), а и од истовременог уноса антиоксидансних витамина С и Е који ублажавају негативни ефекат вишка слободних радикала (Nuttall, 2006).

Акутно, субакутно и хронично тровање селеном може се уочити у живим организмима због уноса селена из различитих извора. Рани симптоми акутног тровања селеном укључују хипотензију и тахикардију. Смрт је обично последица периферне вазодилатације или директне депресије миокарда. Код акутног тровања селеном могу се јавити повраћање, бол у трбуху или дијареја. Плућни едем се развија као тешка компликација. Неуролошки знаци укључују тремор, грчеве мишића, немир, збуњеност, делиријум и кому (Nuttall, 2006).

У азијским земљама, посебно Индији, уочено је присуство до $69,5 \mu\text{g L}^{-1}$ селена у подземним водама на различитим локацијама у држави Пенџаб. Болест животиња која се локално назива „Дегнала“ утврђено је да је повезана са високим уносом селена кроз сточну храну која се узгаја на алкалним земљиштима државе Хариана. Загађење селеном је примећено и на северној хемисфери, Аустралији, Новом Зеланду и неким европским земљама. Загађење селеном вероватно није доказано у другим регионима света због недостатка свести и недоступности опреме за мониторинг и анализу на лицу места.

На основу горе наведених чињеница, потребно је пратити и контролисати садржај селена у води за пиће, која углавном садржи оксианјон четворовалентног или шестовалентног селена. Узевши у обзир токсичност као последицу повишених концентрација, постављена је максимална дозвољена гранична вредност селена у води за пиће, која према Светској здравственој организацији износи $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pettine et al., 2015).

Према наведеним подацима, неопходно је предузети опсежне мере за управљање ризицима кроз процесе пречишћавања воде или контролу антропогених активности које узрокују повећано загађење селеном у водним ресурсима.

Према Уредби о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање (Сл. Гласник РС, бр. 67/2011, 48/2012 и 1/2016), према поглављу 7, граничне вредности емисије отпадних вода из објеката и постројења за прераду и фину обраду метала, из процеса емајлирања, гранична вредност емисије на месту испуштања у површинске воде за селен износи 1 mg L^{-1} .

1.5. МИНЕРАЛИ ГВОЖЂА

Гетит ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) је по хемијском саставу гвожђе(III)оксихидрат са 89,86% Fe_2O_3 и 10,14% H_2O . Ствара се у седиментном циклусу распадањем минерала који садрже гвожђе (сулфиди, оксиди, карбонати и силикати). Гетит се такође ствара неорганским или биогеним обарањем из вода која садрже гвожђе. Велике количине гетита стварају се распадањем серпентина у површинским условима (Janić S., 1989).

Магнетит (Fe_3O_4 , $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) је по хемијском саставу гвожђе-оксид са 72,4% Fe и 27,6% O. Главна карактеристика по којој се разликује од других сличних минерала је јак магнетизам који нестаје при загревању на 580°C и поново се враћа хлађењем. Настаје директно диференцијацијом базичне магме, може се наћи и у хидротермалним лежиштима (Janić S., 1989).

Гвожђе је најзаступљенији редокс елемент у земљиној кори, у природни се налази у облику феро и фери јона. Минерали гвожђа као што су магнетит, хематит, гетит и пирит се обично налазе у земљишту, наносима и другим седиментима. Гвожђе се може трансформисати из чврстог у јонски облик кроз реакције растварања и таложења и служи као извор за различите реакције у воденој средини. Поред тога, валентна конверзија између Fe(III) и Fe(II) такође омогућава гвожђу да учествује у реакцијама као акцептор и дозор електрона; стога је биогеохемијско кружење гвожђа повезано са циклусима многих других елемената, укључујући угљеник, сумпор, азот, фосфор и елементе у траговима као што је арсен (Y. Liu et al., 2023).

Сорпција јона метала на површини магнетита се одвија преко протонираних ($\equiv \text{Fe}-\text{OH}_2^+$) и депротонираних ($\equiv \text{Fe}-\text{O}^-$) површинских места (Singh et al., 2009).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. ПОСТУПЦИ УКЛАЊАЊА СЕЛЕНА ИЗ ВОДЕ

Нове технологије пречишћавања отпадних вода на првом месту стављају економску исплативост, јер конвенционалне технологије које се користе имају високе оперативне трошкове. Уклањање загађивача из отпадних вода може се постићи различитим хемијским и физичкохемијским методама (Božić, 2016).

Уклањање Se из отпадних вода представља изазов, јер је условљен различитом растворљивошћу, оксидационим стањима и присутност осталих загађивача. Дакле, идентификовање врста Se у воденим системима и адекватна технологија уклањања захтева дубоко разумевање његове биогеохемије и хемијских врста. Заправо, различите хемијске врсте селена имају различит степен токсичности и утврђено је да је уклањање селенита релативно једноставно конвенционалним третманом, у односу на сложени третман уклањања селената (Holmes & Gu, 2016). Отпадне воде могу се испуштати у реципијент уз претходно пречишћавање на начин и до нивоа како то локални закони налажу.

Методe за уклањање селена из воде су: реверзна осмоза (РО), нанофилтрација (НФ), јонска измена, ко-преципитација, биолошки третман, хемијска редукција, коагулација, адсорпција применом различитих врста адсорбенса.

У спектру метода које се развијају за уклањање селена из отпадних вода, метода адсорпције применом природних адсорбенса, показала се као једна од ефикаснијих.

2.2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА

Методe за физички третман обухватају реверзну осмозу, нанофилтрацију и јонску измену. Ове методe се у комбинацији са другим методама примењују за пречишћавање индустријских отпадних вода, рудничких отпадних вода и др.

Реверзна осмоза за уклањање селена има примену у индустрији, док нанофилтрација има примену у лабораторијским условима и пилот постројењима (Etteieb et al., 2020; Holmes & Gu, 2016). Реверсна осмоза користи се за филтрирање отпадне воде кроз мембрану која је непропусна за Se оксианјоне. Процес је применљив и лако подесив и може се постићи да концентрација Se јона у финалном раствору буде мања од $5 \text{ } (\mu\text{g L}^{-1})$, што задовољава законске прописе. Недостаци овог процеса су високи капитални и оперативни трошкови, потреба за предtretман коагулацијом/флокулацијом и/или ултрафилтрацијом. Процес захтева редовно одржавање, контролу и чишћење мембрана и висок радни притисак. Такође, у неким случајевима је потребан додатни третман раствора пре испуштања (Richards et al., 2011).

Нанофилтрација представља потенцијану методу за третирање вода са Se, при чему се врши филтрирање отпадне воде кроз мембрану која је непропусна за Se оксианјоне. Ова технологија се може користити за третирање рудничких вода које садрже ниску концентрацију Se јона. Низак радни притисак на мембрани врши раздвајање загађивача од воде на основу молекуларне величине и јонског наелектрисања, и дозвољава да вода прође кроз мембрану, а на мембрани се задржавају загађивачи. Овом методом може се постићи да концентрација Se јона у финалном раствору буде мања од $5 \text{ } (\mu\text{g L}^{-1})$. Недостаци овог процеса су високи капитални и оперативни трошкови, утицај присуства других јонских врста, суспендованих честица и сл., док су трошкови одржавања и контроле процеса мали (Richards et al., 2011).

Разне врсте композитних мембрана за нанофилтрацију су примењене за уклањање селенита и селената. Развијена је нова нанокомпозитна танкопластична мембрана, која садржи полихедрал олигометрични "silsesquioxane" у селективном слоју (POSS) и у облику танког филма за нанофилтрацију (Yingran He et al., 2016). Такође, развијена је композитна мембрана у облику танког филма (TFC) која се састоји од *zwitterionic co-polimera* растворљивог у води (P[MPC-co-AEMA]), који је побољшао ефикасност уклањања селенита и селената (Yangzhuo He et al., 2018; Yingran He, Liu, et al., 2018; Yingran He, Zhao, et al., 2018).

Метода јонске измене за уклањање селена је корисна и широко примењена физичко-хемијска метода за пречишћавање вода. Процес јонске измене употребом FerrIKS A33E смоле за уклањање селена имао је ефикасност уклањања која је износила од 96-100 % за оба оксианјона. Међутим, присуство високих концентрација сулфата током пречишћавања отпадних вода које су настале одсумпоравањем димних гасова (FGD - flue-gas-desulfurization), довело је до смањења ефикасности уклањања на 25% за селенит и 33% за селенат. Да би се решио овај проблем, извршена је претходна обрада вода баријум-хлоридом и на тај начин је повећана ефикасност третмана на 34% и 84% за селенит и селенат, респективно (Staicu et al., 2017).

Ефикасност уклањања селена из воде испитивана је употребом зрнастих материјала са двоструким хидроксилним слојем (Granular Layered Double Hydroxide - LDH) (M. Li et al., 2017), синтетичким смолама које се лако могу претворити у функционалне смоле и на основу њихових карактеристика могу се лако прилагодити потребној примени и селективности за одређене анјоне ("Eval. Treat. Options to Reduce Water-Borne Selenium Coal Mines West-Central Alberta.," 2016; Khakpour et al., 2014; Nakayama et al., 1984; You et al., 2001), такође синтетисана је хелатна смола тиоуреа – формалдехид (TUF) (Sharrad et al., 2012).,

Недостатак јонске измене при употреби смоле су утицај конкурентских загађивача у раствору. Сулфати се обично јављају у отпадним водама у много већим концентрацијама него селен и може да се деси брзо засићење смоле сулфатним јонима (Nishimura, T., Hashimoto, H., & Nakayama, 2007).

Методe биолошког третмана помоћу микроорганизама је применљива и економична метода, којом се може добити пречишћена вода са концентрацијом од неколико $\mu\text{g L}^{-1}$ селена. Бактерије које се користе за редукцију селената и селенита су терминални акцептори електрона током ћелијског дисања. Ове методе су засноване на природној способности бактерија, гљивица и алги за процес метилирања Se и његовог претварања у гасовите облике. Предности ових метода су ниска цена трошкова одржавања и могућности примене ин-ситу, а недостаци су: подешавање параметара околине (pH, температура и ко-фактори), потребно је

обезбедити хранљиве састојакe, неопходно је раздвајања биљних врста и воде, дуго време боравка отпадних вода (Sandy & DiSante, 2010; Santos et al., 2015).

Хемијска и физичка сличност између селена (Se) и сумпора (S) показује да ова два елемента имају заједничке метаболичке путеве у биљкама. Присуство једињења Se и S указује на то да се ови елементи такмиче у биохемијским процесима који утичу на усвајање, премештање и асимилацију током развоја биљака. Ипак, на основу малих, али кључних разлика у реактивности и другим метаболичким интеракцијама закључује се да неки биохемијски процеси који укључују Se могу бити искључени из оних који се односе на S. На основу генетских података који су коришћени у био инжењерским истраживањима биљака, добијени су подаци о функцији сулфатних транспортера и кључних ензима сумпора, асимилационог пута у вези са акумулацијом Se и његовим метаболичким процесом (Sors et al., 2005).

У случају рудничких отпадних вода, редукција Se бактеријама може бити инхибирана повећаном концентрацијом нитрата. Да би се превазишао овај проблем испитивана је комбинација више соја бактерија (*Pseudomonas*, *Lysinibacillus* и *Thauera*) на истовремену редукцију селената и нитрата из природног мочварског седимента на који су имале утицај рудничке воде (Subedi et al., 2017). Овом комбинацијом могу се потенцијално третирати отпадне воде које истовремено садрже оба загађивача.

Урађене су многе експерименталне студије употребе биореактора који користе различите заједнице микроорганизама за третирање отпадних вода контаминираних селеном. Биолошки третмани се могу поделити на: пасивне биолошке третмане (Luek et al., 2017), редне реакторе за секвенцирање (H. W. Kim et al., 2020), електро-биохемијске реакторе (Opara et al., 2014), реакторе са флуидизованим слојем (Performance et al., 2011), реакторе са биофилм мембраном на бази водоника (Yuan et al., 2018), АВMet[®] систем, проточне реакторе са анаеробним муљем (Zeng et al., 2019), комбиновани процес нула валентног гвожђа (zero valent iron - ZVI) и бактерија за редукцију селената (J. Liu et al., 2018),

комбиновани процес активирани глинице и биореактора (Ji et al., 2020), биореактор са гљивама (Sabuda et al., 2020).

Примена нула-валентног гвожђа (енгл. zero valent iron - ZVI) проучавана је за уклањање Se (VI) из воде (Y. Zhang et al., 2005). Компанија Harza Engineering је 1986. године патентирала процес заснован на примени Fe^0 , познат као Harza процес за уклањање токсичних метала из отпадних вода. Harza процес је успешно тестиран за третирање пољопривредних вода добијених одводњавањем, а загађених селеном. Степен уклањања Se је био задовољавајући, али брзо запуњавање филтера представља проблем тако да је систем оцењен као ефикасан али неодржив (Hu, R, Gwenzl, 2019). Предности ZVI процеса су истовремени третман селенита и селената и истовремена редукција селената и адсорпција селенита, а недостаци су: зависност од рН вредности и температуре, дуго време процеса, пасивизација ZVI, стварање производа корозије гвожђа, присуство раствореног кисеоника и других анјона који ометају адсорпцију, складиштење и одлагање муља (Etteieb et al., 2020; Frankenberger et al., 2004; Huang et al., 2013; Sandy & DiSante, 2010; Yoon et al., 2016).

Да би се превазишао губитак реактивности гвожђа, развијен је нови ZVI поступак хибридизацијом нула-валентног гвожђа са магнетитом и Fe(II) (Huang et al., 2012). Овај систем, означен је као хибридно нула валентно гвожђе (hZVI) и утврђено је да има високу реактивност. Експерименти уклањања селена из отпадних вода насталих у процесу десулфуризације димних гасова из термоелектрана које користе угаљ, коришћењем hZVI технологије показали су скоро 100% ефикасност уклањања селена (почетна концентрација селена је износила 2–3 mg L⁻¹, углавном у облику селената, док је крајња концентрација била мања од 10 µg L⁻¹ (Huang et al., 2013).

2.3. УКЛАЊАЊЕ СЕЛЕНА ПРИМЕНОМ МЕТОДА АДСОРПЦИЈЕ

Адсорпција је најједноставнија, јефтинија и најефикаснија метода за уклањање тешких метала и металоида из воде. У научној литератури, уклањању

селена из воде применом процеса адсорпције посвећује се посебна пажња, посебно развоју и примени различитих врста адсорбената. Материјали за адсорпцију класификовани су у: органске смоле, оксиде метала и минерала (укључујући појединачне и мешане оксиде и хидроксиде), адсорбенте на бази угљеника (активни угљеник и графен), биосорбенте и адсорбенте добијене из природног отпада. Са друге стране адсорпција има недостатке, као што су зависност од рН вредности, температуре, утицаја конкурентских јона (посебно сулфата) и трошкови повезани са регенерацијом и одлагањем истрошених адсорбената (Ali & Shrivastava, 2021; Devi & Snow, 2021).

2.3.1. Адсорбенти на бази оксида метала и силицијум-диоксида

Оксиди алуминијума, гвожђа и силицијум-диоксида, у природним или синтетизованим облицима, могу се применити за уклањање селена. Поред велике специфичне површине, оксиди углавном имају високу тачку нултог наелектрисања (pH_{ZPC}), због чега је чврста површина позитивно наелектрисана у широком опсегу рН вредности и има већи афинитет за адсорпцију оксианјона селена. Проучаване су врсте интеракције између селенита и селената са минералним оксидима и показано је да селенат формира слабо повезани комплекс са спољном сфером (енгл. *outer sphere*), а да селенит формира чврсто повезан комплекс са унутрашњом сфером (енгл. *inner-sphere*) (Devi & Snow, 2021; Hayes et al., 2016).

Истраживања су потврдила запажање да је активирана глиница која се углавном састоји од алуминијум-оксида (Al_2O_3), добар материјал за примену у процесима адсорпције (N. Jordan et al., 2011; Norbert Jordan, Marmier, et al., 2009; Szlachta & Chubar, 2013). Припрема се врши дехидратацијом алуминијум-хидроксида на високој температури. Активирана глиница има добра физичка својства, добро развијену макро и мезо порозну структуру и велику специфичну површину, вредност pH_{ZPC} је у опсегу 8,4-9,1 (T. F. Lin & Wu, 2001; Su et al., 2008). Активирана глиница се показала неефикасном за $Se(VI)$, а адсорпција и

перформансе за Se(IV) зависе од рН вредности и присуства SiO₂ и арсена у раствору (Su et al., 2010).

Окси-хидроксиди и оксиди гвожђа, попут магнетита (Fe₃O₄) (Norbert Jordan, Lomenech, et al., 2009; S. S. Kim et al., 2012; Martínez et al., 2006; Verbinnen et al., 2013), хематита (α-Fe₂O₃) (Norbert Jordan, Marmier, et al., 2009), магхемита (γ-Fe₂O₃) (N. Jordan et al., 2013), FeOOH комерцијалног адсорбента (Sharrad et al., 2012) и наночестица гвожђе оксида/хидроксида (Zelmanov & Semiat, 2013) проучавани су као адсорбенти селена. Бинарни метални оксиди, Al(III)/SiO₂ и Fe(III)/SiO₂, припремљени су како би се побољшала способност адсорпције SiO₂ за Se(IV) и Se(VI) (Chan et al., 2009).

Доказано је и да титан-диоксид (TiO₂) адсорбује различите врсте селена (N. Jordan et al., 2011; Shi et al., 2009; Lei Zhang et al., 2009). Анатаза је један од полиморфних облика титан-диоксида, који је нетоксичан минерал, са високом хемијском стабилношћу, великом специфичном површином и способношћу да оксидује и умањи присуство бројних загађивача. Тачка нултог наелектрисања pH_{ZPC} анатаса износи 6,3 (на 25 °C) и адсорпција обе врсте селена на анатасу се постепено смањује са порастом рН вредности, а самим тим и ефикасност уклањања селената, при чему адсорпција селената постаје занемарљива за рН вредност изнад 6 (N. Jordan et al., 2011; Norbert Jordan et al., 2013; Shi et al., 2009; Lei Zhang et al., 2009).

2.3.2. Адсорбенти на бази угљеника

Активни угљеник је најчешће коришћени комерцијални адсорбент за пречишћавање воде. Његова ефикасност на уклањању бројних органских загађивача је добро позната, али његова адсорпциона способност за метале није увек задовољавајућа. Активни угљеник у зрнастом облику (Granular Activated Carbon - GAC) примењује се у континуираним процесима. Третман активног угља гвожђем је истраживан како би се побољшала његова способност уклањања оксианјона, иако се при овом третману обично смањује његова специфична површина и запремина пора (Gu et al., 2007; Sigrist et al., 2014; Wasewar et al., 2009;

N. Zhang et al., 2008). Занг и сар. синтетисали су зрнасти активни угљеник пресвучен гвожђем (Fe-GAC) који је испитиван за уклањање селенита и резултати су показали његово значајано уклањање и то у широком опсегу рН вредности (од 2 до 8). Кинетика адсорпције је пратила псеудо модел другог реда и било је потребно 48 сати за постизање равнотежног стања (више од 90% Se адсорбује се за 6 часова). Адсорпционе изотерме су генерално добро описане Лангмировим моделом (N. Zhang et al., 2008).

2.3.3. Биосорбенти и адсорбенти добијени из природног отпада

Поред комерцијалних и синтетичких адсорбената, многи други материјали су истражени као не конвенционални адсорбенти за уклањање загађивача из воде. Циљ истраживања биосорбената и адсорбената добијених из природног отпада је да се пронађе јефтина (low-cost) алтернатива традиционалним адсорбентима, избегавајући трошкове за њихову припрему и регенерацију, као и за искоришћење отпада и природних, лако доступних материјала.

Употреба адсорбената на бази природних материјала, као што су полимери из биомасе, хемицелулоза и лигнин за третман отпадних вода имају све већу примену због своје економичности, великих количина које настају у производњи папира и способности уклањања загађивача.

Пољопривредни отпади који су употребљени за припрему угљеничног сорбента, врућим третманом сумпорном киселином су: љуска кикирикија (El-Shafey, 2007a) и пиринчана љуска (El-Shafey, 2007b). Овај третман делимично врши оксидацију целулозе и хемицелулозе, стварајући функционалне групе (-COOH, -OH) на површини адсорбента. SEM и XRD анализе показале су присуство елементарног селена као честице на површини адсорбента, што указује на редукцију Se(IV) у Se(0), која се одвија на површини адсорбента. Физичко-хемијска испитивања указују да је дошло до оксидације угљеника на површини љуске кикирикија и љуске пиринча предходно третираних сумпорном киселином (El-Shafey, 2007a, 2007b). Биосорбенти као што су црвена печурка (*Ganoderma lucidum*) (Nettem &

Almusallam, 2013), гљива (*Ascomicota*) (Sabuda et al., 2020), водени зумбул (*Eichhornia crassipes*) и мала сочивица (*Lemna minor*) (González-Acevedo et al., 2012), зелене алге (*Ulva rigida* и *Cladophora sericea*) (Filote et al., 2017), зелена микроалга (*Chlorella vulgaris*) (Gan et al., 2019), нуспроизвод осушена биомаса - пекарски квасац (*Saccharomices cerevisiae*) (Khakrour et al., 2014; J. Wang & Chen, 2006) и природни отпад попут рибље крљушти (Kongsri et al., 2013) испитивани су за биосорпцију оксианјона Se.

2.4. НАНОМАТЕРИЈАЛИ ЗА УКЛАЊАЊЕ СЕЛЕНА ИЗ ВОДЕ

У новије време наноматеријали привлаче велику пажњу због своје ефикасне примене у различитим областима, тако и у технологијама за пречишћавање вода. Изузетне карактеристике наноматеријала и честице нано размера обезбеђују добра адсорпциона својства. Велики број студија описује способност нано-материјала да ефикасно уклоне различите загађиваче из воде. Сматра се да је селен загађивач који се тешко уклања из воде због своје растворљивости и различитих оксидационих стања. У последње време велико интересовање истраживача је изазвала примена наноматеријала за уклањање селена због високе ефикасности и капацитета уклањања (Yangzhuo He et al., 2018).

2.4.1. Наноматеријали на бази оксида гвожђа за адсорпцију Se из воде

Имајући у виду да селенат у земљишту и седиментима првенствено реагује са Fe(III) оксидом и хидроксидима Fe, примењени су синтетички и природни адсорбенти на бази гвожђа за уклањање селената (Peak & Sparks, 2002). Наноматеријали су нови материјали у области адсорпције и показали су се врло ефикасним за уклањање селена. Уклањање селена коришћењем наноматеријала као адсорбената показала се као атрактивна техника због својих специфичних својства као што су велика специфична површина, лако доступне поре, процеси десорпције итд. Наноматеријали у зависно од састава и функционалности могу бити: наночестице на бази једног или више метала, магнетне наночестице и нанокомпозити (Devi & Snow, 2021).

Испитивани су различити адсорбенти на бази графена за различите врсте загађивача, укључујући тешке метале, анјоне, боје и друге органске загађиваче (Lei et al., 2014)(L. Li et al., 2013)(Yan et al., 2014). Хидрофилни једнослојни графенски оксид има велику специфичну површину, тако да лако долази до измене хидроксилних и карбоксилних функционалних група на површини. Материјал добијен модификацијом оксидних листића графена магнетним наночестицама гвожђе-оксида (магнетни наноконтрол оксида графена) је коришћен за уклањање Se(IV) и Se(VI) из воде. Важне предности адсорпције магнетним наноконтролом оксида графена је велика ефикасност за обе врсте оксианјона Se, велика брзина адсорпције и брзо раздвајање чврсто/течних фаза (спољним магнетним пољем) (Fu et al., 2014).

Сингл Fe наночестице као адсорбент је проучавао Гонзалес и сар. за адсорпцију селена нанокристалним гвожђе(III)-оксидом (Fe_3O_4) који су синтетисани помоћу микроталасне и без помоћи микроталасне технике (Gonzalez et al., 2012). Ефикасност уклањања селена испитивана је колоидним наночестицама гвожђе (Fe^{3+}) оксида/хидроксида (NanoFe) и осим високе ефикасности, показала су и добар капацитет адсорпције (Zelmanov & Semiat, 2013). Амрани и сар. су методом брзе хидролизе синтетизовали нанотубе гетита ($\alpha-FeOOH$ NRs) за испитивање адсорпције селена (Amrani et al., 2020).

Наночестице на бази мешавине метала (енгл. Mixed-metal-based nanoparticles) су истраживане за адсорпцију селена. Нано бинарни оксид $MnFe_2O_4$ (синтетички јакобит), синтетизован хидротермалном методом, је ефикасан адсорбент за селен оксианјоне (Gonzalez et al., 2010). Показало се да нано Fe_2O_3 (hematit) има већу ефикасност уклањања селена од природних материјала на бази оксида гвожђа (Rovira et al., 2008). У Табели 3. је дат упоредни приказ литературних података о експерименталним условима и адсорпционим капацитетима различитих типова адсорбента који садрже гвожђе, природни хематит и гетит (Rovira et al., 2008), синтетички јакобит (Gonzalez et al., 2010) за адсорпцију Se(VI) из воде и резултата добијених у оквиру ове дисертације.

Табела 3. Експериментални услови и адсорпциони капацитет различитих типова адсорбента који садрже Fe за адсорпцију Se(VI)

Адсорбент	Експериментални услови						Максим. адсорп. кап. (mg g ⁻¹)	Референца
	pH	Конц. Se (VI)	Доза адсорб.	Запремина (mL)	Време контакта (min)	Темп. (°C)		
Природни хематит из Carro del Hierro (Шпанија)	4	3x10 ⁻⁶ и 5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	100 mg	20	-	собна	0,18	(Rovira et al., 2008)
Природни гетит из Carro del Hierro (Шпанија)	4	3x10 ⁻⁶ и 5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	100 mg	20	-	собна	0,24	(Rovira et al., 2008)
Синтетички јакобсит (MnFe ₂ O ₄) NM	4	0,25-10 mg L ⁻¹	10 mg	4	15	собна	0,76	(Gonzalez et al., 2010)
Fe ₃ O ₄ наноматеријал синтетисан помоћу микроталасне технике	4	0,25-10 mg L ⁻¹	10 mg	4	15	собна	1,43	(Gonzalez et al., 2012)
Fe ₃ O ₄ наноматеријал синтетисан без помоћи микроталасне технике	4	0,25-10 mg L ⁻¹	10 mg	4	15	собна	2,37	(Gonzalez et al., 2012)
Колоидне наночестице гвожђе (Fe ³⁺) оксида/хидроксида	4	12 mg L ⁻¹	15-635 mg L ⁻¹	-	1	собна	15,1	(Zelmanov & Semiat, 2013)
Low-Cost Getite Nanorods	7.2	~0,50 mg L ⁻¹	0,05 g L ⁻¹	100	360	собна	4,75	(Amrani et al., 2020)
Хибридни полимер импрегниран оксидом гвожђа ER/DETA/FO/FD	4	0,1-5 mg L ⁻¹	0,16 mg L ⁻¹	25	300	собна	28,8	(Marjanovic et al., 2020)

Ово истраживање

2.4.2. *Наноконтрозити за адсорпцију Se из воде*

Наноконтрозитни материјали се могу дефинисати као материјали у којима су наночестице импрегниране модификацијом/функционализацијом у матрице носача. По својој природи ови материјали су хетерогеног састава. Предности наноконтрозитних материјала су дугорочна стабилност, исплативост и то што имају особине и наночестица и порозног носача (Н., Lu, 2016). Инкапсулација различитих наноматеријала унутар макро молекула (полимера) је веома занимљив избор за припрему наноконтрозита, јер различити полимери имају различите предности које доприносе већој ефикасности адсорпције (Devi & Snow, 2021; Gui et al., 2015). Уклањање селена различитим материјалима на органској и неорганској бази показало се ефикасно за третман загађене воде.

Показало се да су многи наноконтрозити на бази угљеника/графена ефикасни за уклањање селена из воде. Континуалним истраживањима за добијање ефикасног адсорбента за уклањање селена дошло се до унапређења модификованих наноконтрозита графен-оксида (GO) листића, помоћу комбинације графена и гвожђе оксида за побољшање површинских особина помоћу наночестица магнетног гвожђе оксида (MGO) (Yangzhuo He et al., 2018). Еванс и сар. представили су нови мезопорозни угљенични оквир за MNA (магнетни оксид гвожђа NP) који селективно адсорбује селенит из отпадних вода (Evans et al., 2019). Важан фактор за примену адсорпције заснива се на ефикасности и ефективности адсорбента тј. на специфичној површини, присуству функционалних група на површини и јак афинитет према адсорбату. Магнетит има јак афинитет према селенату што је веома важно за ефикасност и ефективност адсорбента.

У Табели 4. дат је преглед наноконтрозитних материјала који представљају: комбинације комерцијалног Fe₃O₄ (Okonji et al., 2020), вишеслојне угљеничне нанотубе и магнетне наночестице оксида гвожђа (MIO-MWCNTs) (Lee & Kim, 2016), метал-органске носаче (MOF) (Guo et al., 2022; Sun et al., 2022), адсорбенте на бази полимера (Lixun Zhang et al., 2021), модификоване биоугљеве (Hong et al., 2020;

Manoko et al., 2022; Lixun Zhang et al., 2021) и модификоване наноконтропозите на бази ексфолираних листова каолинита/целулозних влакна (Abukhadra et al., 2021).

Активирање површинских локација Fe-оксидом/оксидима врши се различитим методама модификације: хидротермалном методом, копреципитацијом, кополимеризацијом, сол-гел методом и др. Уз то, адсорбент модификован магнетитом може се ефикасно одвојити спољашњим магнетним пољем.

Графтовани поли(алил триметиламонијум) хитозан и контропозит биоугља (PATMAC-CTS-BC) теститани су за уклањање (SeO_4^{2-}) у широком опсегу рН вредности (од 2 до 10) (Lixun Zhang et al., 2021). Због трајног позитивног наелектрисања кватернарних амонијум група ($=N^+-$), механизам уклањања (SeO_4^{2-}) углавном је приписан електростатичким интеракцијама са ($=N^+-$), и протонираним ($-NH_3-$) групама и интеракцијама редокс-комплексације са ($-NH_2$), ($-NH-$) и ($-OH$) групама.

Guo и сар. су представили синтетизовани метал-органски носач (MOF) и потврдили његову велику специфичну површину вредности $467,52 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$, брзу и ефикасну адсорпцију и велики капацитет адсорпције селена (Guo et al., 2022).

Меркапто-функционализован магнетни метал-органски носач (MUS - који садржи Fe_3O_4 , SiO_2 , $UiO-66-(SH)_2$) показао је ефикасно уклањање (SeO_4^{2-}) због велике специфичне површине и великог броја активних места за адсорпцију. У поређењу са $Cu/Co/Mn-Fe_2O_4$ и Fe_3O_4 /вишеслојних угљеничних нанотуба, MUS је показао већи адсорпциони капацитет за уклањање неорганског селена. Такође, адсорпциони капацитети наноконтропозита MUS доказани су за истовремено уклањање различитих врста анјона (углавном Se и Sb), са великом потенцијалном практичном применом (Sun et al., 2022).

Абукхадра и коаутори су утврдили да синтетизовани наноконтропозитни материјал на бази ексфолираних листова каолинита/целулозних влакна (EKX/CF) који има велику специфичну површину и капацитет адсорпције за анјоне селена. Комбинација ексфолираних листова каолинита и целулозних влакна природних биополимера побољшаних физичко-хемијских особина резултирала је високим

капацитетом адсорпције органских и неорганских јона селена (Abukhadra et al., 2021).

Хонг и сар. су испитивали отпадни био угаљ импрегниран гвожђем (Fe-FWB) за адсорпцију Se(VI) при концентрацији селена од 100 до 300 mg L⁻¹, вредности pH 7 и на температури 25°C и добили су да је адсорпциони капацитет износи 11,7 mg g⁻¹ применом Лагмирове изотерме (Hong et al., 2020).

Такође, Маноко и сар. су испитивали примену био-угља са наночестицама магнетита (MBC-SPS-450), при концентрацији селена од 183 mg L⁻¹ вредности pH 5, 7 и 9 и на температури 23°C. Највећа вредност адсорпционог капацитета је добијена при pH 9, применом Фројдлиховог модела и износила је 333,33 mg g⁻¹ (Manoko et al., 2022).

Адсорбенти на бази наноматеријала (ER/DETA/FO/FD) и (A-LMS Fe₃O₄) који су испитивани у овој дисертацији имају веома добре капацитете адсорпције у односу на материјале наведене у табелама 3. и 4., што их карактерише као напредне хибридне материјале са побољшаном ефикасношћу и капацитетом адсорпције за селен као загађивач. Адсорбент ER/DETA/FO/FD има максимални капацитет адсорпције вредности 28,8 mg g⁻¹, а A-LMS Fe₃O₄ има адсорпциони капацитет према адсорпционој изотерми, 69,9 mg g⁻¹. Вредности према кинетичком моделу псудо-првог реда (енгл. Pseudo first order, PFO) и псеудо другог реда (енгл. Pseudo second order, PSO), износиле су 29,64 и 41,56 mg g⁻¹, респективно.

Табела 4. Упоредни преглед различитих типова нанокондитних материјала и магнетита за адсорпцију Se(VI)

Тип адсорбента	Припрема/метод модификације	pH	T (°C)	Конц. Se (mg L ⁻¹)	Адс. модели	Кин. модели	Адс. кап. (mg g ⁻¹)	Референца	
Fe ₃ O ₄	Комерцијални	7	25	5	-	PFO	2,19	(Okonji et al., 2020)	
		7	25	5	-	PSO	0,21		
МИО-MWCNTs: Угљеничне нанотубе са више зидова и магнетним наночестицама оксида гвожђа	-	1,8–7,1	15	5–100	-	PFO	3,799	(Lee & Kim, 2016)	
			30				3,757		
			45				3,640		
		1,8–7,1	15	5–100	-	PSO	3,928		
			30				3,843		
			45				3,779		
Метал-органски носачи (MOF)									
Меркапто функционализовани магнетни метал-органски носач на бази Zr MUS: Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @UiO-66-(SH) ₂ (MUS)	Копреципитација и сол-гел метода	2	-	10–360	Лангмир	PSO	27,3	(Sun et al., 2022)	
Бинарни MOFs, UiO-66(Fe/Zr)	Хидротермална метода	5	-	10–50	Лангмир	PSO	258	(Guo et al., 2022)	
Графт поли(алил триметиламонијум) хитозан и композит биоугља (BC) (PATMAC-CTS-BC)	Процес полимеризације	5	25	10–50	Лангмир		98,99	(Lixun Zhang et al., 2021)	
						PFO	36,97		
						PSO	37,39		
Нанокондит ексфолираних листова каолинита/целулозних влакна (EХК/CF)	-	2	-	50	Лангмир		137,5	(Abukhadra et al., 2021)	
						PFO	74,5		
						PSO	88,5		
Отпадни био угаљ импрегниран гвожђем (Fe-FWB)	-	7	25	100–300	Лангмир	-	11,7	(Hong et al., 2020)	
Био угаљ са наночестицама магнетита MBC-SPS-450	-	5	23±1	183	Фројндлих	-	-98,03	(Manoko et al., 2022)	
		7					384,62		
		9					333,33		
Лигнин микросфере модификоване наночестицама магнетита: A-LMS Fe ₃ O ₄	Процес копреципитације/ кополимеризације	6,45	22	7,75	Адс. изотерма	-	69,9	(Marjanovic et al., 2022)	
							PFO		29,64
							PSO		41,56

2.5. ТЕОРИЈА АДСОРПЦИЈЕ И ДЕСОРПЦИЈЕ

Адсорпција је широко примењен поступак у технологији вода за уклањање растворених супстанци - загађивача. Може се применити у системима за припрему воде за пиће и за пречишћавање отпадних вода.

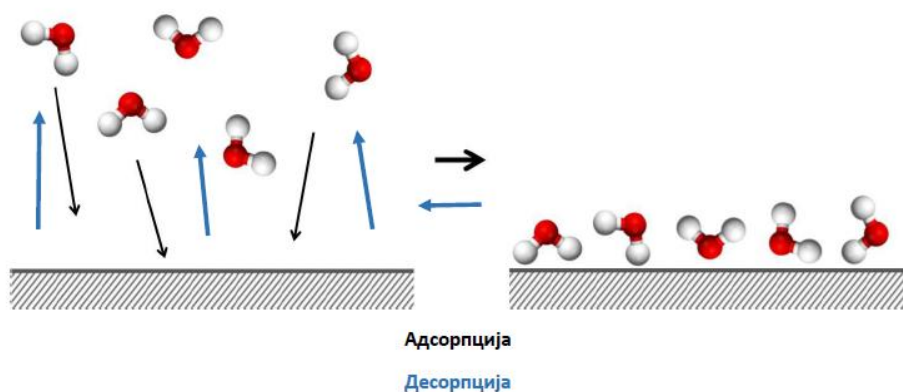
Адсорпција је процес при коме се гас или растворена супстанца акумулира на граници две фазе: течно-течно, течно-чврсто, гасовито-течно, гасовито-чврсто, формирајући молекуларни или атомски слој, при чему долази до повећања концентрације неке од компонената у међуфазној области у односу на њену количину у осталом делу система, а слој има дебљину од неколико молекулских пречника, слика 3. Адсорпција је искључиво површинска појава и одиграва се у већини природних система.

Десорпција је процес супротан процесу сорпције и појава у којој се супстанца ослобађа са или кроз површину сорбента. Јони адсорбовани на сорбенту отпуштају се у водени раствор када дођу у контакт са растварачем. Десорпција је два до три пута реда величине мање изражена од процеса сорпције (Ђолић, 2016). Десорпција се дешава у систему који је у стању сорпционе равнотеже између гасовите или течне и сорпционе површине (чврста материја или граница која раздваја две течности), слика 3.

Супстанца која се адсорбује тј. концентрише у међуфазној области назива се **адсорбат**, а фаза на којој се врши адсорпција назива се **адсорбент**.

Апсорпција представља униформно инкорпорирање молекула или јона једне супстанце (супстанца А) у просторну структуру друге супстанце (супстанца Б), при чему супстанца Б представља растварач супстанце А.

Сорпција укључује и **адсорпцију** и **апсорпцију** и представља процес у коме се једна компонента транспортује из једне фазе да би се акумулирала на другој фази, која је најчешће чврста.



Слика 3. Шематски приказ процеса адсорпције и десорпције

Адсорпција се дешава спонтано у међуфазној области при чему се успоставља веза између адсорбента и адсорбата која може бити физичка и хемијска.

Физичка адсорпција (физисорпција) је тип адсорпције у којој адсорбат пријања на површину адсорбента услед слабих Ван дер Валсових сила, при чему не долази до киданња хемијских веза. Процес је најчешће реверзибилан, јер адсорбат задржава своју почетну хемијску структуру. То је брз процес и физисорпциона равнотежа се брзо постиже, уколико лимитирајући корак не представља транспорт масе. Промена енталпије ΔH је обично знатно мања него код хемисорпције и износи од -4 до -40 (kJ mol^{-1}), енергија процеса је од 10 до 20 (kJ mol^{-1}). Адсорбована супстанца може да се адсорбује и у више молекулских слојева. Јонска измена такође припада физисорпцији и представља процес у коме долази до размене јона између чврсте фазе и раствора или се базира на електростатичким интеракцијама између наелектрисане површине адсорбента и јона из раствора. Физисорпција претежно зависи од карактеристика адсорбента и енергија активације није укључена.

Хемијска адсорпција (хемисорпција) се заснива на хемијској реакцији између адсорбента и функционалних група адсорбента. Хемијске везе могу бити ковалентног, јонског и координационог типа. Адсорбат трпи промену хемијске структуре (дисоцијацију или хемијску реакцију) и не може се вратити у раствор простом десорпцијом. Промена енталпије ΔH износи од -40 до 800 kJ mol^{-1} и

енергија је од 40 до 400 kJ mol⁻¹. За процес хемисорпције је потребна извесна енергија активације, тако да при нижим температурама систему може недостајати топлотна енергија да би се достигла термодинамичка равнотежа (Veličković, 2013). Хемијски адсорбовани молекули не могу се кретати по површини адсорбата, јер остварују јаке локалне везе са активним центрима на адсорбенту. Хемисорпција се одвија само до формирања монослоја адсорбата. Дебљина адсорбованог слоја служи као један од најмеродавнијих показатеља да ли је у питању физичка или хемијска адсорпција. Хемисорпција је неповратан процес, зависи од карактеристика адсорбента и адсорбата и енергија кативације може бити укључена. Може се јавити физисорбовани слој преко хемисорбованог (Mhemeed, 2018).

Погонска сила адсорпције неке супстанце из воде на чврстом адсорбенту је разлика концентрације адсорбата у раствору и у граничном слоју, и даје позитиван допринос дифузији масе, а може бити последица: хидрофобног карактера супстанце или израженог афинитета адсорбента према датој супстанци у води. Интезитет прве погонске силе углавном зависи од растворљивости дате супстанце у води. Што је растворљивост мања, слабије су везе између дате супстанце и воде, а тиме ће бити већа тежња за успостављањем нових, чврстих веза са адсорбентом. Према томе, што је растворљивост већа, погонска сила за адсорпцију је мања. У случају супстанци чији молекули садрже и хидрофилне и хидрофобне делове, адсорпција ће се одиграти тако да се хидрофобним делом молекула веже за адсорбент, а хидрофилни део молекула је усмерен према маси воде. Погонска сила за адсорпцију је разлика концентрације адсорбата у раствору и у граничном слоју (Porović A., 2020).

Феномен процеса адсорпције заснива се на својствима адсорбената. Основни механизми и квалитет процеса адсорпције зависе од својстава адсорбента.

На процес адсорпције утичу следећи фактори: особине адсорбента (укупна порозност, величина пора, активна површина, облик и димензије адсорбента и сл.), физичке и хемијске карактеристике присутних супстанци (оксидационо стање,

јонски радијус, молекулска маса, наелектрисање), параметри процеса (температура, рН вредност раствора, састав и концентрација присутних јонских врста, концентрација адсорбента и сл.) (Karimi et al., 2019).

2.5.1. Степен адсорпције

Степен адсорпције, односно степен уклањања посматране супстанце из раствора, израчунава се на основу података о концентрацији јона метала у раствору пре и након адсорпције, коришћењем следеће једначине (Saruchi & Kumar, 2019):

$$AD = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (5)$$

Где су:

- AD – степен адсорпције (%);
- C_0 и C_t - почетна и тренутна концентрација супстанце у раствору за време t (mg L^{-1}).

2.5.2. Капацитет адсорпције и ефикасност десорпције

Капацитет адсорпције, q_t , q_e (mg g^{-1}) представља количину адсорбоване супстанце по јединици масе адсорбента и израчунава се коришћењем једначина (Saruchi & Kumar, 2019):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (7)$$

Где су:

- C_0 - почетна концентрација супстанце (mg L^{-1});
- C_t - концентрација супстанце након одређеног времена адсорпције (mg L^{-1});
- C_e - концентрација супстанце након постизања равнотеже (mg L^{-1});
- V - запремина раствора (L);
- m - маса адсорбента (g).

Количина десорбоване супстанце, Q_{des} (mg g^{-1}) израчунава се као количина десорбоване супстанце из једног грама потрошеног адсорбента:

$$Q_{des} = \frac{C_{des} \cdot V_{des}}{m} \quad (8)$$

Где су:

- C_{des} - концентрација супстанце у десорпционом раствору (mg L^{-1});
- V_{des} - запремина десорпционог раствора (L);
- m - маса истрошеног адсорбента (g).

Ефикасност десорпције, ED (%) се израчунава као однос десорбоване количине Q_{des} и капацитета адсорпције након постизања равнотеже q_e , према следећој једначини:

$$ED = \frac{Q_{des}}{q_e} \cdot 100 \quad (9)$$

2.5.3. Брзина адсорпције

Брзина адсорпције пропорционална је слободној површини адсорбента и највећа је на самом почетку, јер је и слободна површина адсорбента на почетку највећа. Након одређеног времена успоставља се равнотежа између процеса адсорпције и десорпције.

Адсорпција је површинска појава, па се као адсорбенти користе материјали велике специфичне површине и састоји се од следећих фаза:

1. транспорт адсорбата у раствору до површине граничног слоја око честице адсорбента,
2. транспорт адсорбата кроз међуфазу до површине адсорбента – дифузија кроз слој,
3. транспорт адсорбата кроз поре адсорбента – дифузија кроз поре и
4. адсорпција.

У случају физичке адсорпције, на укупну брзину процеса утичу брзине прве три фазе, јер се фаза адсорпције одиграва великом брзином. Међутим, у случају

хемисорпције, у неким случајевима и брзина саме хемијске реакције може утицати на укупну брзину процеса адсорпције.

Такође, фаза транспорта адсорбата у раствору до површине граничног слоја око честице је ретко ограничавајући фактор, јер се дифузија у раствору одиграва великом брзином, па најчешће брзину адсорпције одређује или брзина дифузије кроз слој или брзина дифузије кроз поре.

Хидродинамички услови система у коме се изводи адсорпција одређују да ли ће брзина процеса бити одређена дифузијом кроз слој или дифузијом кроз поре. У условима интензивне турбуленције, односно у системима са мешањем, ограничавајући фактор је дифузија кроз поре, јер су у условима интензивне турбуленције дебљине граничних слојева мале. На супрот томе, ако се адсорпција изводи протицањем воде кроз слој адсорбента, брзину адсорпције ће одређивати дифузија кроз слој (Mhemeed, 2018).

Кинетика адсорпције такође зависи од различитих физичко-хемијских параметара: температуре, рН вредности раствора, јонске јачине, почетне концентрације загађујућих материја у раствору, масе адсорбента, присуства других катјона и анјона (компетитивна адсорпција), јонске измене, времена контакта и брзине мешања, као и карактеристика и типа адсорбента (димензије, облик и број пора, активна површина) (Kukić D., 2016; Popović A., 2020).

2.5.4. Адсорпциона равнотежа

Адсорпција неке компоненте из воде на адсорбенту се одиграва све док се не успостави динамичка равнотежа, тј. до тренутка када брзина адсорпције постане једнака брзини десорпције (Veličković, 2013). Ова расподела се приказује адсорпционом изотермом, која представља зависност количине адсорбата адсорбованог по јединици масе адсорбента, q_e (mol kg^{-1} или mg g^{-1}) и концентрације адсорбата у води пре равнотеже c_e (mmol L^{-1} или mg L^{-1}):

$$q_e = f(c_e) \tag{10}$$

Адсорпциона изотерма представља промену адсорпције са променом концентрације адсорбата у води при константној температури. Са повећањем концентрације адсорбата, повећава се количина адсорбованог адсорбата, али та зависност није линеарна.

Зависност $q_e = f(c_e)$ за одређени адсорбент и адсорбат може се одредити експериментално, у равнотежењем једнаких запремина раствора адсорбата различитих почетних концентрација са истом масом адсорбента или у равнотежењем једнаких запремина адсорбата исте почетне концентрације са различитим масама адсорбата. У оба случаја одређују се равнотежне концентрације адсорбата у раствору, на основу чега се добијају подаци за зависност $q_e = f(c_e)$ (Velickovic, 2013).

За обраду експерименталних резултата примењују се различити модели адсорпционих изотерми, а најчешће Лангмиров (Langmuir), Фројндлихов (Freundlich) и Темкинов (Temkin) модел.

2.5.4.1. Лангмиров модел адсорпционе изотерме

Лангмиров модел адсорпционе изотерме се односи на адсорпцију на униформној површини и заснован је на следећим претпоставкама:

- на површини адсорбента налази се одређени број активних места која су енергетски идентична и од којих свако може да веже по једну честицу адсорбата, тако да се адсорпција завршава формирањем монослоја адсорбата,
- могућност везивања адсорбата за активно место на адсорбенту не зависи од степена покривености адсорбента,
- на површини адсорбата успостављена је динамичка равнотежа са адсорбентом тј. процес адсорпције је равнотежни процес.

Лангмиров модел адсорпционе изотерме може се приказати једначином (Saruchi & Kumar, 2019):

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (11)$$

Где су:

- q_m - максимални адсорпциони капацитет (mmol g^{-1} или mg g^{-1}), који одговара капацитету монослоја;

- K_L - Лангмирова равнотежна константа (L mmol^{-1} или L mg^{-1}), која зависи од енергије адсорбције, и

- c_e - концентрације адсорбата у раствору (mg L^{-1}).

Линеаризацијом Лангмирове изотерме добија се (Langmuir, 1919):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (12)$$

Уколико је Лангмиров модел применљив за описивање датог система адсорбент/адсорбат зависност c_e/q_e је праволинијска, из чијег се нагиба и одсечка на у-оси одређују максимални адсорпциони капацитет, q_m и равнотежна константа, K_L .

2.5.4.2. Фројндлихов модел адсорпционе изотерме

Фројндлихов модел адсорпционе изотерме се односи на адсорпцију на неуниформној површини, при чему емпиријске константе K_f и $1/n$ описују капацитет и интезитет адсорпционог процеса (Saruchi & Kumar, 2019):

$$q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Линеарни облик изотерме је (Stuart Erwin, 1926):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (14)$$

Где су:

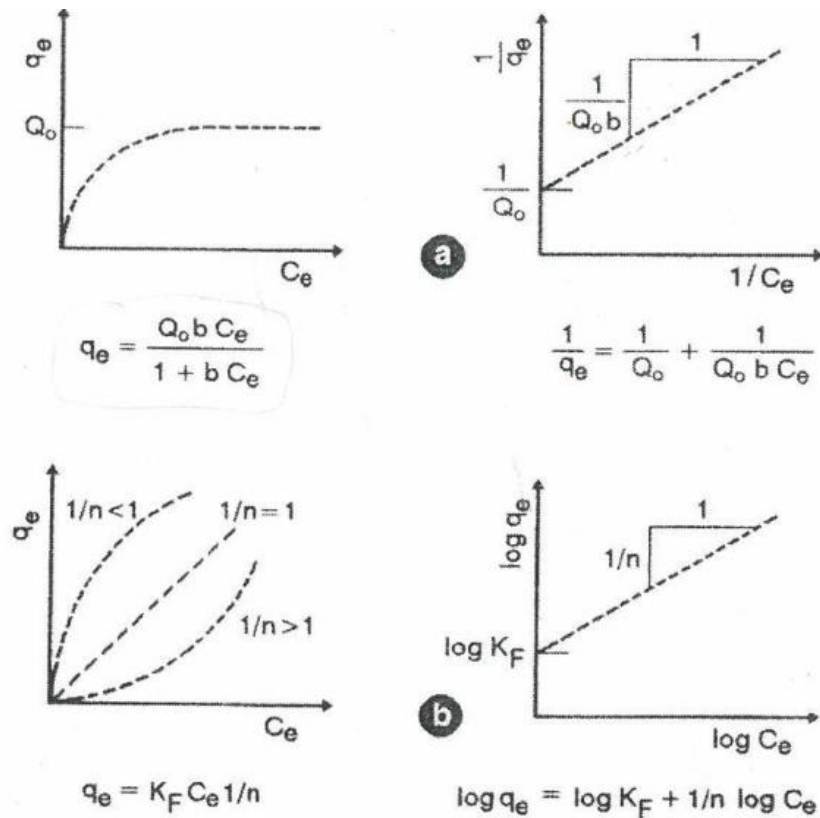
- K_f – Фројндлихова константа,
- n – Фројндлихов експонент.

Фројндлихов експонент n указује на енергетску хетерогеност површине, односно на различитост слободних енергија за адсорпцију адсорбата на различитим деловима хетерогеног адсорбента. Разликују се три случаја:

1. $n=1$, изотерма је линеарна и тада је слободна енергија адсорпције иста при свим концентрацијама адсорбата,

2. $n < 1$, изотерма је конкавна, а са порастом концентрације адсорбата опада слободна енергија адсорпције и
3. $n > 1$, изотерма је конвексна, а са порастом концентрације адсорбата расте и слободна енергија за даљу адсорпцију.

Математички и графички облици адсорпционих изотерми приказани су на слици 4.



Слика 4. Математички и графички облици адсорпционих изотерми: (а) Лангмирова изотерма и (б) Фројндлихова изотерма

2.5.4.3. Темкинов модел адсорпционе изотерме

Темкин је 1941. године закључио да основни разлог за одступања експериментално добијених резултата од предвиђаних код Лангмировог модела лежи у неоправданој претпоставци да је цела површина на којој се одвија

адсорпција хомогена са енергетског становишта, односно да је енергија којом се свака честица адсорбује на површини једнака у свакој тачки површине.

У складу са овим недостатком, он је поставио теоријски модел адсорпције према којем се површина адсорбента састоји од места са различитим силама деловања на честицу адсорбата при чему за свако такво место важе сва остала правила Лангмировог модела, али са различитим вредностима енергије адсорпције. Показало се да се места са врло великим енергијама адсорпције морају потпуно попунити већ при врло ниским концентрацијама супстанце у раствору, те су за зависност адсорпције од концентрације одговорна места са ниским енергијама (Despić Aleksandar, 2003).

Темкинова једначина има облик представљен једначином:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (15)$$

Где су:

- R – гасна константа ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),
- T – температура (K),
- A и b су константе.

Линеаран облик ове једначине је:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (16)$$

Константа A и израз RT/b се могу одредити са графика који приказује зависност q_e од $\ln C_e$ (Nameed et al., 2007).

2.5.5. Фактори који утичу на адсорпцију

На адсорпцију утичу следећи фактори: својства адсорбента, адсорбата и раствора, одигравање хемијских реакција на површини адсорбента и температура.

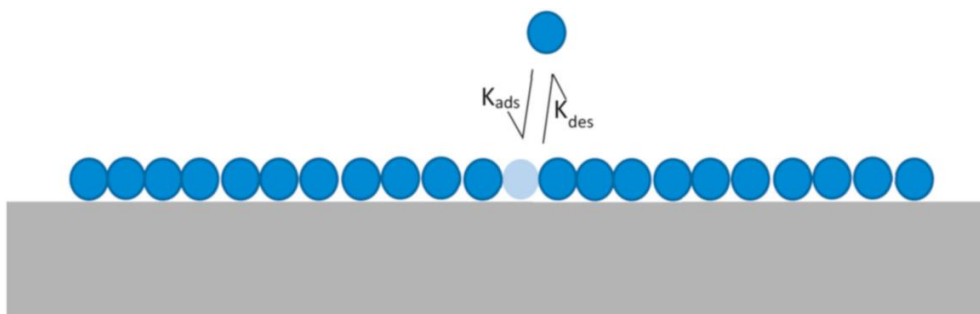
Својства адсорбента и адсорбата имају највећи утицај на капацитет и брзину сорпције. Природа адсорбента одређује врсту адсорбата који ће се на њему адсорбовати.

Имајући у виду да је адсорпција површинска појава, најважније својство адсорбента је специфична површина, тј. развијеност површине. Специфична површина адсорбента је већа што су честице мање, али много већи утицај на специфичну површину има порозност адсорбента. Са повећањем порозности, односно укупне запремине пора и смањењем величине пора, специфична површина адсорбента се повећава. Поре се деле на: микропоре (<2 nm), мезопоре (2-50 nm) и макропоре (>50 nm).

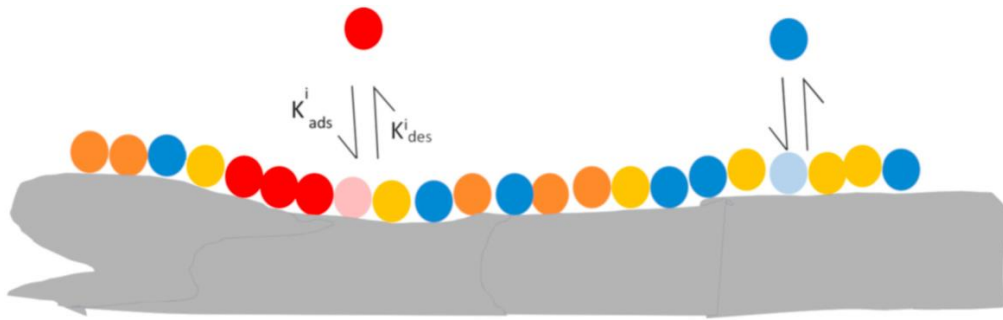
За процесе адсорпције из воде, поред укупне специфичне површине, важна је и величина расподеле пора, која одређује његову селективност и капацитет адсорбовања молекула различитих величина. Велика заступљеност микропора обезбеђује велику специфичну површину, али то не мора да обезбеди велики адсорпциони капацитет, јер су често молекули загађујућих супстанци у води таквих димензија да не могу да уђу у микропоре.

На сликама 5. и 6. приказан је начин адсорпције на хомогеној и хетерогеној површини адсорбента. Слика 5. приказује једнокомпонентну адсорпцију на хомогеној површини са једном адсорпционом и десорпционом константом (K_{ads} и K_{des}), док, као што је приказано на слици 6., константа адсорпције зависи од константе адсорпције i -те компоненте, K_{ads}^i . Вишекомпонентну адсорпцију за разлику од једнокомпонентне карактерише вишеструка адсорпциона и десорпциона константа за сваку компоненту у систему (Annua et al., 2021).

Природа адсорбата генерално утиче на његов афинитет према адсорбенту, па на тај начин утиче и на капацитет и брзину адсорпције. Као што је већ речено, растворљивост адсорбента је од највећег значаја за адсорпцију.



Слика 5. Једнокомпонентна адсорпција на хомогеној површини (Annua et al., 2021)



Слика 6 Вишекомпонентна адсорпција на хетерогеној површини (Annuar et al., 2021)

По **Линделиусовом правилу (Lindelius rule)**, степен адсорпције датог адсорбата је обрнуто пропорционалан његовој растворљивости у растварачу из кога се адсорпција одвија, тј. мање растворљиве супстанце се јаче адсорбују. Оваква зависност се може објаснити потребом раскидања неког облика везе адсорбат-растварач као предуслов да би до адсорпције уопште дошло. Степен међусобне инхибиције између два конкурентна адсорбата је регулисан релативним молекулским величинама сорбата и релативним адсорпционим афинитетом. Тако да Линделиусово правило каже да повећање молекулске тежине адсорбата чини једињење мање растворљиво, и што је једињење мање растворљиво већа је вероватноћа да ће се кретати према површини адсорбента. Међутим, постоји низ система који се не покорвају Линделиусовом правилу (Lee, Carmen Kar Men, Stenstrom, 1996).

Величина молекула адсорбата посебно је значајна за адсорпцију на порозном адсорбенту. Истраживања су показала да се молекули већих димензија мање адсорбују у односу на мање молекуле, јер због величине не могу да уђу у све поре. Очигледно је да ће се за дату супстанцу адсорпциони процес одвијати утолико брже уколико су молекули адсорбата мањи.

Многи састојци природних и отпадних вода или имају способност дисоцијације или се већ налазе у јонском облику. Физичке и хемијске особине неког једињења се могу битно променити при *дисоцијацији*, што може у великој мери утицати на адсорпцију.

Чињеница да се *водонични и хидроксилни јони* лако адсорбују указује на то да рН раствора утиче на адсорпциони процес. Поред тога, рН утиче на адсорпцију и тиме што утиче на степен дисоцијације адсорбата.

Утицај поларности молекула адсорбата на процес адсорпције заснива се на општем правилу: *поларни адсорбат се јаче адсорбује на поларном адсорбенту.*

Утицај температуре на капацитет и брзину адсорпције зависи од топлотног ефекта адсорпције. Ако је адсорпција егзотерма, са повишењем температуре ће се смањивати адсорпциони капацитет.

Хемијски процеси на површини адсорбента, ако до њих долази, знатно утичу на адсорпциону равнотежу. Посебно је неповољна оксидација адсорпционих центара, јер смањује капацитет адсорпције.

У растворима сложеног састава, понашање растворених супстанци је различито од оног када су те супстанце присутне појединачно. У таквим случајевима долази до тзв. конкуренције за адсорпцију. Некада се супстанце адсорбују независно једна од друге, некада једна спречава да се друга адсорбује, а у неким случајевима долази до појединачне заједничке адсорпције.

При третману воде, процес адсорпције се изводи тако да се оствари што бољи контакт између адсорбента и воде. У зависности од својства и количине воде, као и од жељеног квалитета обрађене воде, поступак адсорпције се може изводити шаржно (реактор са мешалицом) или континуално (колоне за адсорпцију).

2.6. КИНЕТИЧКИ МОДЕЛИ АДСОРПЦИЈЕ

Кинетички модели адсорпције показују однос између капацитета адсорпције и времена контакта. Зависе од брзине адсорпције, динамичке равнотеже, преноса масе и брзине дифузије. Анализа ових параметара доприноси разумевању процеса адсорпције и његовог механизма.

За анализу добијених експерименталних резултата адсорпције и описивање брзине и механизма адсорпције коришћени су: модел псеудо првог реда и модел псеудо другог реда као и модел међучестичне дифузије (Sh. Gohr et al., 2022).

Кинетика адсорпције зависи од карактеристике и типа адсорбента, експерименталних услова: температуре, pH вредности раствора, почетне концентрације загађујућих материја у раствору, масе адсорбента, присуства других катјона и анјона (компетитивна адсорпција), јонске измене, додирне површине, времена контакта и брзине мешања (Shek et al., 2009).

2.6.1. Модел псеудо-првог реда

Модел псеудо-првог реда (енгл. Pseudo First Order, PFO) постављен од стране Лагергрена (Lagergren) се изражава следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (17)$$

Величина k_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) је константа брзине адсорпције псеудо-првог реда, t (min) је време контакта раствора и адсорбента. Након интеграљења за граничне услове од $t=0$ до $t=t$ и $q=0$ до $q=q_t$, једначина добија облик:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (18)$$

За практичну употребу при анализи кинетичких параметара, једначина се преводи у линеарни облик (Lagergren, 1898), (Revellame et al., 2020):

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k_1 \cdot t \quad (19)$$

Константа k_1 се добија са графика зависности $\ln(q_e - q_t)$ од t (Bulut & Aydin, 2006).

2.6.2. Модел псеудо-другог реда

Модел псеудо-другог реда (енгл. Pseudo Second Order, PSO) изражава се следећом једначином:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (20)$$

Интеграљем једначине за граничне услове као у случају модела псеудо-првог реда добија се:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (21)$$

односно:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (22)$$

Линеарни облик једначине је (Aurich et al., 2017)(Revellame et al., 2020)(Y. S. Ho & McKay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (23)$$

Величина k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) је равнотежна константа брзине адсорпције псеудо-другог реда. Графички приказ t/q_t у функцији t даје линеарну зависност одакле се одређују q_e и k_2 као нагиб и одсечак, респективно. Модел псеудо-другог реда нарочито добро описује хемисорпцију на чврстим материјалима (Hameed et al., 2007; Yuh Shan Ho & Ofomaja, 2006; Yang et al., 2014).

2.6.3. Модел међучестичне дифузије

Када је дифузија честица адсорбата у структури адсорбента корак који ограничава брзину адсорпције онда је потребно разматрати модел међучестичне дифузије који је представљен једначином (J. Wang & Guo, 2022; Weber & J. Carrell Morris, 1963):

$$q_t = k_d t^{0.5+c} \quad (24)$$

Где је:

- k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) константа брзине међучестичне дифузије и добија се са графика зависности, q_t у функцији од $t^{0.5}$.

Коефицијент c односи се на дебљину граничног слоја и уколико има већу вредност указује на већи утицај граничног слоја на дифузију (Altenor et al., 2009).

Ако је однос q_t према $t^{0.5}$ линеаран, онда је укључена дифузија унутар честица, а ако линија пролази кроз координатни почетак, тада је дифузија унутар честица једини процес који ограничава брзину адсорпције. Иначе, процес

ограничавања брзине укључује и друге механизме осим дифузије унутар честица (Yang et al., 2014).

2.6.4. Оријентација адсорбованих молекула

Оријентација честица при адсорпцији је важна појава која утиче на њихово понашање на површини адсорбента. Идеалан адсорбат је сферног облика, јер једино тада оријентација при адсорпцији губи смисао. Међутим, за врло асиметричне јонске и молекулске врсте оријентација на површини чврсте фазе одређује број честица који се везују за јединицу површине.

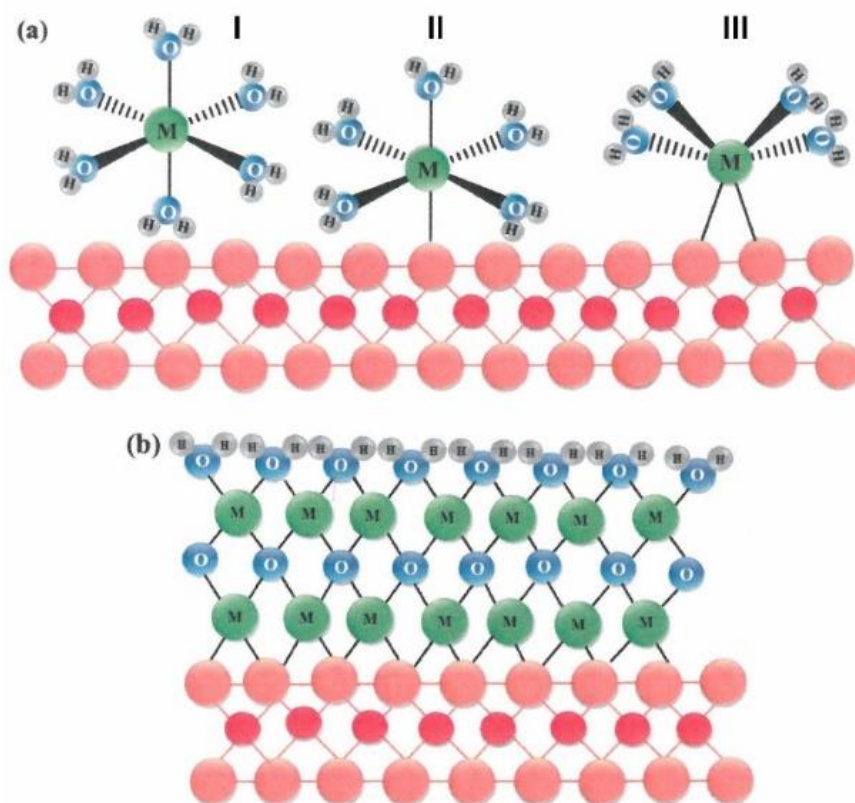
Сорпција се може поделити на:

- 1) хемисорпцију или специфичну адсорпцију;
- 2) физисорпцију или неспецифичну адсорпцију и
- 3) преципитацију.

Хемисорпција се јавља формирањем комплекса унутрашње сфере, док физисорпција подразумева стварање комплекса спољашње сфере. Према томе, комплекс спољашње сфере укључује електростатичку интеракцију, док комплекс унутрашње сфере укључује ковалентно везивање. Пошто ковалентна веза зависи од одређене електронске конфигурације адсорбента и адсорбата, формирање комплекса унутрашње сфере се сматра специфичном адсорпцијом. У овом случају, адсорбат обично заузима места која пружају максимални координациони број са адсорбентним материјалом. Типичне промене у стандардној енталпији адсорпције износе око 200 kJ mol^{-1} (Sposito, 2008).

Физисорпција (или неспецифична адсорпција) јавља се када се електростатичким путем привлаче солвативни јони и када су присутне Ван дер Валсове силе (водоничне везе, веза дипол-дипол и Лондонове дисперзионе силе (LDF)), чије се интеракције протежу даље од ковалентне везе, али су слабије. Код физисорпције енергија која се ослобађа када се честица адсорбује је мала, вредност је обично око 20 kJ mol^{-1} (Atkins et al., 2009).

На слици 7. приказани су процеси сорпције на површини адсорбента. Ови процеси се могу одиграти формирањем комплекса спољашње сфере, моноденталним или биденталним комплексом унутрашње сфере и преципитацијом. Преципитација је површински процес који карактерише стварање тродимензионалних структура (кристалних или аморфних). На овој слици зелена, плава и сива сфера представљају атоме генеричког метала, кисеоника и водоника, респективно. Наранџасте и црвене сфере представљају друге атоме на површини генеричког адсорбента (чврста фаза) (Payne et al., 2013),(Maia et al., 2021).



Слика 7. Процеси сорпције на површини: (a) адсорпција (I) комплекс спољашње сфере (*outer-sphere complexation*), (II) монодентални комплекс унутрашње сфере (*inner-sphere monodentate complexation*) и (III) бидентални комплекс унутрашње сфере (*inner-sphere bidentate complexation*); (b) преципитација (Maia et al., 2021)

2.7. ИНСТРУМЕНТАЛНЕ МЕТОДЕ ЗА АНАЛИЗУ САДРЖАЈА Se И МЕТОДЕ ЗА КАРАКТЕРИЗАЦИЈУ АДСОРБЕНАСА

Велико интересовање за двоструку улогу селена као есенцијалног и токсичног елемента довело је до развоја великог броја инструменталних метода за одређивање његовог садржаја у различитим узорцима из животне средине. При избору методе за квантификацију селена, важно је узети у обзир одређене факторе као што су тачност, опсег концентрације селена, стандардизована запремина узорка, физичко-хемијска својства узорака и могуће компоненте које ометају анализу.

Конвенционалне методе за анализу селена укључују: гасну хроматографију (GC), течну хроматографију под високим притиском (HPLC), масену спектрометрију са индуковано спрегнутом плазмом (ICP-MS), неутронску активациону анализу (NAA), атомску флуоресцентну спектрофотометрију (AFS), атомску апсорпциону спектрофотометрију (AAS), електротермичку атомску апсорпциону спектрофотометрију (ET-AAS) и атомску апсорпциону спектрометрију у графитној пећи (GF-AAS). Поред тога, за бољу детекцију и одређивање садржаја једињења селена користе се јонска хроматографија (IC) и капиларна електрофореза (CE) у комбинацији са ET-AAS и GF-AAS, и оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом (ICP-OES) (Devi et al., 2017).

За карактеризацију узорака у овој дисертацији коришћене су следеће инструменталне методе: масена спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом (ICP-MS), јонска хроматографија (IC), рендгенска дифракциона анализа (XRD), скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (SEM/EDS), инфрацрвена спектрометрија са Фуријеовом трансформацијом (FT-IR), што ће укратко бити приказано у овом поглављу.

За одређивање специфичне површине порозног адсорбента је коришћена Bruner-Emet-Telerovom метода (*енгл.* Brunauer–Emmett–Teller, BET), волуметријска и потенциометријска метода (*енгл.* The Point of Zero Charge, pH_{pzc}) је коришћена за одређивање pH вредности при којем је површинско наелектрисање адсорбента

има нулту вредност, а Берет-Џојнер-Халедов метода (енгл. Barrett-Joyner-Halenda Model, ВЈН) је коришћена за израчунавање запремине пора и расподеле величине пора адсорбента.

2.7.1. Масена спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом

Код масене спектрометрије са индуковано спрегнутом плазмом (енгл. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) побуђивање узорака остварује се у плазми аргона, при чему се емитује зрачење карактеристичних таласних дужина. Квалитативни и квантитативни подаци се добијају на основу веома изражене специфичности емитованог зрачења и његовог интензитета. Узорак се уноси аспирацијом и мора бити у течном стању, а елементи се могу одређивати симултано. Јони који се добијају у плазми раздвајају се и идентификују у масеном спектрометру. Поред симултане анализе, ICP-MS омогућава и анализу изотопског састава. Ова техника се одликује изузетном осетљивошћу за велики број елемената (Онџија, 2007).

2.7.2. Јонска хроматографија

Јонска хроматографија (енгл. Ion-chromatography, IC) је врста течне хроматографије за анализу анјона и катјона. Према принципу раздвајања, јонска хроматографија се може груписати у хроматографију за измену јона, хроматографију за искључивање јона, хроматографију са јонским паром.

Тип материјала за паковање колоне који је потребан за сваки од три хроматографска режима је различит. Јоноизмењивачка хроматографија користи јоноизмењивачке смоле малог капацитета, хроматографија за искључивање јона користи смоле великог капацитета као матрицу, а јонска парна хроматографија користи порозне смоле без јоноизмењивачких група. Јоноизмењивачка хроматографија је најчешће коришћена и механизам је реверзибилна размена

између дисоцијабилних јона на измењивачу јона и јона истог наелектрисања у мобилној фази и разлика у афинитету растворене супстанце према измењивачу.

Због своје способности да одвоји многе врсте неорганских анјона у кратком времену, постала је први избор за анализу анјона и има многе предности, као што су висока осетљивост и селективност, брзо одвајање, истовремена анализа многих јонских једињења, добра стабилност колоне за одвајање и велики капацитет (X. Liu et al., 2021).

2.7.3. Дифракција X-зрака

Метода дифракције X-зрака (енгл. X-ray diffraction, XRD) је једна од најпопуларнијих метода која се користи за одређивање физичко-хемијског састава непознатих материјала. Ова не деструктивна аналитичка метода се користи за: идентификацију монофазних и вишефазних кристалних једињења, идентификацију смеше кристалних једињења, одређивање кристалне структуре претходно идентификованих материјала, одређивање степена кристалности у непотпуно аморфним материјалима, квантитативно одређивање присутних фаза на основу односа интензитета пикова, одређивање величине кристала на основу величине пикова и одређивање облика кристала проучавањем симетрије пикова (Thakar et al., 2021).

Основни принцип анализе заснива се на продирању рендгенских зрака кроз кристалну материју и способности дифракције зрачења од структурних јединица кристала (атоми, јони и молекули). До дифракције долази услед рефлексије монохроматског рендгенског зрачења са кристалне равни узорка и његове интерференције. Браговим законом ($n\lambda = 2d\sin\theta$) дефинисана је веза између таласне дужине упадног зрачења, међураванског растојања и угла под којим долази до дифракције. Рендгенски зраци су врста електромагнетног зрачења таласне дужине од 0,01–10 nm и енергије од 120 eV до 120 keV. Мерењем интензитета дифрактованог зрачења, одређеним кораком и експозицијом у различитом опсегу угла 2θ , добијају се различите вредности рефлексије зрачења са кристалне

решетке, услед стохастичке оријентације кристала у спрашеном узорку. Свако кристално једињење има карактеристичне положаје рефлексија, на основу којих може да се идентификује, из података добијених мерењем и упоређивањем са базом података. У дифракционој анализи користи се рендгенско зрачење малих таласних дужина, што одговара енергијама фотона од 1–120 keV. Како је таласна дужина рендгенског зрачења приближна величини атома, примена овог зрачења је погодна за одређивање структурног уређења атома и молекула у различитим материјалима (D.Pavkov et al., 2019; Veličković, 2013).

Дифрактограм монокристала садржи правилно распоређене тачке на основу којих се одређују карактеристични параметри кристала, а код поликристала дифрактограм се састоји од карактеристичних дифракционих линија. Што су кристали који се испитују ситнији, дифракционе линије су дифузније или мање оштре. XRD методу карактерише: поузданост и брза идентификација материјала, једноставна припрема узорка, доступност уређаја и релативно непосредна интерпретација података (Ђолић, 2016).

2.7.4. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом

Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (енгл. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy, SEM/EDS) омогућава циљану анализу површине чврстих узорака. Ова не деструктивна метода пружа могућност испитивања површине и подлоге, као и хемијске анализе у микро- и нано-димензионалним материјалима. SEM/EDS анализе генерално се деле на микроскопске и спектроскопске групе, где се прва користи за процену фаза, честица и морфологије, а друга за хемијску анализу површине узорка (Golinejad & Mirjalili, 2020).

Главне компоненте уређаја су: извор електрона, колона која садржи електромагнетна сочива, детектор електрона, комора за узорке и екран рачунара. Формирање SEM слике је у корелацији са детекцијом сигнала примљених

интеракцијом између електронских сигнала и скенираних узорака (Abd Mutalib et al., 2017).

SEM микро фотографије имају карактеристичан тродимензионални изглед који пружа могућност за бољи приказ структуре површине. Фокусирани електронски сноп се усмерава ка узорку помоћу високог напона (од 50–300 kV), након чега бива убрзан и генерише различит сигнал, тј. зрачење одређених таласних дужина са површине анализираног узорка. Опсег увећања иде од 300 000 до чак милион пута. Резолуција посматране површине је реда величине 1 nm. Узорци који не проводе струју превлаче се ултратанким слојем електро проводног материјала (обично од злата и угљеника) чиме се повећава поводљивост површине, појачава сигнал и резолуција, што резултира тиме да се морфолошка својства узорка могу јасно и детаљно анализирати уколико је неопходно, могуће је поновити анализу до добијања одговарајућег одговора.

EDS детектор је уређај који се користи за мерење енергије емитованих фотона у рендгенском електромагнетном спектру. Детектовани рендгенски зраци се издвајају у енергетске канале на основу њихове интеракције са детектором и формирају спектар детектованих енергија. Помоћу спектра можемо идентификовати вршне енергије и одредити до које транзиције електрона је дошло и на тај начин ком елементу одговара (Nanakoudis & A., n.d.).

2.7.5. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Метода инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (енгл. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT–IR) примењује се за квалитативну анализу функционалних група и квантитативну анализу различитих једињења органског и неорганског порекла. FT–IR спектроскопија је не деструктивна техника, која пружа прецизну методу мерења која не захтева употребу спољашње калибрације, може се повећати брзина и осетљивост, јер може скенирати сваке секунде, има већу оптичку пропусност и механички је једноставна, јер има само један покретни део (Dutta, 2017; Markovski, 2014).

FT–IR спектроскопија омогућава идентификацију присуства функционалних група на површини адсорбента, квалитет и тип формираних веза, као и анализу типа интеракције између површинских функционалних група адсорбента и адсорбата. FT–IR спектроскопија се примењује у инфрацрвеној области електромагнетног зрачења таласне дужине 2,5–400 (μm), односно таласних бројева 4000–400 (cm^{-1}). Сваки молекул карактерише специфична фреквенција инфрацрвеног спектра, која је у директној вези са њиховим вибрационим осцилацијама. На фреквенцијама на којима долази до апсорпције зрачења јављају се апсорпциони максимуми, тј. минимуми пропустљивости (апсорпционе траке). Апсорпција инфрацрвеног зрачења, као последица вибрација молекула, региструје се у виду пикова. Пикови одговарају одређеним функционалним групама које се потврђују на основу табеларних података и искуства у тумачењу резултата. Изглед IR спектра је у директној вези са молекулском структуром и карактеристичан је за свако једињење (Markovski, 2014).

Неке нечистоће производе властите карактеристичне пикове у IR региону. Спектрална мерења ових опсега користе се за одређивање концентрације нечистоћа и њихово везивање са материјалом домаћином. Измерени интерферограм сигнал се не може директно тумачити, па се врши „декодирање“ појединачних фреквенција помоћу Фуријеове трансформације (FT) чиме се добија анализа узорка (Dutta, 2017).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. АДСОРБЕНТ ER/DETA/FO/FD

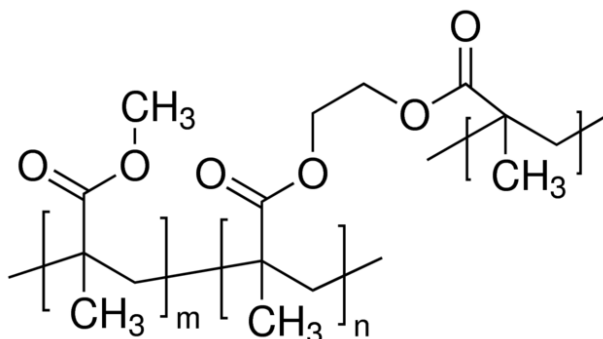
3.1.1. Синтеза и модификација адсорбената на бази макропорозне смоле

Макропорозни кополимери се често користе за припрему различитих врста смола за јонску измену, као инертна компонента за неке врсте хроматографије, као адсорбенти, као подршка за класичне катализаторе или ензиме у биосинтези и мембране за различите намене. Уочава се све веће интересовање за кополимере глицидил метакрилата (GMA) и етилен гликол диметакрилата (EGDMA), будући да се епоксидна група (GMA) може лако трансформисати у хидрокси, кето, карбокси, аминоксидну групу, итд. На основу ових особина, кополимери се могу лако прилагодити специфичним захтевима. На примену ових кополимера у великој мери утиче њихова порозност.

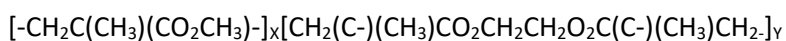
Умрежени макропорозни поли(глицидил метакрилат ко-етилен гликол диметакрилат) или скраћено poly(GMA-co-EGDMA) може се синтетизовати у облику зрна смоле полимеризацијом суспензије у присуству инертне компоненте ниске молекулске масе. Инертна компонента је обично мешавина циклохексанола и алифатичног алкохола. Количина средства за умрежавање (EGDMA), количина и састав инертне компоненте и брзина мешања имају велики утицај на својства смола (величину, порозност итд.) и променом тих параметара настаје кополимер са истим хемијским саставом, али са различитом порозношћу и величином честица (Miletić et al., 2009). Шематрски приказ структуре и линеарна формула микропорозне poly(GMA-co-EGDMA) смоле приказана је на слици 8 (<https://www.sigmaldrich.com/RS/En/Technical-Documents/Technical-Article/Analytical-Chemistry/Photometry-and-Reflectometry/Ir-Spectrum-Table>, n.d.).

Материјал који је коришћен у овој дисертацији за испитивање адсорпције селената је микропорозна poly(GMA-co-EGDMA) умрежена смола назива ER/DETA/FO/FD, која је припремљена радикалном суспензијском

кополимеризацијом како је описано у радовима аутора Вукоје И. Д. и сар. и Талеб К. и сар. (Taleb et al., 2015; Vukoje et al., 2014).



Линеарна формула:



Слика 8. Шематски приказ и линеарна формула микропорозне *poly(GMA-co-EGDMA)* смоле

Укратко о припреми материјала: 237,6 g дестиловане воде и 2,4 g поливинил-пиролидона (PVP) убачени су у четвороуглу тиквицу опремљену механичком мешалицом, кондензатором воде и цевчицом за довод азота. Тиквица је постављена у водено купатило претходно загрејано на 70°C, и смеша је мешана брзином од 200 o min⁻¹. Након потпуног растварања PVP-а додато је: 24,2 g глицидил-метакрилата (GMA), 10,3 g етилен-гликол-диметакрилата (EGDMA), 0,8 g α'-азо-бис-исобутиронитрил (2,2'-azo-bis(2-metilpropionitril)) (AIBN) и 45,6 g инертне компоненте (36,5 g циклохексанола и 9,1 g тетрадеканола).

Полимеризација је изведена на 70°C у трајању од 2 сата са константном брзином мешања од 200 o min⁻¹. Након завршене реакције, исталожене честице *poly(GMA-co-EGDMA)* опране су водом и етанолом, чуване у етанолу преко ноћи, а затим су сушене у вакуумској сушници на 40°C и пречишћене Сокхлетовом екстракцијом хлороформом. Раздвајање честица према величини је извршено коришћењем сита; фракција мања од 30 μm коришћена је у експериментима, под именом функционализовано умрежена макропорозна епоксидна смола (енгл. Epoxy functionalized cross-linked macroporous resin - ER) (Vukoje et al., 2014).

Затим је 10 g ER дисперговано у 100 mL тетра-хидро-фурана (THF) и подвргнуто ултразвучном третману у трајању од 30 минута. Посуда са дисперзијом је пренета на магнетну мешалицу и диетилен-триамин (DETA) је додаван кап по кап у количини од: 10; 20 или 30 mL у 50 mL THF у временском периоду од 30 минута. Реакција се одвијала на температури од 25°C у времену од 60 минута, затим је температура дисперзије повећања на 60°C и мешање је настављено следећих 1, 2 и 4 сата. Аналогни експерименти изведени су под ултразвучним третманом. Производ, ER/DETA је филтриран, испран два пута етанолом и дејонизованом водом (DIW), сакупљен и осушен у вакуумској сушници на 40 °C у трајању од 6 сати. Модификација ER са DETA обезбедила је аминок функционализоване ER/DETA носач који садржи терминалну групу високог афинитета за везивање гвожђа.

Даље је ултразвучним третманом 10 g ER/DETA обрађен у 30 ml DIW уз истовремено увођење N₂ у трајању од 30 минута. Реакција је настављена магнетним мешањем у инертној атмосфери, додавана је кап по кап раствора FeSO₄·7H₂O: 33,3 mL, 0,5 M; 66,6 mL, 0,25 M; и 133,2 mL, 0,125 M; у времену од 15 минута. У свим експериментима фери/феро оксидација изведена је на ваздуху и неутралисањем реакционе смеше са 1M раствором пуфера NaHCO₃, да би се изазвало таложење гвожђе (III) оксида (FO) у облику нано гетита (Schwertmann, U., 2000).

Реакција се одвијала 48 сати, док се зелено-плава боја раствора променила у окер нијансу. Добијени материјал је филтриран, испран са 200 mL DIW, подељен на два дела и осушен применом технике сушења у вакууму (vacuum/drying - VD) и технике сушења замрзавањем (freeze/drying - FD). Производ обрађен VD на температури од 40°C током 10 сати добио је назив ER/DETA/FO/VD. Процес FD спроведен је третирањем добијеног материјала на - 30°C током 24 сата, након чега је уследило сушење на температури од - 50°C/0,05 mbar током 24 сата, а последњи корак је спроведен на температури од - 70°C/0,01 mbar током 1 сата. Добијени материјал је добио назив ER/DETA/FO/FD, слика 9. (Taleb et al., 2015).

У до сада објављеној литератури нису пронађени подаци о коришћењу функционалних макропорозних глицидил метакрилат кополимера за адсорпцију

селена из вода. У овом раду истраживање је усмерено на испитивање адсорбције селената на новоразвијеним хибридним адсорбентима, који су у основи умрежени кополимери модификовани са FO у облику гетита (Taleb, 2016).

Коришћене су следеће скраћенице за обележавање материјала:

- **ER смола** (енгл. Epoxy functionalized cross-linked macroporous resin) - Епоксидна функционализована умрежена макропорозна смола,
- **ER/DETA смола** (енгл. Diethylenetriamine modified ER resin) - EP смола модификована диетилентриамином,
- **ER/DETA/FO** – Iron (III) oxide modified ER/DETA support – ER/DETA смола модификована са оксидима гвожђа,
- **ER/DETA/FO/VD** смола (ER/DETA/FO vacuum dried) - ER/DETA/FO смола вакуумски сушена,
- **ER/DETA/FO/FD** смола (ER/DETA/FO freeze dried)- ER/DETA/FO осушена замрзавањем.



Слика 9. Изглед адсорбента ER/DETA/FO/FD

3.1.2. Резултати карактеризације

3.1.2.1. Структурна анализа

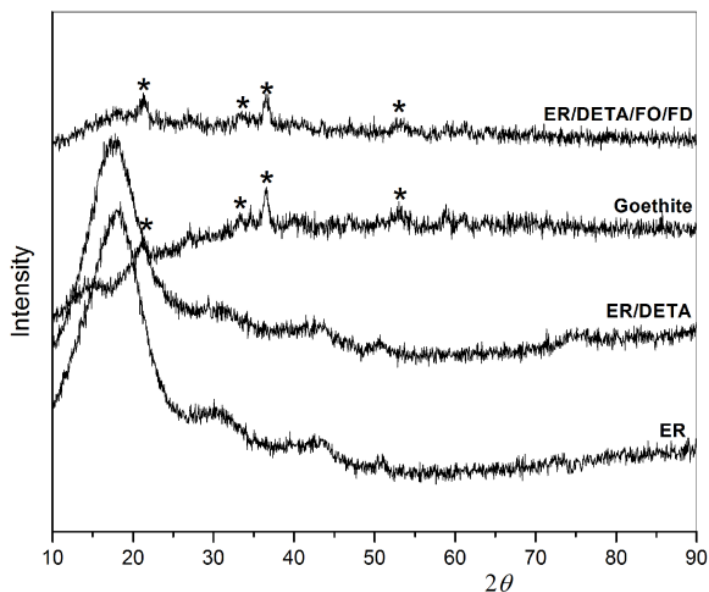
XRD, FT-IR и SEM/EDS методе коришћене су за анализу минералшког и површинског састава адсорбента пре и после адсорпције Se. Након адсорпционих

експеримената одређене су структурне, површинске и морфолошке карактеристике засићених адсорбената.

XRD анализа је урађена да би се извршила идентификација материјала на основу дифракције и идентификације фаза, на тај начин је процењена кристалност наночестица (Selvaraj et al., 2022). Кристална структура гетита је одређена XRD анализом, поузданом техником за идентификацију овог оксида. XRD анализа је урађена применом дифрактометра за расејање рендгенских зрака са малим углом (SAXS) (Инструмент - Rigaku Smartlab, Austin, TX, SAD) са 2θ опсегом 10-90 и 0,05 величином корака.

FT-IR анализа је примењена да би се потврдило присуство функционалних група на површини узорка због промене хемије површине материјала. FT-IR анализа је урађена на инструменту Nicolet IS 50 FT-IR спектрометру (Thermo Fisher Scientific, Valtham, MA, SAD) који ради у ослабљеном режиму укупне рефлексije (ATR), моду у области $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ при резолуцији 4 cm^{-1} са 32 скенирања.

Морфологија површине и елементарна анализа адсорбента ER/DETA/FO/FD анализирана је методом SEM/EDS. SEM/EDS анализе урађене су на инструменту: JOEL JSM-IT300LV при радном напону 20 keV у комбинацији са енергетско-дисперзивном спектроскопијом (EDS). EDS спектри су снимљени помоћу X-ray спектрометра (Oxford Instruments) прикљученог на скенирајући електронски микроскоп и софтвер Aztec. Узорци су предходно напарени танким слојем злата на уређају JEOL JFC-1300 Auto Fine Coater, са аутоматским контролером дебљине превлаке JEOL FC-TM20 Thickness Controller.



Слика 10. XRD анализа ER, ER/DETA, гетита и ER/DETA/FO/FD (Taleb, 2016)

XRD анализа ER, ER/DETA, гетита и ER/DETA/FO/FD приказана је на Слици 10. Анализа показује карактеристичне пикове који одговарају смолама, аморфном гетиту и ER/DETA импрегнисаног гетитом уоченом на вредности 2θ од 17,8; 21,2; 33,2; 36,6 и 53,2° (ICDD PDF2 бр. 81-0464). Добијени XRD обрасци показују проширење линија и значајно расејање које може бити резултат мале величине кристалита и аморфних својстава исталоженог хидрокси оксида гвожђа, углавном у облику гетита (Taleb, 2016).

Резултати XRD анализе адсорбента ER/DETA/FO/FD пре и после адсорпције јона селена приказани су на слици 11., где симбол (♦) означава пикове карактеристичне за гетит.

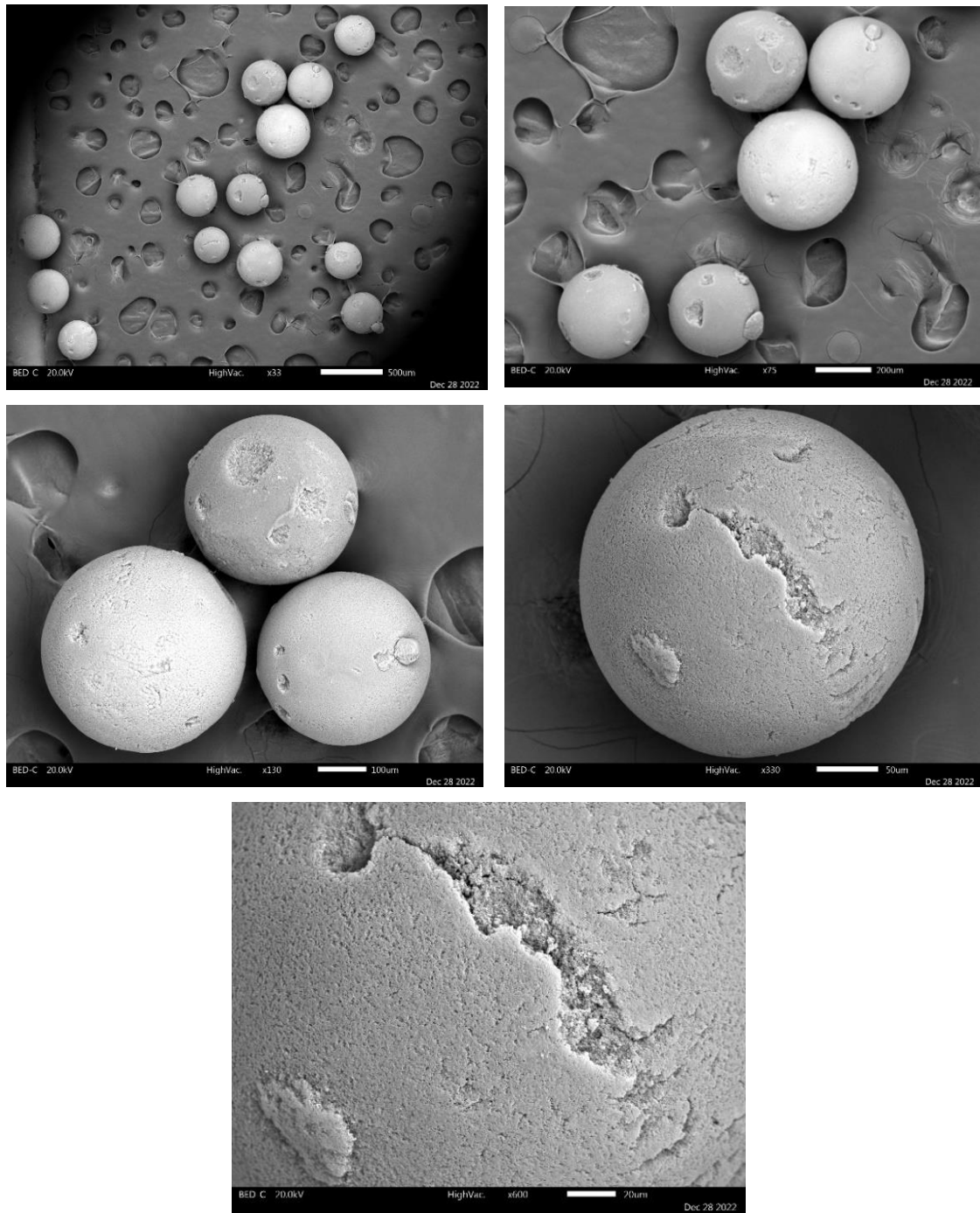
Пикови, карактеристични за гетит, регистровани су на 2θ вредности од 21,2; 33,2; 36,6 и 53,2; (ICDD PDF2 бр. 81-0464). Слични пикови су регистровани након адсорпције, што указује да се кристалност материјала није значајно променила због адсорпције селената. Експериментални услови били су: почетна концентрација Se 1 mg L^{-1} , температура 23°C , концентрација адсорбента 0.16 g L^{-1} , време контакта 300 минута.



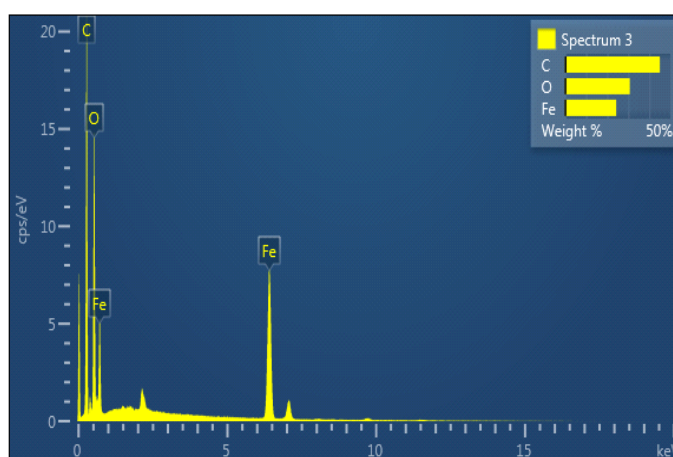
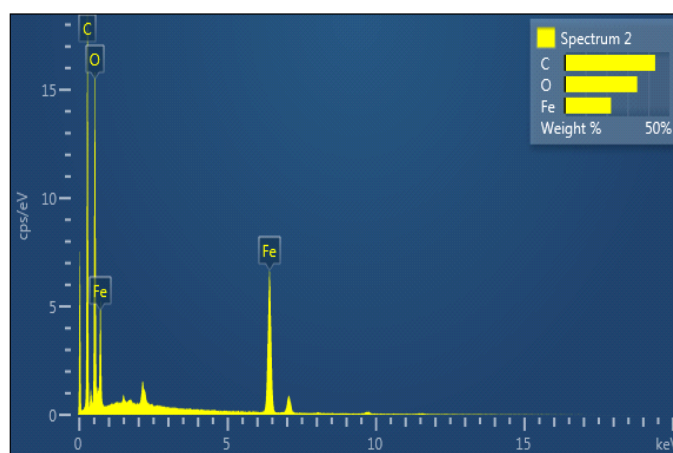
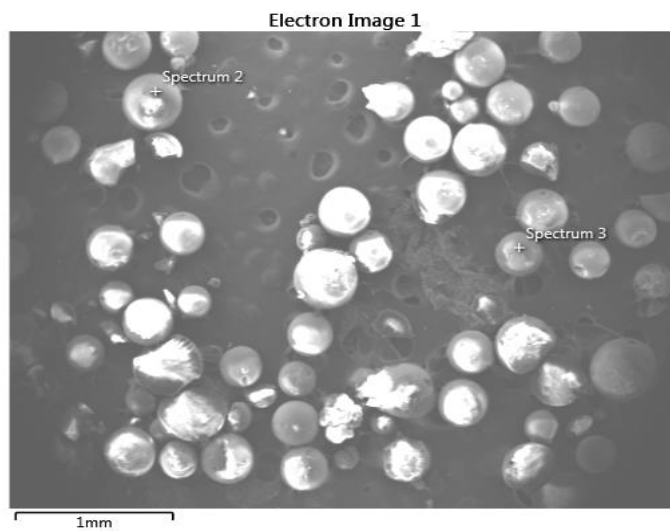
Слика 11. XRD анализа ER/DETA/FO/FD адсорбента пре и после адсорпције

3.1.2.2. Морфолошки параметри и елементарни састав

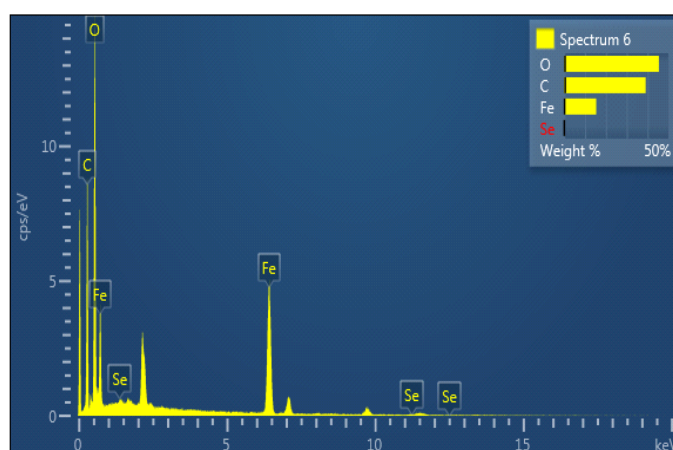
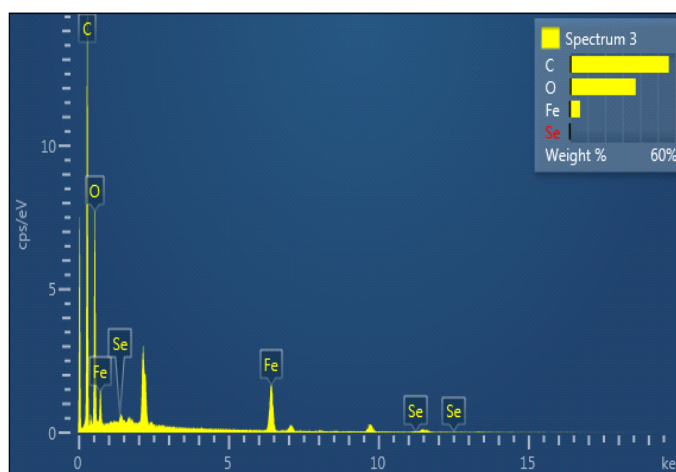
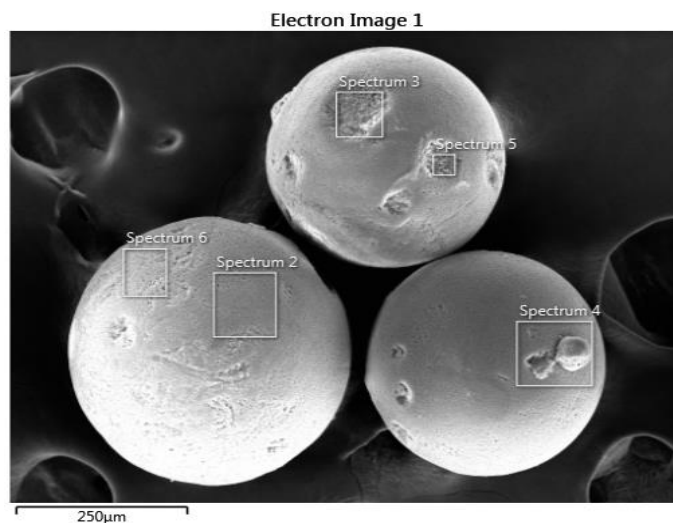
Морфологија површине адсорбента ER/DETA/FO/FD и ER/DETA/FO/FD-Se анализирана је SEM/EDS методом и репрезентативне слике су приказане на слици 12. Овом методом одређен је елементарни састав узорка адсорбента пре и после адсорпције Se(VI), резултати су приказани на сликама 13. и 14., и у табели 5. Као што се може видети са слике 12. површина сферних честица је веома глатка без оштрих ивица, уједначне морфологије и средњег пречника око 200 nm.



Слика 12. SEM слике адсорбента ER/DETA/FO/FD



Слика 13. Слике SEM/EDS анализе адсорбента ER/DETA/FO/FD пре адсорпције Se(VI)



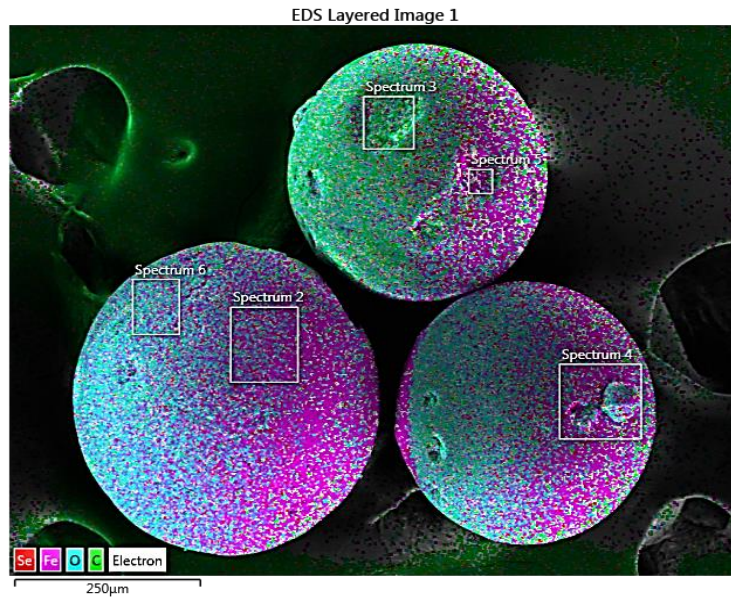
Слика 14. Сlike SEM/EDS анализе адсорбента ER/DETA/FO/FD-Se после адсорпције Se(VI)

EDS спектри јасно указују на присуство очекиваних елемената (C, O, Fe и Se). Најинтезивнији пикови припадају елементима C и O. Присуство пика Fe јасно указује на инкорпорацију гетита, а присуство пика Se указује на адсорпцију Se(VI). На површини узорка садржај C је у опсегу од 39,06 до 56,34%, O је од 30,75 до 45,40%, Fe од 5,82 до 24,25%, док је садржај Se од 0,19 до 0,37%.

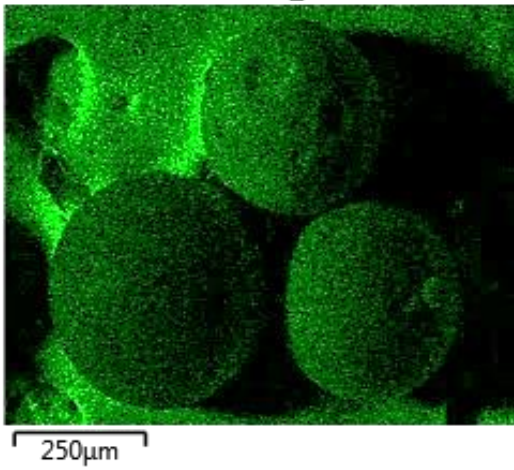
Табела 5. Хемијски састав узорка адсорбента ER/DETA/FO/FD и ER/DETA/FO/FD-Se пре и после адсорпције Se на основу EDS анализе

Елемент (%)	C	O	Fe	Se	Укупно
Ознака спектра					
Пре адсорпције					
Спектар 2	43,18	34,64	22,18	/	100,00
Спектар 3	44,99	30,75	24,25	/	100,00
После адсорпције					
Спектар 3	56,34	37,47	5,82	0,37	100,00
Спектар 6	39,06	45,40	15,35	0,19	100,00

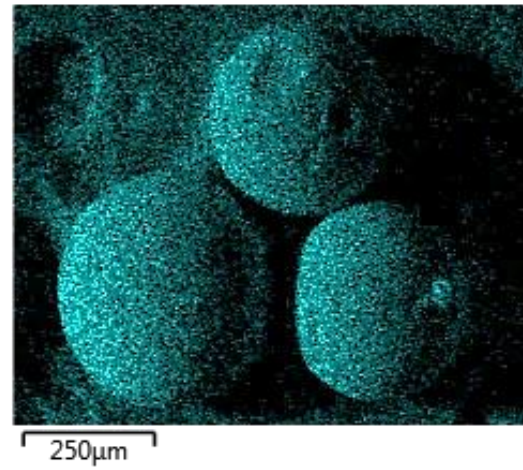
За елементарну анализу узорка синтетисаног хибридног узорка ER/DETA/FO/FD-Se коришћен је EDS детектор. Елементарно мапирање је урађено за 4 различитих елемената: C, O, Fe и Se (Слика 15. и 16.) добијено је као BED-C слике. EDS детектор је обезбедио додатне информације о елементарном мапирању које су коришћене за разликовање састава материјала.



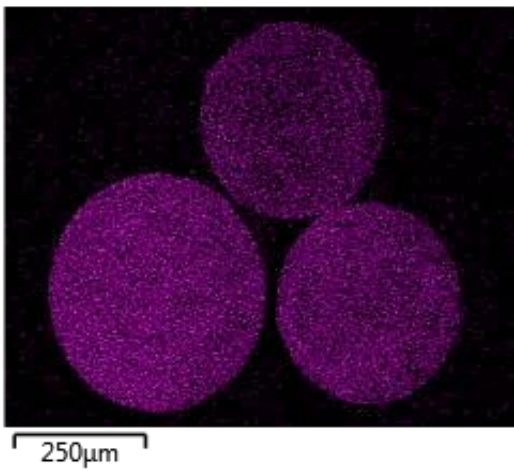
C K α 1_2



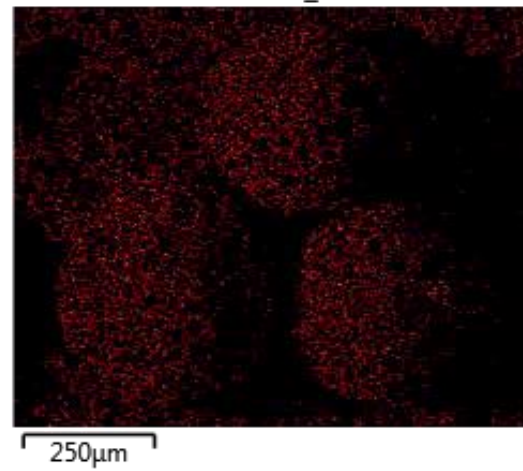
O K α 1



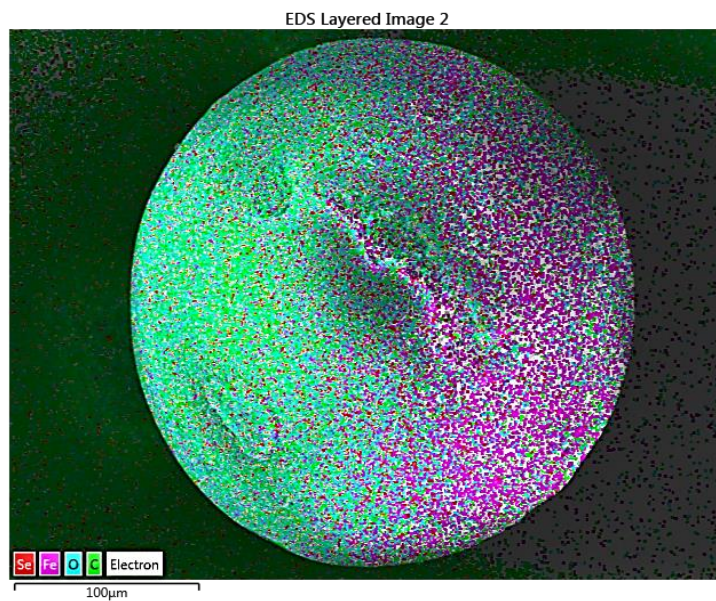
Fe K α 1



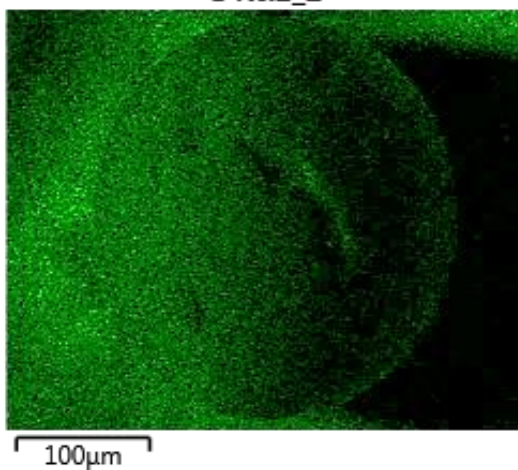
Se L α 1_2



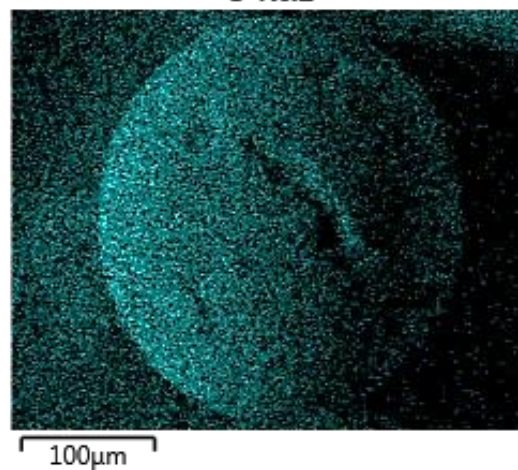
Слика 15. EDS анализа адсорбента ER/DETA/FO/FD-Se_1 са мапирањем елементата



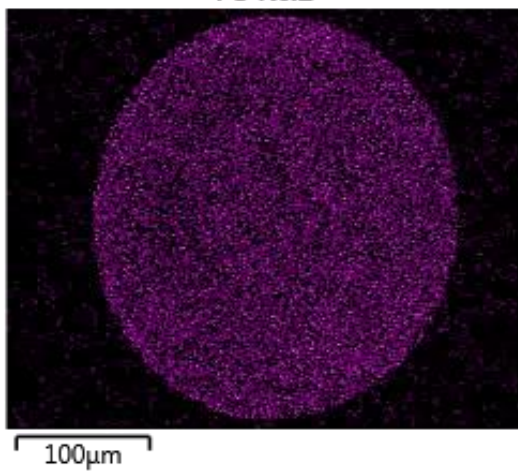
C K α 1_2



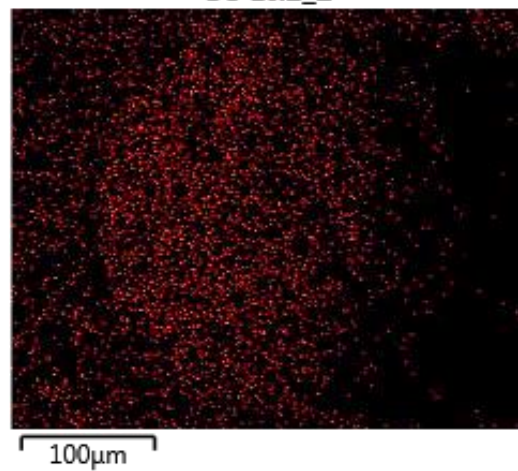
O K α 1



Fe K α 1



Se L α 1_2

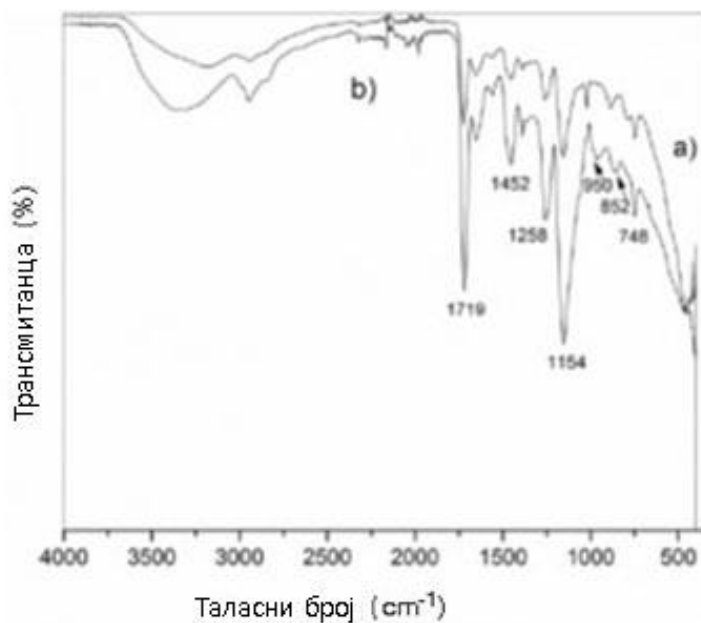


Слика 16. EDS анализа адсорбента ER/DETA/FO/FD-Se_2 са мапирањем елемената

3.1.2.3. FT-IR спектри

FT-IR анализа је примењена за процену присуства функционалних група на површини адсорбента, слабљење или јачање веза и врсте интеракција између функционалних група на површини и адсорбованог Se(VI).

Добијени FT-IR спектри адсорбента ER/DETA/FO/FD и ER/DETA/FO/FD-Se приказани су на слици 17. Широка трака приближно 3370 cm^{-1} FT-IR спектра одговара хидроксилним вибрацијама истезања $O-H$ веза. Интензивније су на напуњеном адсорбенту, због адсорпције хидроксилних јона. У опсегу од 1100 до 2000 cm^{-1} , положај трака након адсорпције није значајно промењен; ипак, неке траке су постале интензивније. У поређењу са спектром *a*), на спектру *б*) регистрована су два нова опсега на 950 и 852 cm^{-1} и могу се доделити опсезима адсорбованих врста SeO_4 . Оштар пик на 852 cm^{-1} сличан је спектру селената у раствору (Wijnja & Schulthess, 2000), што указује на спољну сферу тј. да је комплекс присутан на интерфејсу адсорбент-раствор; оксианјон задржава своју хидратантну љуску, али не у облику директне хемијске везе са површином, већ као комплекс који укључује електростатичке силе.



Слика 17. FT-IR адсорбента ER/DETA/FO/FD и ER/DETA/FO/FD-Se;
(a) пре и (b) после адсорпције

3.1.2.4. Својства површине и текстуална својства

Специфична површина и порозност адсорбента су важни фактори који утичу на број активних места адсорбента, а тиме на афинитет према специфичним загађивачима. Број расположивих функционалних места по јединици масе материјала је у директној вези са природом материјала и његовим текстуалним својствима. Порозност повећава "унутрашњу" површину материјала што има значајан утицај на брзину и капацитет адсорпције.

Текстуална својства синтетизованог адсорбента ER/DETA/FO/FD добијена BET методом (за одређивање специфичне површине) и ВЈН моделом (за одређивање запремине пора) анализама су: специфична површина $143 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, укупна запремина пора $0,99 \text{ mL g}^{-1}$, величина пора 68 nm , $\text{pH}_{\text{PZC}} 8.8$. Нуклеација и раст кристала леда испаравањем воде током процеса замрзавања/сушења изазива већу порозност FO у ER/DETA/FO/FD узорку. Негативан утицај преципитације FO на текстуална својства, тј. зачепљење мезопора у ER/DETA настало у одређеном степену, компензовано је развијеном површином и порозношћу исталоженог материјала (Taleb, 2016).

3.2. АДСОРБЕНТ А-LMS Fe_3O_4

3.2.1. Синтеза и модификација материјала - Лигнин микродес

Биљни (лигноцелулозни) материјали су најперспективнија сировина као природни и обновљиви ресурси, неопходни за функционисање савременог индустријског друштва. Знатна количина ових материјала су отпадни нуспроизводи који настају у различитим деловима пољопривредне индустрије. Због своје обновљиве природе, лигноцелулозна биомаса изазвала је повећано интересовање истраживача да се користи за различите производе високе вредности као што су биоматеријали, биохемикалије и биоенергија (Shen & Sun, 2021).

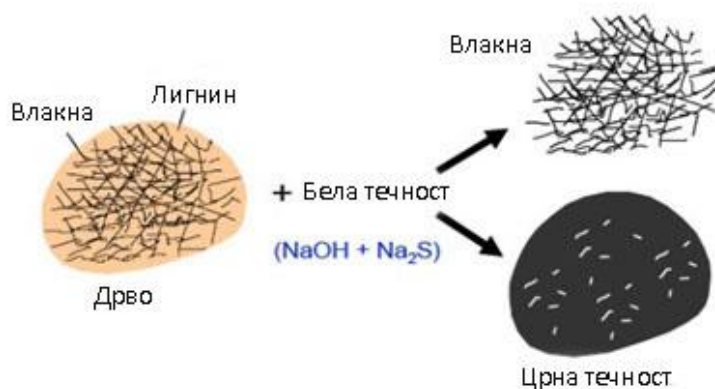
Сав биљни материјал се углавном састоји од три структурне јединице: целулозе, хемицелулозе и лигнина, зато се назива још и лигноцелулозни

материјал. Овај материјал укључује пољопривредни отпад, шумске остатке, траву и дрвени материјал. Целулоза је главна структурна компонента ћелијског зида виших биљака и њена влакна дају чврстину дрвету и чини 40-50% његове суве масе, хемицелулоза чини 20-30%, а лигнин 10-25% суве масе лигноцелулозних материјала (Anwar et al., 2014).

После целулозе лигнин је други најзаступљенији органски полимер на Земљи и најзаступљенији полифенол у природи. Физичко-хемијска својства и састав лигнина зависе од типа екстракције, биљног порекла, чистоће отпадних сировина, као и поступка изолације лигнина, који утичу на формирање различитих облика и могућности даљих хемијских функционализација и самим тим се структура и особине добијеног лигнина разликују (Shen & Sun, 2021).

Лигнин се одваја из дрвене масе током пулпирања и производње папира. У зависности од начина пулпирања добијају се следећи деривати лигнина: крафт лигнин, сулфонатни лигнин, органосолв лигнин и сода лигнин. Сулфонатни лигнин се производи из течног отпада после обраде меког дрвета употребом различитих соли сумпорне киселине. Сода лигнин се добија екстракцијом из пулпе која потиче из производње папира применом натријум-хидроксида ($NaOH$) (Dotan, 2014).

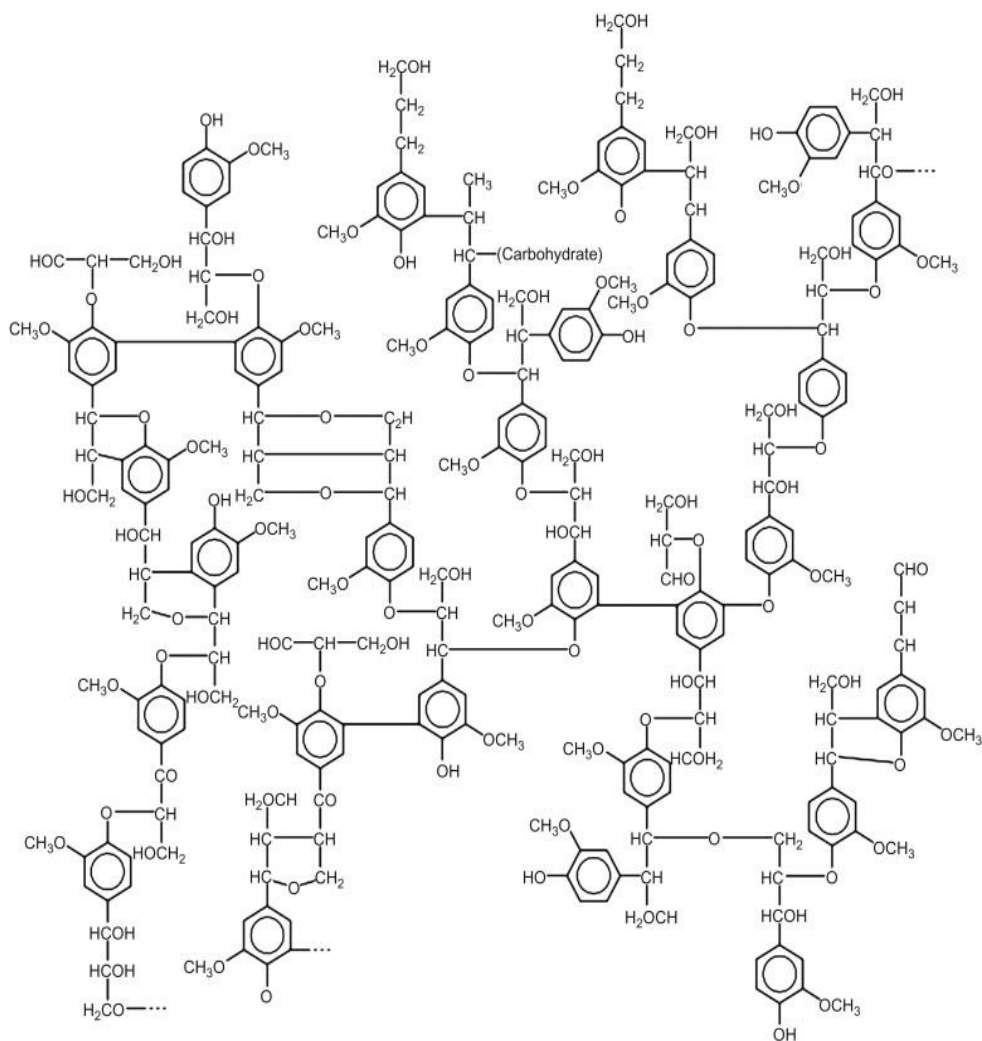
Крафт лигнин се добија Крафт поступком, тако што се дрвени чипс/сечка третира мешавином воденог раствора натријум-хидроксида ($NaOH$) и натријум-сулфида (Na_2S), тзв. „бела течност“, на температури од 155 до 175°C, која разграђује лигнин и добијају се скоро чиста целулозна влакна и „црна течност“, слика 18, (I. Popovic, n.d.).



Слика 18. Крафт поступак

Добијена “црна течност” садржи 35–45 мас. % лигнина. Крафт лигнин се даље добија таложењем и неутрализацијом киселим раствором (при рН 1–2) и на крају сушењем. Крафт лигнин је богат фенолним хидроксилним групама које су углавном резултат цепања веза арил етра у лигнину и као такав веома је подложен модификацијама. Иако се поступак врши у присуству натријум-сулфида, резидуални садржај сумпора је низак, углавном мањи од 1–2% (Pоровић А., 2020).

Лигнин је комплексни полимер ароматичних алкохола, тродимензиони високо умрежени макромолекул, који настаје ензимском полимеризацијом три врсте супституисаних фенола који укључују: кониферил, синапил и р-кумарил алкохол као мономер, који у себи садржи ароматичне и алифатичне конSTITUTE, дајући огроман број функционалних веза и група, што се може видети на шематској структури на слици 19, (Dotan, 2014).



Слика 19. Шематски приказ структуре лигнина

Лигнин је нерастворан у води, минералним киселинама и алкохолу, а растворан у slabим алкалним растворима и калцијум-сулфату, има особину да не бубри и да је отпоран на дејство микроорганизама (Dotan, 2014), (I. Popović, n.d.), (Anwar et al., 2014).

Током израде експеримената коришћен је алкални крафт лигнин KL (Sigma-Aldrich, Немачка) као прекурсор синтезе LMS микрофера са високим садржајем ($-OH$) група (укупно $1,033 \text{ mmol g}^{-1}$) како је описано у раду аутора Поповић А. и сар. (Popović et al., 2021).

Укратко, лигнин микрофере синтетисане су модификованим поступком базираним на инверзној суспензионој кополимеризацији (Ge et al., 2016) крафт лигнина са разгранатим поли(етилен-имином) (PEI), у циљу добијања аминок функционализованог адсорбента и уз коришћење епихлор-хидрина као средства за умрежавање (A. L. Popović et al., 2020). Припрема је извршена на следећи начин: 0,5 g лигнина и 10 mL DIW додато је у трогрли балон, након тога, додато је 2,0 g PEI, 0,1 g натријум додецил бензен-сулфоната ($C_{18}H_{30}NaO_3S$) и 10 mL раствора емулгатора натријум-алгината ($C_6H_7NaO_6$) $_n$ (1,0 мас. %) уз непрекидно мешање. Мешање је трајало 30 минута на собној температури, након чега је температура повишена на 60°C . У балон је затим додато 80 mL течног парафина да би се добила суспензија, затим је кап по кап додато 2,0 mL умреживача епихлор-хидрина (C_3H_5ClO), уз непрестано мешање током 120 минута како би се у потпуности завршио процес кополимеризације. После центрифугирања, добијене кополимеризоване A-LMS су испиране етром, етанолом и водом. Синтетисане аминок-модификоване лигнин микрофере, A-LMS, осушене су поступком лиофилизације у трајању од 24 сата на -40°C и даље карактерисане (A. L. Popović et al., 2021).

Сви остали експерименти обухваћени поступком оптимизације синтезе изведени су аналогно општем поступку који је коришћен за синтезу A-LMS. Такође, извршена је оптимизација A-LMS синтезе у односу на температуру (50 и 70°C) и секвенцијално сакупљање производа током периода од 90 до 180 минута у интервалима од 10 минута. Свим синтетисаним A-LMS одређен је садржај аминок

група и порозност. Финално, у циљу оптимизације облика и величине добијених LMS микросфера вариран је масени проценат натријум-алгината (1,0, 5,0 и 10,0 мас. %). Одабрани синтетизовани материјали коришћени у даљој анализи, именовани су на следећи начин:

- 1) A-LMS са 1,0 мас. % раствора натријум-алгината - A-LMS_1,
- 2) A-LMS са 5,0 мас. % раствора натријум-алгината - A-LMS_5 и
- 3) A-LMS са 10,0 мас. % раствора натријум-алгината - A-LMS_10.

3.2.1.1. Модификоване наночестица магнетита

Амино-функционализоване наночестице оксида гвожђа са парамагнетичним својствима добијене су поступком копреципитације (Kandpal et al., 2014). Припрема је извршена на следећи начин: 1,5 g гвожђе (II)-хлорид тетраhidрата, ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) и 4,1 g гвожђе (III)-хлорид хексахидрата, ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), растворено је у 100 mL DIW у трогрлом балону у азотној атмосфери. Након тога, 25 mL 25% воденог раствора амонијака, ($NH_3 \cdot H_2O$) додато је уз брзо мешање на магнетној мешалици, остављајући реакцију 15 минута ради стабилизације.

До таложења магнетита долази након додавања раствора амонијум хидроксида ($NH_3 \cdot H_2O$) у водени раствор хлорида гвожђа. Боја раствора се мења из наранџасте у црну, што указује на стварање наночестица Fe_3O_4 (NP- Fe_3O_4). Након тога, раствор је загреван на 80°C и полако је додат 1 mL олеинске киселине кроз левак за укапавање у трајању од 60 минута. Након тога, синтетисане NP- Fe_3O_4 су екстраховане из воде са 30 mL толуена. Наночестице Fe_3O_4 пресвучене олеинском киселином, обележене су као NP-OA- Fe_3O_4 и даље чуване на 4°C. Садржај суве супстанце NP-OA- Fe_3O_4 у суспензији је био око 6 мас. % (у толуену).

Да би се добиле амино-функционализоване супер-парамагнетне наночестице оксида гвожђа, коришћен је 3-аминопропилтриокси-силан (APTES). Маса од 4,2 g NP-OA- Fe_3O_4 је диспергована у 150 mL смеше етанол/вода (1:1 запремински однос) у ултразвучном купатилу ради добијања равномерне дисперзије. У наредном кораку, 16,16 g APTES-а је додато у раствор у азотној

атмосфери на 40°C током 12 минута према поступку који су развили Кан и сарадници (Can et al., 2009). Раствор је затим охлађен до собне температуре. Добијене аминок-функционализоване NP-OA-Fe₃O₄ наночестице се темељно испирају етанолом и дестилованом водом и на крају суше у вакууму на 70°C.

Синтетисани наноматеријал са магнетним својствима је коришћен у даљој модификацији LMS адсорбента уз могућност магнетне сепарације из воденог раствора (Popović A., 2020; A. L. Popovic et al., 2021).

3.2.1.2. Модификација лигнин микросфера са наночестицама магнетита за добијање A-LMS Fe₃O₄ адсорбента

Претходно описана процедура у поглављу 3.2.1.1 за синтезу A-LMS микросфера инверзном суспензионом кополимеризацијом, примењена је и у овом случају за припрему полазног адсорбента, аминок-модификованих микросфера на бази лигнина са 5 мас. % натријум-алгината. У циљу допунске нано функционализације A-LMS адсорбента, у трогрли балон је, уз непрекидно мешање, додато 4 g NP-OA-Fe₃O₄. Реактанти A-LMS са 5,0 мас. % раствора натријум-алгината и NP-OA-Fe₃O₄ су непрекидно мешани 30 минута на магнетној мешалици, уз повишење температуре до 60°C. Затим је смеси додато 80 mL течног парафина (уљна фаза) како би се добила суспензија. Након тога, додато је кап по кап 2,0 mL епокси-хлоропропана за умрежавање. Реакција је трајала уз непрекидно мешање 120 минута, што је омогућило завршетак процеса кополимеризације.

Настале микросфере су темељно испране у етру, етанолу, а затим у води, да би на крају биле осушене поступком лиофилизације на - 40°C током 24 h. При овој методи сушења материјал се прво замрзава на температури од – 50 до - 60°C, а потом се врши уклањање влаге помоћу вакуума у специјализованој комори у трајању од 30-40 h (лед сублимацијом прелази у водену пару). Синтетизовани материјал је именован на следећи начин: A-LMS функционализован наночестицама аминок-модификованог магнетита: A-LMS Fe₃O₄, слика 20, (Popović A., 2020; A. L. Popovic et al., 2021).



Слика 20. Изглед адсорбента A-LMS Fe₃O₄

3.2.2. Резултати карактеризације

Пре и након адсорпционих експеримената одређене су структурне, површинске и морфолошке карактеристике засићених адсорбената.

XRD анализа је урађена да би се извршила идентификација материјала на основу дифракције и идентификације фаза, на тај начин је процењена кристалност наночестица (Selvaraj et al., 2022). Кристална структура магнетита одређена је XRD анализом, поузданом техником за идентификацију гвожђе оксида. Рендгенско-дифракциона (XRD) анализа вршена је на инструменту “RigakuMiniFlex 600” са “D/teXUltra 250” детектором високе брзине и рендгенском цеви са бакарном анодом (Rigaku Smartlab, Austin, TX, USA). Услови снимања били су: опсег углава 3-90°, корак 0,02°, брзина снимања 10°/мин. Напон рендгенске цеви био је 40 kV, а јачина струје 15 mA. Идентификација минерала вршена је применом софтвера PDXL 2 Version 2.4.2.0., а добијени дифрактограми су упоређивани са подацима из базе података COD. Граница детекције XRD анализе је око 1%.

Морфологија површине чврстих фаза је врло важна карактеристика адсорбената (Golinejad & Mirjalili, 2020; Marković, 2018). За морфолошку анализу површине и регистровање морфолошких карактеристика адсорбента A-LMS Fe₃O₄,

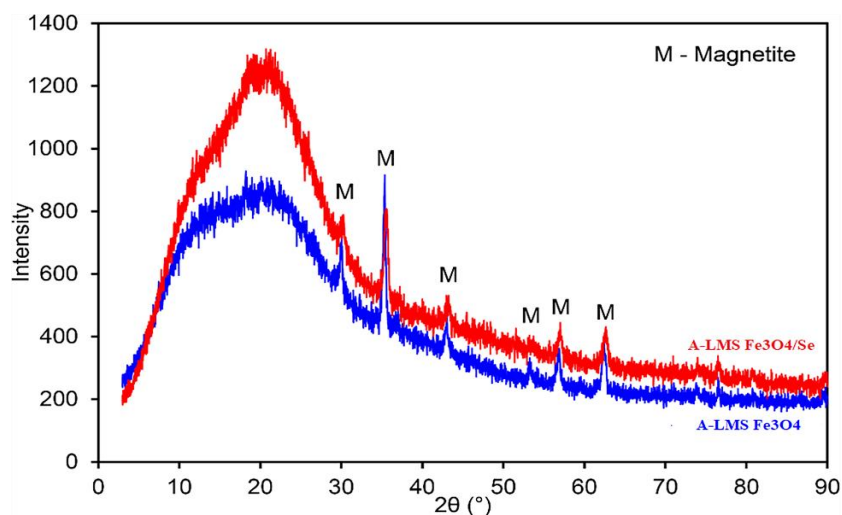
коришћеног током процеса адсорпције селената, примењена је метода скенирајуће електронске микроскопије на уређају описаном у поглављу 3.1.2.1.

FT-IR анализа је примењена да би се потврдило присуство функционалних група након процеса функционализације адсорбента. Функционалне групе на површини узорка одређене су коришћењем методе инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FT-IR), у опсегу од 400–4000 cm^{-1} , са спектралом резолуцијом 4 cm^{-1} (инструмент: BOMEM spektrometar, Bomem Inc./Hartman&Braun, Quebec, QC, Canada). Узорци су припремљени као KBr палете (као носачи), на 22°C, а мерења су обављена у опсегу од 500–4000 cm^{-1} .

3.2.2.1. Структурна анализа

XRD анализа узорака адсорбента A-LMS Fe_3O_4 (плаво) и A-LMS $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Se}$ (црвено) пре и после адсорпције селената приказани су на слици 21 (*симбол - M означава пикове карактеристичне за магнетит*). У овом узорку идентификован је минерал магнетит (Fe_3O_4) као једина кристална фаза (M-ознака магнетита).

Анализа дифрактограма показује да постоје незнатне промене у односу на почетни и истрошени адсорбент. Слични пикови су регистровани након адсорпције, што указује да се кристалност материјала није значајно променила због адсорпције селената. XRD спектри показују да су испитивани узорци хетерогени, углавном садрже лигнин (широки пик примећен на вредностима 2θ око 22°, што одговара литературним подацима (Goudarzi et al., 2014)). Узорак A-LMS Fe_3O_4 садржи магнетит (Fe_3O_4) у складу са ICDD картицом број 88-0315, где је доминантни пик примећен на $2\theta=37^\circ$. XRD спектар A-LMS $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Se}$ испољава нешто слабији сигнал доминантног пика, као и пикова на 2θ вредности од око 37° и 67°, највероватније као последица адсорпције Se(VI). Пикови на 2θ једнаки су позицији 28,43; 32,68; 52,99 и 57,20°, приписани су кристалној природи натријум селената и нису могли да се добро дефинишу због преклапања са врховима магнетита (Trivedi et al., 2017).

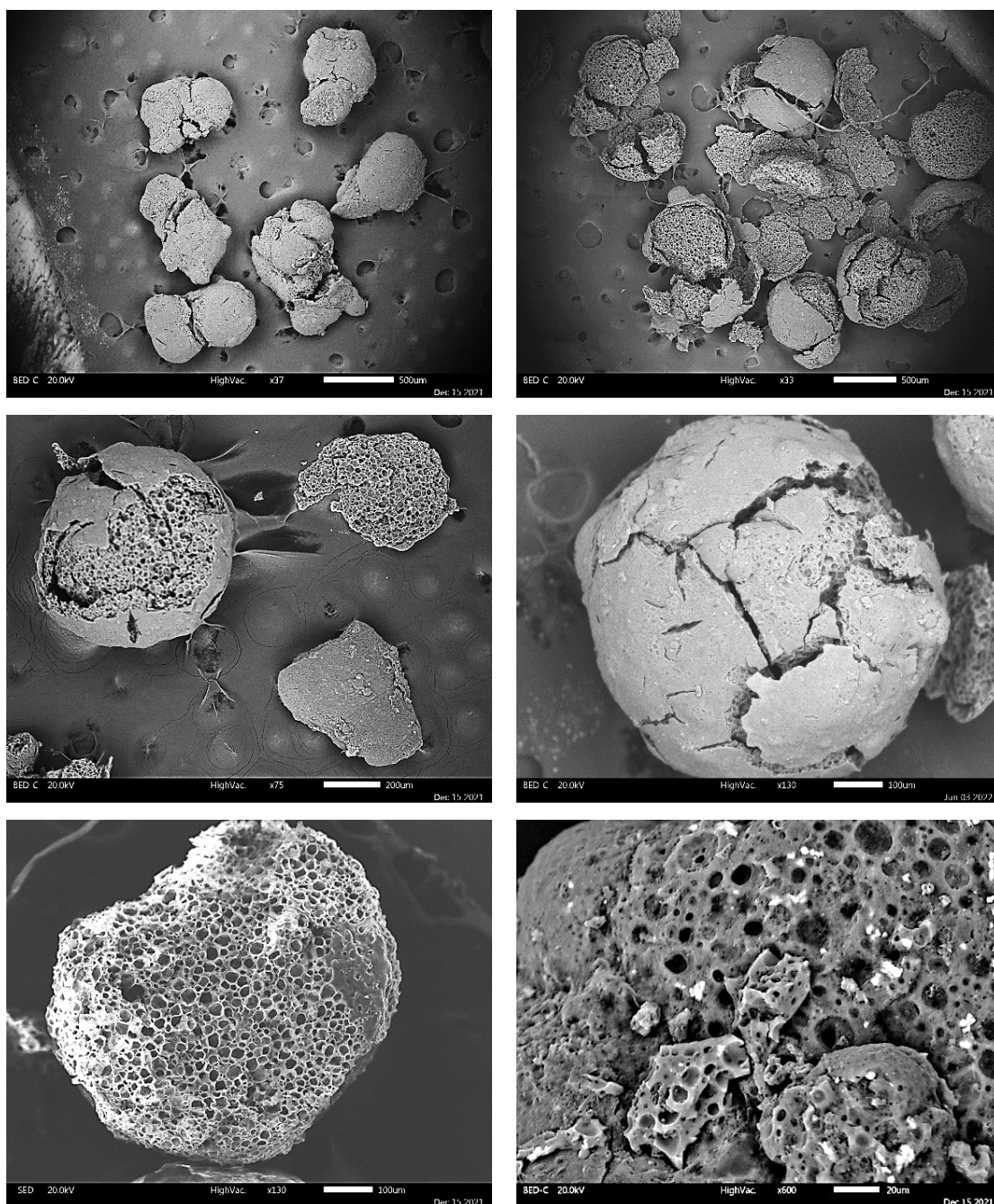


Слика 21. XRD анализа адсорбента A-LMS Fe_3O_4 (плаво – полазни узорак) и A-LMS Fe_3O_4/Se (црвено – истрошени узорак)

3.2.2.2. Морфолошки параметри и елементрни састав

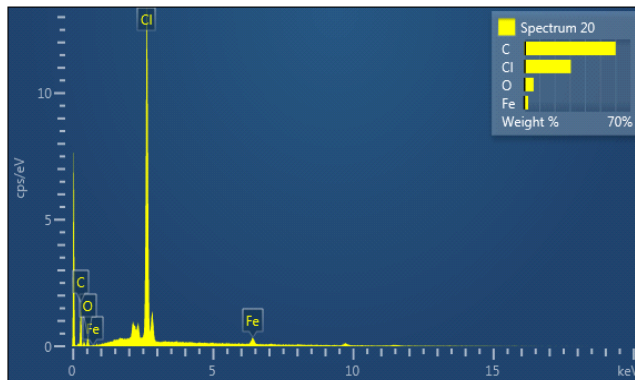
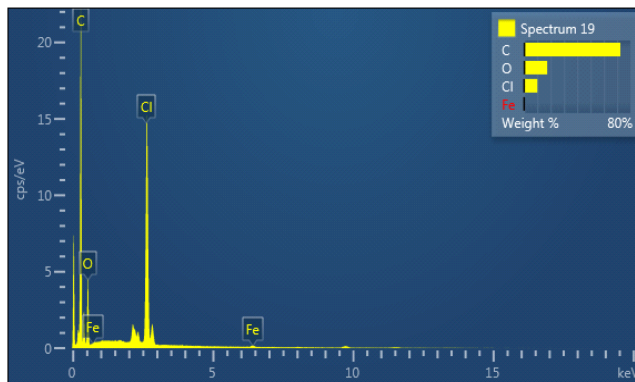
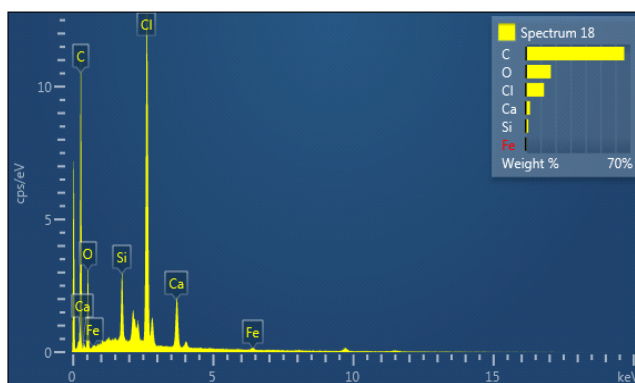
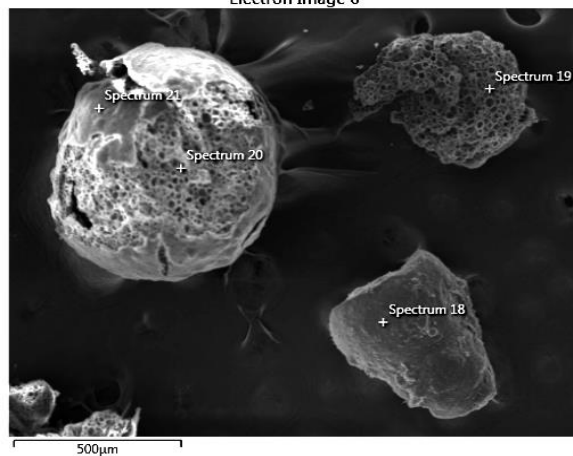
Репрезентативне слике SEM/EDS анализе адсорбента A-LMS Fe_3O_4/Se приказане су на слици 22. Честице адсорбента су сферног облика, средња вредност пречника је око 500 nm, високе порозности и коралне структуре. Садржај емулгатора обезбеђује велику порозност узорка што указује на оптималне услове и висок ниво кополимеризације. Величине пора су приближно 1 до 3 μm .

SEM/EDS анализом је утврђен елементарни састав узорака адсорбента пре и после адсорпције Se(VI), резултати су приказани у табелама 6 и 7. и на сликама 23. и 24. EDS спектри јасно указују на присуство очекиваних елемената C, O, Cl, Fe и Se. Најинтензивнији пикови припадају елементима C, Cl и O, што је у складу са хемијским саставом почетног метријала тј. лигнина.



Слика 22. SEM микрографски прикази узорка A-LMS Fe₃O₄/Se

Electron Image 6



Слика 23. EDS анализа адсорбента A-LMS Fe_3O_4 пре адсорпције

Пикови Fe показују инкорпорацију магнетита у процесу припреме материјала. Присуство пика Se у узорку после адсорпције указује на његово присуство на површини материјала, слика 24. На површини узорка садржај C је од 56,82 до 72,50%, садржај O од 6,22 до 25,69% , садржај Cl од 1,53 до 12,28%, садржај Fe од 0,25 до 4,59%. Анализом девет тачака узорка адсорбента после адсорпције селената, прерачуната је просечна вредност садржаја Se и она износи 12,7 %. Подаци су приказани у Табелама 6. и 7.

Табела 6. Хемијски састав узорка адсорбента A – LMS Fe₃O₄ пре адсорпције Se

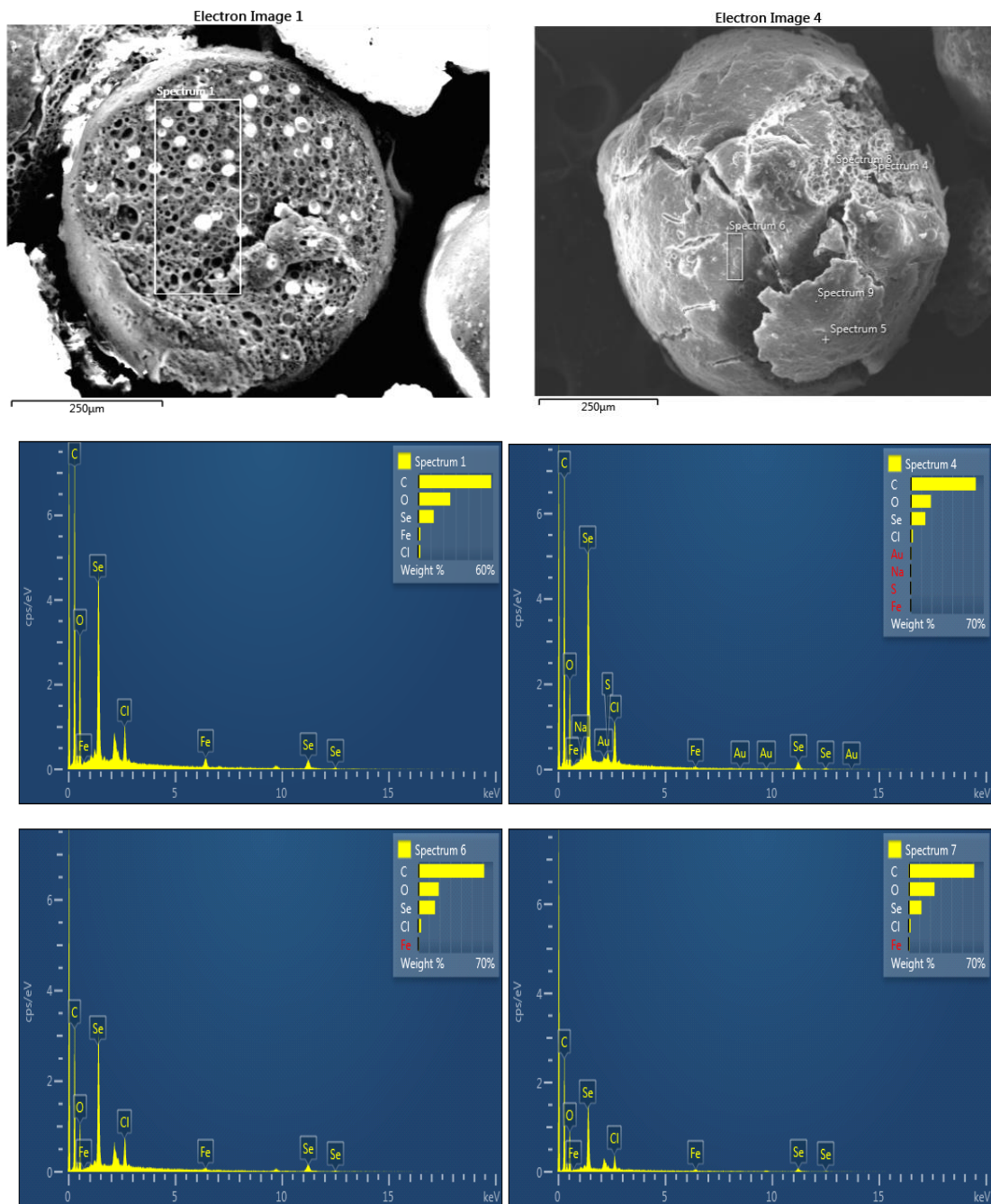
на основу EDS анализе

Елемент, (%)	C	O	Cl	Fe	Se	Укупно
Ознака спектра						
Spectrum 18	65,86	16,81	12,28	0,38	/	100,00
Spectrum 19	72,50	17,34	9,92	0,25	/	100,00
Spectrum 20	60,27	6,22	30,80	2,72	/	100,00

Табела 7. Хемијски састав узорка адсорбента A – LMS Fe₃O₄/Se после адсорпције Se

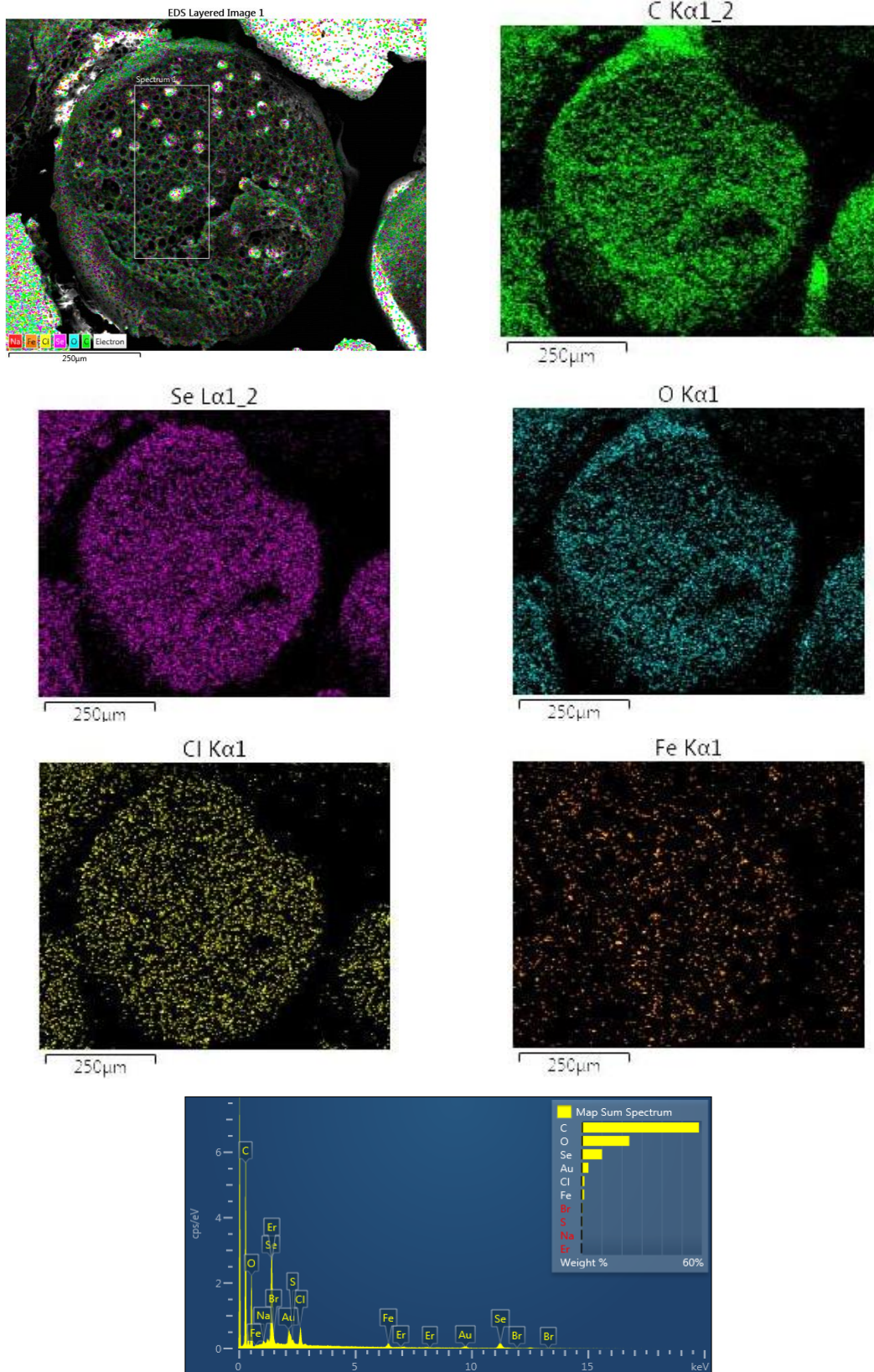
на основу EDS анализе

Елемент, (%)	C	O	Cl	Fe	Se	Укупно
Ознака спектра						
Spectrum 1	58,39	25,69	1,70	1,79	12,43	100,00
Spectrum 2	60,87	24,11	1,72	0,74	12,28	100,00
Spectrum 3	61,20	20,18	1,76	4,59	12,27	100,00
Spectrum 4	62,42	19,36	2,17	0,28	14,14	100,00
Spectrum 5	64,81	23,76	3,32	-	6,22	100,00
Spectrum 6	61,62	19,21	2,72	0,70	15,75	100,00
Spectrum 7	61,06	24,21	1,88	0,90	11,94	100,00
Spectrum 8	62,82	19,89	1,53	0,30	10,73	100,00
Spectrum 9	56,82	8,98	8,12	-	18,53	100,00

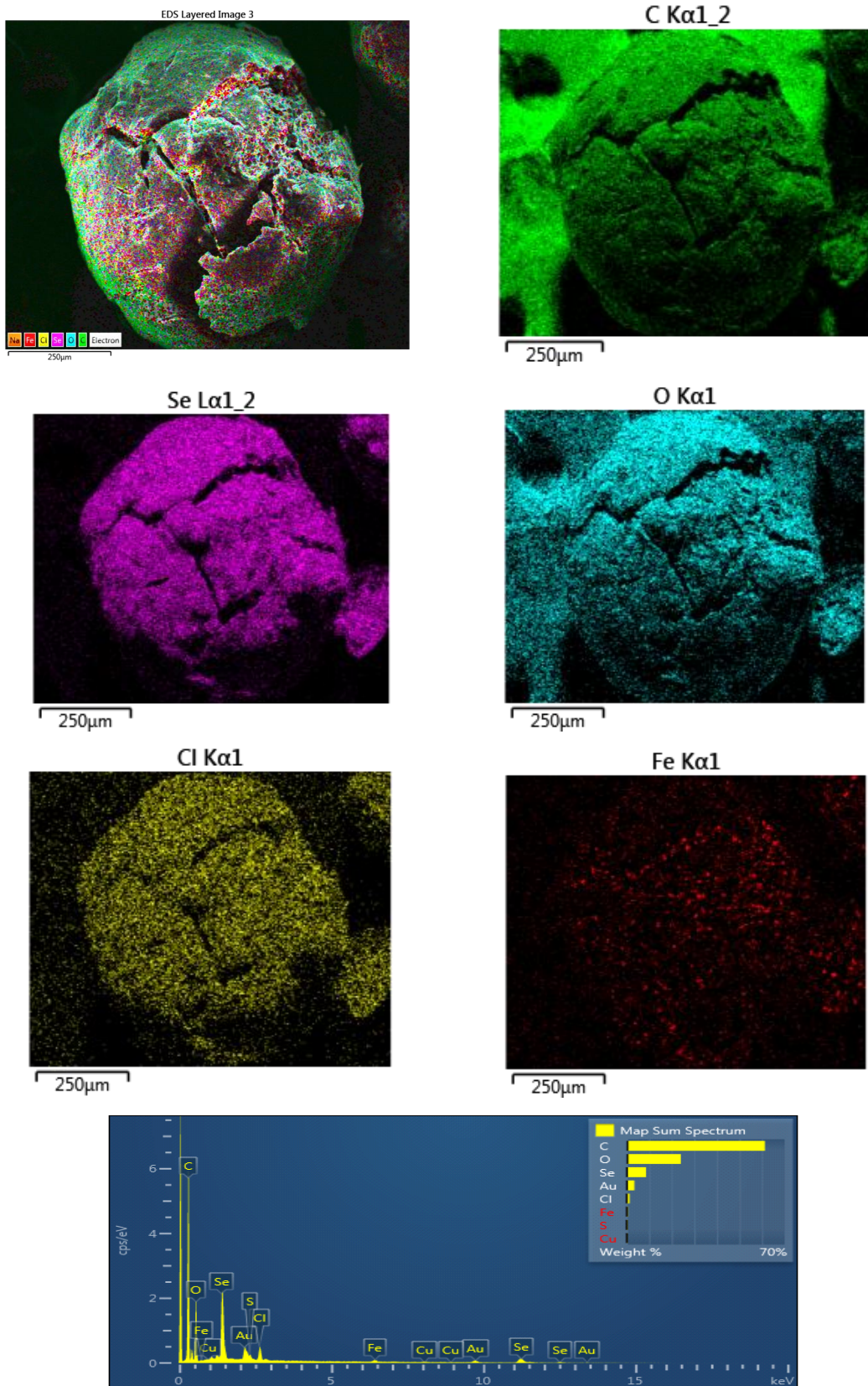


Слика 24. EDS анализа адсорбента A-LMS Fe_3O_4/Se после адсорпције

За елементарну анализу узорка A-LMS Fe_3O_4/Se коришћен је EDS детектор. Елементарно мапирање је урађено за 5 различитих елемената: C, O, Cl, Fe и Se (Слике 25. и 26) и приказано је као BED-C слике. EDS детектор је обезбедио додатне информације о елементарном мапирању које су коришћене за разликовање састава материјала.



Слика 25. EDS анализа адсорбента А – LMS Fe_3O_4/Se_1 са мапирањем елементата



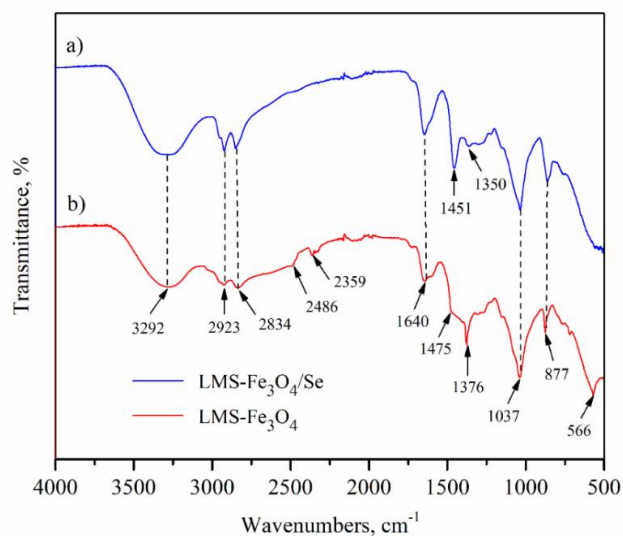
Слика 26. EDS анализа адсорбента А – LMS Fe_3O_4/Se_2 са мапирањем елемената

3.2.2.3. FT-IR спектри

Резултати FT-IR анализе узорака пре и после адсорпције приказани су на слици 27. и потврђују да се вибрација истезања ($C - H$) метиленске групе примећује на 2834 и 2923 cm^{-1} у узорцима A-LMS Fe_3O_4 и A-LMS $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Se}$ (H. Lin et al., 2022). Карактеристичан пик на 2486 и 2359 cm^{-1} потиче од ($O = C = O$) угљендиоксида и амино ($N - H$) компоненте, респективно, (<https://www.sigmaaldrich.com/RS/En/Technical-Documents/Technical-Article/Analytical-Chemistry/Photometry-and-Reflectometry/Ir-Spectrum-Table>, n.d.), (Nandiyanto et al., 2019).

Пик који је примећен на 3292 cm^{-1} , приписује се ($N - H$) вибрацијама истезања (примарни и секундарни амини) узорка A-LMS Fe_3O_4 . Трака на 1475 cm^{-1} произилази из вибрације истезања ($C - N$) везе (Ge et al., 2016). Опсег на 1640 cm^{-1} се односи на вибрацију савијања ($O - H$) од ($Fe - OH$); док је врх на 1376 cm^{-1} приписан вибрацијама јединица/прстенова лигнина (макромолекула) и вибрацијама истезања везе ($C - O$) (Gosselink, 2011). Врх од вибрација ($C - N$) групе на 1037 cm^{-1} потврђује успешну кополимеризацију A-LMS Fe_3O_4 . Опсеци ниже таласне дужине, око 570 cm^{-1} (пик 566 cm^{-1}), приписују се режиму вибрације истезања повезаном са метал-оксидом, ($Fe - O$), и кристалној решетки структуре A-LMS- Fe_3O_4 , респективно (Nalbandian, Lori; Patrikiadou, Eydokia; Zaspalis, Vassilis; Patrikidou, Anna; Hatzidaki, Eleana; N. Papandreou, 2016).

Било је неких померања трака након адсорпције Se(VI) због формирања нових веза као што су апсорпционе траке које су са почетних вредности 1475 и 1376 cm^{-1} померене на вредности 1451 и 1350 cm^{-1} . Слично томе, главне FT-IR апсорпционе траке на 1640 и 1037 cm^{-1} остале су непромењене пре и после адсорбовања 10 ppm Se (VI) што потврђује стабилност адсорбента.



Слика 27. FT-IR спектри адсорбента A-LMS Fe_3O_4 и A-LMS Fe_3O_4/Se
a) после и б) пре адсорпције Se

3.2.2.4. Својства површине и текстурална својства

Фактори који утичу на афинитет према специфичним загађивачима, тј. број активних места адсорбента су специфична површина и порозност. Порозност материјала повећава његову „унутрашњу“ површину што има утицај на брзину и капацитет адсорпције. Број расположивих функционалних места по јединици масе материјала је у директној вези са природом материјала и његовим текстуралним својствима (Taleb, 2016).

Резултати карактеризације A-LMS микросфера са наночестицама аминоксидованог магнетита, A-LMS Fe_3O_4 су следећи:

- Садржај функционалних амино група је одређен према процедури повратне (индиректне) титрације и добијена је релативно висока вредност садржаја функционалних амино група синтетисаних LMS микросфера са наночестицама магнетита која износи $6,0 \text{ mmol g}^{-1}$,
- Текстурална својства адсорбента добијена су BET/BJH анализом адсорбената и порозност износи:
 $S_{BET} = 3,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{uk.} = 0,0228 \text{ mL g}^{-1}$, $V_{mezo-pora} = 0,0224 \text{ mL g}^{-1}$,
мезопора $d_{sr} = 10,95 \text{ nm}$, $D_{max} = 20,25 \text{ nm}$ и порозност $\epsilon_p = 63,5 \%$,
- Вредност тачке нултог наелектрисања pH_{pzc} износи 7,1 (Popović A., 2020).

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. АДСОРБЕНТ ER/DETA/FO/FD

4.1.1. Резултати адсорпције и десорпције

Експерименти адсорпције изведени су применом адсорбента ER/DETA/FO/FD. Раније је примењиван као ефикасан адсорбент за арсен и његова синтеза и карактеризација су публиковани у раду Талеб и сарадници (Taleb et al., 2015). Ефикасност изабраног адсорбента за уклањање селена истраживана је коришћењем синтетичких и реалних водених раствора. Синтетички раствори Se(VI) су припремани растварањем одговарајуће количине Na₂SeO₄ (р.а. степена чистоће, Sigma Aldrich) у DIW. Реални раствори припремани су на исти начин као и синтетички, где је DIW замењена пијаћом водом, у циљу симулирања узорак пијаће воде са повишеном концентрацијом Se(VI). Пијаћа вода је из водоводне мреже у Београду, Србија.

Експерименти адсорпције изведени су употребом 4 mg адсорбента додатог у 25 mL (доза адсорбента 0,16 g L⁻¹) синтетичког раствора у полиетиленским посудама, на амбијенталној температури, 22°C. Посуде су мешане на орбиталном Хеидолпх шејкеру (Heidolph North America, Vood Dale, IL, SAD) при константној брзини од 170 o min⁻¹. Процес адсорпције селена из раствора је испитиван у функцији времена контакта од 15 до 300 минута, у зависности од рН вредности раствора у опсегу 2–11 и почетне концентрације селена од 0,1 до 5 mg L⁻¹, док су температура и однос чврста/течна фаза имале константну вредност. За регулацију рН вредности коришћени су 0,01 M раствори NaOH и HNO₃ (р.а. чистоће, Sigma Aldrich). Након дефинисаног времена контакта, у експериментима адсорпције и десорпције, суспензије су филтриране кроз филтер папир од 0,45 μm и концентрација Se у раствору мерена је коришћењем уређаја за масену спектрометрију са индуковано спрегнутом плазмом (ICP-MS) (Agilent 7700 Series, Agilent Technologies, Inc. Tokyo, Japan). У узорцима пијаће воде поред Se, мерене су

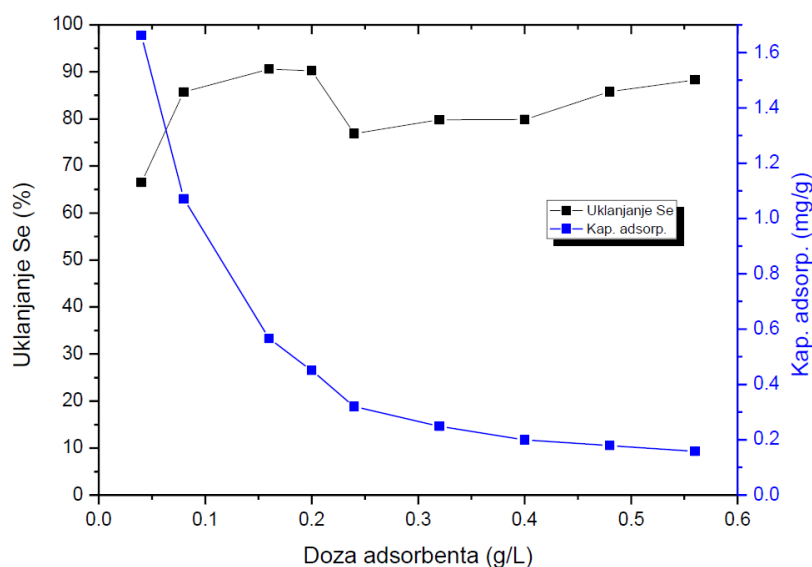
концентрације Ca, Mg, Na, K, Pb, Fe, Cu, Zn, Ni, Mg. Вредности pH су мерене помоћу pH-метра WTW 7310 Ino Lab. са прецизношћу од $\pm 0,01$.

Степен уклањања селена из раствора AD (%) израчунат је коришћењем једначине (5). Количине адсорбованог Se у тренутку t , q_t (mg g^{-1}) и у равнотежном стању q_e (mg g^{-1}) израчунате су помоћу једначина (6) и (7). Десорбована количина, Q_{des} (mg g^{-1}) израчуната је помоћу једначине (8). Ефикасност десорпције, E_{des} (%) израчуната је помоћу једначине (9).

Да би се истражила могућност регенерације адсорбента, изведена је серија експеримената. У експерименталном делу изабран је NaCl, као неагресивни реагенс. Испитивана је ефикасност десорпције у функцији одабраних процесних варијабли: концентрација раствора за лужење, pH вредност и запремина раствора (три нивоа), користећи пуни факторски експериментални дизајн.

4.1.1.1. Утицај дозе адсорбента и концентрације Se у раствору

У циљу испитивања могућности уклањања селената из отпадних вода адсорбентом ER/DETA/FO/FD, као и избора оптималне концентрације адсорбента за ефикасно уклањање селената, коришћен је раствор са почетном концентрацијом Se 1 mg L^{-1} , док су дозе адсорбента износиле 0,04; 0,08; 0,16; 0,20; 0,24; 0,32; 0,4; 0,48 и $0,56 \text{ g L}^{-1}$. Почетна pH вредност раствора је износила 4,50. Услови експеримената: $C_{\text{Se},i}=1 \text{ mg L}^{-1}$, температура 22°C , брзина мешања 170 o min^{-1} , време контакта 300 min. Израчунавање степена уклањања селена и капацитет адсорпције је урађено применом једначина (5) и (6).



Слика 28. Утицај дозе адсорбента ER/DETA/FO/FD на ефикасност уклањања Se и капацитет адсорпције

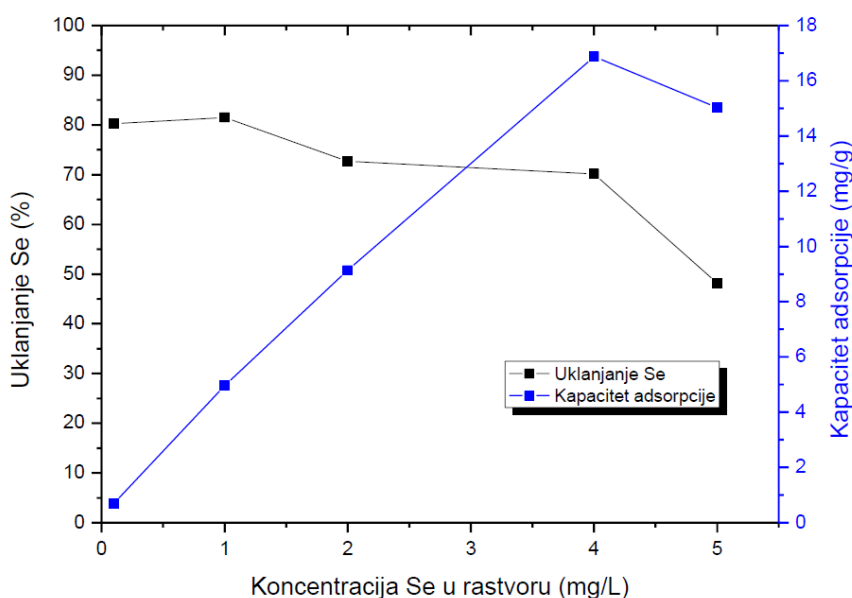
На основу добијених резултата приказаних на слици 28., може се јасно видети да је ефикасност уклањања Se(VI) већа од 75% за изабране дозе адсорбената, осим када је концентрација $0,04 \text{ g L}^{-1}$ где долази до засићења тј. попуњавања слободних места (активних центара) за адсорпцију на површини адсорбента. На основу добијених резултата највећа ефикасност уклањања Se(VI) је 90,60% при дози адсорбента ER/DETA/FO/FD од $0,16 \text{ g L}^{-1}$, тако да је ова доза адсорбента усвојена за даља испитивања. На слици 28. је приказана зависност капацитета адсорпције q_e (mg g^{-1}) од дозе адсорбента у раствору и може се закључити да капацитет опада са повећањем дозе адсорбента, јер је индиректно пропорционалан маси адсорбента.

4.1.1.2. Утицај почетне концентрација Se у раствору – адсорпциона изотерма

Испитивање утицаја концентрације Se у раствору на ефикасност адсорпције урађено је са серијом синтетичких раствора Se(VI), при чему су концентрације износиле: 0,1; 1,0; 2,0; 4,0 и 5,0 mg L^{-1} . Услови експеримената: доза адсорбента $0,16 \text{ g L}^{-1}$, температура 22°C , брзина мешања 170 o min^{-1} , pH 4, време контакта 300

минута. На слици 29. приказан је утицај концентрације Se(VI) на ефикасност уклањања, где се види да ефикасност опада са повећањем концентрације Se(VI) у раствору и да је највећа вредност од 82% постигнута за концентрацију од 1 mg L⁻¹.

Ефикасност уклањања расте са порастом концентрације Se(VI) у раствору, а затим опада јер долази до zasiћења адсорбента тј. смањује се број активних центара за адсорпцију. На слици 29. приказан је утицај концентрације Se(VI) на капацитет адсорпције, а максимални капацитет адсорпције од 16 mg g⁻¹ добијен је при концентрацији Se у раствору од 4 mg L⁻¹. Израчунавање степена уклањања селена и капацитета адсорпције је урађено применом једначина (5) и (6).



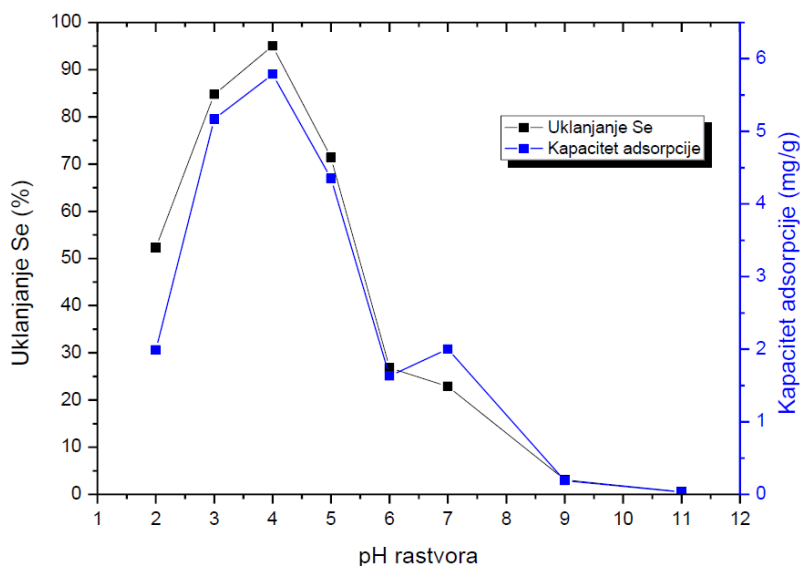
Слика 29. Утицај конценентрације Se у раствору на ефикасност уклањања Se и капацитет адсорпције адсорбента ER/DETA/FO/FD

4.1.1.3. Утицај pH вредности

Вредност pH раствора представља један од важнијих параметара адсорпције Se и има велики утицај на: функционалне групе на површини адсорбента ER/DETA/FO/FD, концентрацију OH⁻ јона који представљају конкуренцију јонима селена за иста активна места на површини адсорбента као и хемијски облик селена који се налази у воденом раствору.

Ефикасност уклањања Se(VI) испитана је при брзини мешања од 170 o min^{-1} , температури 24°C , време контакта 300 минута. За испитивање утицаја рН вредности на степен уклањања Se(VI) и капацитет адсорпције урађени су експерименти са раствором почетне концентрације $C_{\text{Se},i}=1 \text{ mg L}^{-1}$, док се рН вредност кретала у опсегу од 2 до 11.

Резултати приказани на слици 30. указују на велику зависност степена уклањања јона селена и капацитета адсорпције од рН вредности. Ефикасност уклањања јона селена применом адсорбента ER/DETA/FO/FD расте са порастом рН вредности и максималну вредност од 95% достиже на рН 4, при чему је капацитет адсорпције $5,79 \text{ mg g}^{-1}$, затим долази до опадања ефикасности уклањања јона селена и капацитета адсорпције.



Слика 30. Утицај рН вредност раствора на ефикасност уклањања и капацитет адсорпције Se

У области ниских рН вредности, тј. када је $\text{pH}<3$ ефикасност уклањања јона селена је мања од 84,8%. При рН вредности раствора, у опсегу од 3 до 5, ефикасност уклањања је максимална и креће се од 85 до 95%. Са порастом рН вредности ($\text{pH}>4$) ефикасност уклањања селена опада, тако да при $\text{pH}>8$ је мања од 10% (слика 30).

Вредност рН раствора је важан фактор у процесима адсорпције, јер утиче на дистрибуцију метала, као и на протонацију група на површини адсорбента.

Расподела јона селената у зависности од рН, добијена коришћењем софтвера MINTEQ, показала је коегзистенцију ($HSeO_4^-$) и (SeO_4^{2-}) при рН < 4, док је при рН ≥ 4 доминантно присутна форма (SeO_4^{2-}). Чак је и површина адсорбента позитивно наелектрисана до $pH_{pzc} = 8,8$ (Wijnja & Schulthess, 2000), а највећи адсорпциони капацитет добијен је при рН 4, слика 30. Да би се објаснио овај феномен, реакције које се одвијају на површини адсорбента ER/DETA/FO/FD представљене су са одговарајућим константама (K_{a1} и K_{a2}), једначине (29) и (30), и очигледно је да су обе зависне од рН.

$= Fe - OH$ је неутрална, док су $= FeOH_2^+$ и $= Fe - O^-$ у протонираном, односно депротонираном облику, респективно.

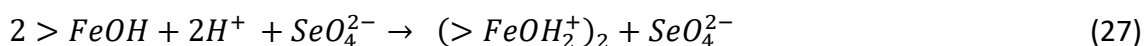
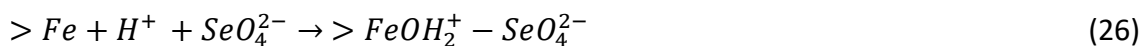
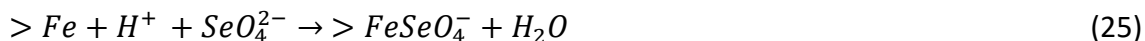
$$= FeOH_2^+ \rightarrow H^+ + = Fe - OH \dots K_{a1} = \frac{[H^+][=FeOH]}{[=FeOH_2^+]} = 10^{-6,5} \quad (29)$$

$$= FeOH_2^+ \rightarrow H^+ + = Fe - O \dots K_{a2} = \frac{[H^+][=FeO^-]}{[=FeOH]} = 10^{-9,0} \quad (30)$$

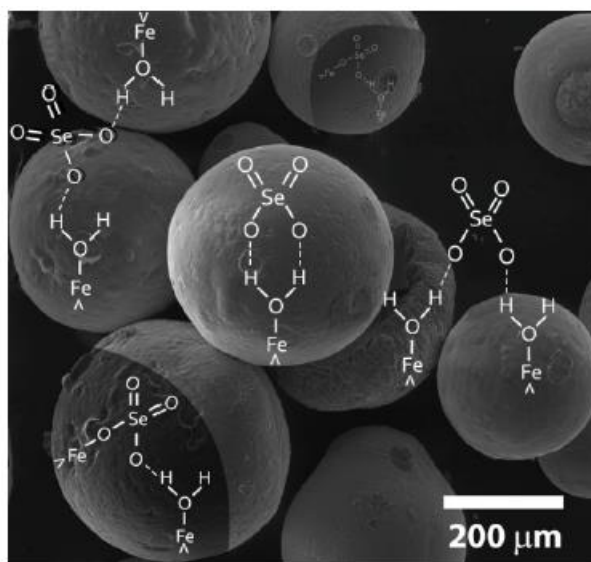
Овакво понашање система адсорбат-адсорбент објашњава се чињеницом да активна места на адсорбенту ER/DETA/FO/FD при вишим вредностима рН постају слабије доступна анјонима селена због адсорпције јона OH^- , јер долази до електростатичког одбијања. При ниским рН вредностима (рН 2-4) раствора активна места на адсорбенту ER/DETA/FO/FD електростатичким силама привлаче негативно наелектрисане јоне селена, чиме се објашњава већа ефикасност уклањања. На основу добијених резултата за испитивање механизма адсорпције помоћу адсорпционих изотерми, рН вредност 4 је изабрана као оптимална.

При рН 4 доминантан је ($FeOH_2^+$) на чврстој површини и (SeO_4^{2-}) у течной фази; са порастом рН у опсегу од 5 до 8 концентрација ($FeOH_2^+$) опада, као и способност сорпције адсорбента за селенатне јоне (Cumbal & Sengupta, 2005). Поред тога, адсорпција селената на позитивно наелектрисаном адсорбенту је смањена у високо киселом раствору, при рН < 2 због доминантно присутног јона ($HSeO_4^-$). На основу добијених резултата може се закључити да су јони (SeO_4^{2-})

везани за ($FeOH_2^+$) који је присутан на површини, а хемизам реакције може се приказати следећим једначинама (25-27):



Приказ могуће шеме адсорпције селенатних врста на сорбенту ER/DETA/FO/FD, дат је на слици 31.



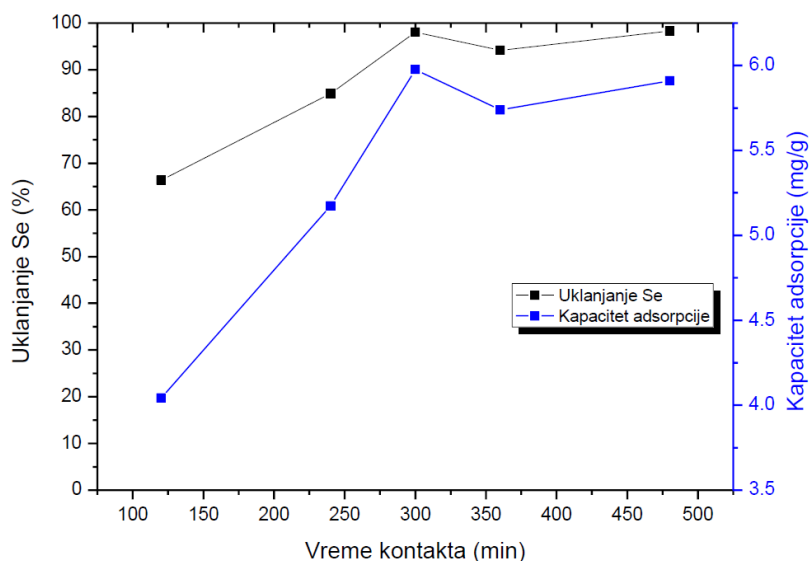
Слика 31. Структура површинских комплекса селената на адсорбенту ER/DETA/FO/FD-Se

4.1.1.4. Утицај времена контакта – кинетика процеса

Утицај времена контакта на адсорпцију Se (VI) из синтетичког раствора на адсорбенту ER/DETA/FO/FD, испитиван је при следећим условима: $C_{Se,i}=1 \text{ mg L}^{-1}$, температура 22°C , почетна pH вредност 5,49, брзина мешања 170 o min^{-1} , количина адсорбента $0,16 \text{ g L}^{-1}$, време контакта 120, 240, 300, 360 и 480 минута.

На основу измерене концентрације селена у филтратима, израчуната је ефикасност уклањања применом једначине (5) и капацитет адсорпције применом једначине (6). Резултати испитивања утицаја времена контакта у интервалу од 120

до 480 минута на ефикасност адсорпције и капацитет адсорпције применом адсорбента ER/DETA/FO/FD, приказани су на слици 32.



Слика 32. Утицај времена контакта на ефикасност уклањања Se и капацитет адсорбента ER/DETA/FO/FD.

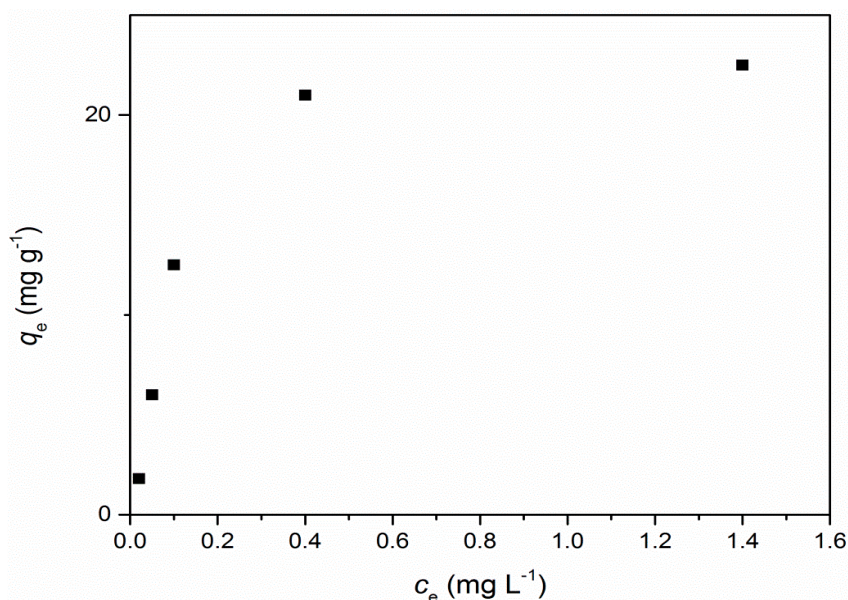
Добијени резултати показују да ефикасност уклањања селена применом адсорбента ER/DETA/FO/FD расте са продужењем времена контакта, слика 32. Максимална ефикасност уклањања селена из испитиваног синтетичког раствора, постигнута је при времену контакта од 300 минута и износи 98,09%. Након постизања адсорпционе равнотеже, промена ефикасности уклањања и адсорпционог капацитета је занемарљива у преосталом опсегу испитиваних времена контакта, слика 30. На основу добијених резултата, време контакта од 300 минута је одређено као оптимално за постизање максималне ефикасности уклањања Se(VI), при чему капацитет адсорпције износи $5,8 \text{ mg g}^{-1}$, што је више од 90% укупне масе селената. Адсорпциона равнотежа је постигнута након 300 минута.

Посматрајући добијене графике на слици 32., види се да у првој фази ефикасност уклањања селена и капацитет адсорпције расту и да долази до адсорпционе равнотеже, док у другој фази, након 300 минута, уклањање селена се одвија знатно спорије, готово занемарљиво. Овакво понашање система адсорбент-

адсорбат се објашњава чињеницом да је број површински активних места која су доступна за адсорпцију највећи на почетку процеса и да се са порастом времена контакта њихов број постепено смањује.

На основу добијених резултата може се предпоставити да се адсорпција селена одвија углавном на површини адсорбента ER/DETA/FO/FD. Брзину уклањања јона селена из водених раствора, осим броја слободних активних места на адсорбенту, одређује и афинитет јона селена за везивање на површински активним функционалним групама, као и њихова стабилност у воденим растворима. Уклањање је било брже на почетку процеса, што се може приписати већем броју слободних активних места, као и већој погонској сили.

На слици 33. приказана је зависност капацитета адсорпције q_t од времена контакта t , при експерименталним условима: рН=4; време контакта 300 min, почетна концентрација Se од 0,1 до 5 mg L⁻¹, доза адсорбента 0,16 g L⁻¹. Повећањем почетне концентрације Se(VI) повећава се количина адсорбата на површини до постизања равнотежне концентрације, када је добијен максимални адсорпциони капацитет, дефинисан је у делу заравњена криве и износи 22,5 mg g⁻¹.



Слика 33. Изотерма адсорпције Se(VI) употребом адсорбента ER/DETA/FA/FD

4.1.2. Кинетички модели адсорпције за синтетичке растворе

Веза између q_t и времена t анализирана је помоћу кинетичких модела у линеарном облику: псеудо-првог реда, једначина (19); кинетичког модела псеудо другог реда, једначина (23) и интерпартикуларног дифузионог модела, једначина (24).

Вредности коефицијената R^2 , F и p се користе за опис модела. Веће вредности R^2 и F , и мале вредности p ($p < 0,05$) могу указати на одговарајући модел.

Такође, експериментално утврђена вредност q_e и она добијена из графикана t/q_t насупрот t битно се разликују, што указује да процесни механизам не прати модел псеудо-другог реда, већ псеудо-првог реда. Графикон q_t насупрот $t^{0,5}$ (једначина (24)) је линеарна, али не пролази кроз координатни почетак, што указује да дифузија унутар честица није механизам сорпције (Weber & J. Carrell Morris, 1963). Максимални адсорпциони капацитет, дефинисан је у делу заравњене криве и износи $22,5 \text{ mg g}^{-1}$, слика 31.

Параметри модела израчунати су из нагиба, а детерминациони коефицијент R^2 , F -вредности и p -вредности су израчунати како би се проценила тачност примењених модела и дати у Табели 8.

Табела 8. Параметри кинетичких модела

Модел	Параметри				
			R^2	F	p
Псеудо- првог реда	q_e	k_1			
	$7,24 \text{ mg g}^{-1}$	$9,16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0,986	363	$7,3 \times 10^{-6}$
Псеудо- другог реда	q_e	h	k_2		
	$13,99 \text{ mg g}^{-1}$	$3,54 \times 10^{-2} \text{ mg (g min)}^{-1}$	$2,53 \times 10^{-3} \text{ g (mg min)}^{-1}$	0,651	7,52
Интерпарти- куларни дифузиони модел		k_d			
		0,374		0,952	100
		$\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$			

Сорпционе изотерме су постављене користећи најчешће коришћене моделе, Лангмира и Фројндлиха у линерном облику, једначине (12) и (14), респективно.

Линеарно уклапање функција c_e/q_e насупрот c_e и $\ln q_e$ насупрот $\ln c_e$ дало је параметре за Лангмирове и Фројнлихове моделе, Табела 13.

Поред тога, веће вредности F и R^2 као и ниже вредности p , показале су да је Лангмиров модел погоднији за опис експерименталних података од Фројндлиховог модела, што указује на то да је хомогена површина адсорбента прекривена једним слојем адсорбованих молекула (Alguacil et al., 2020).

Табела 9. Параметри изотермних модела

Модел	Параметар модела	Вредност
Лангмир	K_L	2,981 L mg ⁻¹
	q_m	28,8 mg g ⁻¹
	F	6,69
	p	0,081
	R^2	0,78
Фројндлих	N	1,246
	K_F	30,377 mg ¹⁻ⁿ L ³ⁿ g ⁻¹
	F	5,62
	p	0,14
	R^2	0,736

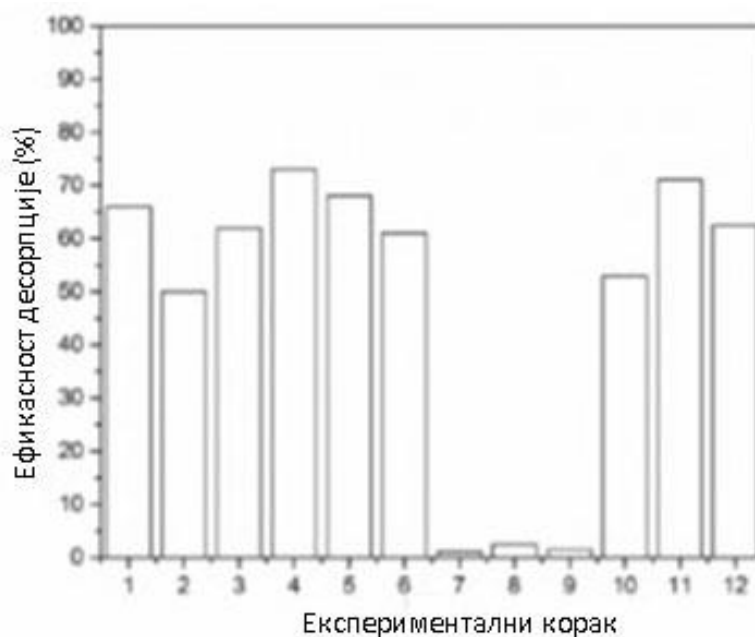
4.1.3. Регенерација адсорбента

Пошто је потврђена велика адсорпциона способност испитиваног адсорбента, испитивање регенерације урађено је како би се утврдила могућност поновне употребе адсорбента ER/DETA/FO/FD-Se употребом NaCl-а као реагенса и применом пуног факторског експерименталног дизајна за оптимизацију запремине и почетне рН вредности.

У овој дисертацији коришћен је пуни факторски експериментални дизајн због оптимизације запремине, јер се показало да је овај метод погодан за проучавање процеса адсорпције (Gonzalez et al., 2012; Rovira et al., 2008) (Rovira et al., 2008), (Gonzalez et al., 2012). Проучаван је утицај три процесне променљиве: рН вредности (А), концентрације (В) и запремине десорпционог раствора (С), на ефикасност десорпције.

Матрица експерименталног дизајна је генерисана на основу два нивоа фактора рН и концентрације и три нивоа запремине раствора и састојао се од 12 понављања, Табела 10. Ефикасност десорпције (слика 34.) била је безначајна када је коришћена DIW, рН 7 (кораца 7, 8, 9). Процес је био ефикаснији (50–70 %) када су коришћени раствори са вишим рН вредностима или концентрацијом NaCl. Експериментални услови сваког корака дати су у Табели 10. Ефикасност десорпције за сваку експерименталну серију приказана је на слици 34.

Максимална регистрована вредност за ефикасност десорпције износи 72,5% при рН 11, што указује да се мало мање од 30% селената неповратно адсорбовало, вероватно због формирања комплекса у унутрашњој сфери, феномена који је познат као непотпуно реверзибилан.



Слика 34. Ефикасност десорпције добијена за сваку експерименталну серију

Табела 10. Матрица експерименталног дизајна

Корак	A	B	C	Почетна рН	C(NaCl) (mol L ⁻¹)	V (mL)	Крајња рН
1	2	2	3	11	0.5	25	10.9
2	1	2	1	7	0.5	5	7.0
3	2	2	1	11	0.5	5	10.8
4	2	1	3	11	0	25	11.1
5	2	1	1	11	0	5	10.5
6	2	2	2	11	0.5	15	10.7
7	1	1	1	7	0	5	6.2
8	1	1	3	7	0	25	6.6
9	1	1	2	7	0	15	6.6
10	1	2	2	7	0.5	15	6.8
11	2	1	2	11	0	15	10.9
12	1	2	3	7	0.5	25	6.9

Тестирано је урађено са запремином од 25 mL која одговара запремини као у експериментима адсорпције, док су мање запремине тестиране како би се истражио процес десорпције који ствара мању количину отпадне течности.

Матрица експерименталног дизајна је генерисана помоћу софтвера MINITAB (објављена 13.0, State College, PA, SAD). Вредности процесних променљивих назначене су у сваком експерименту. Водени раствори коришћени у овим експериментима, добијени су помоћу DIW, NaCl и NaOH (p.a. чистоће). Остали експериментални услови били су константни: температура 22°C, брзина мешања 170 o min⁻¹ и време контакта 300 min. Експерименти су урађени у трипликату и у статистичкој анализи узете су просечне вредности. Експерименти су урађени случајним редоследом да би се осигурало да неконтролисани фактори утичу на резултате и да би се правилно проценила експериментална грешка. Интерпретација и анализа резултата су такође урађени помоћу MINITAB софтвера

Добијени резултати приказани су у Табели 11. за процесне променљиве и низак, средњи и висок ниво запремине.

Табела 11. Процесне променљиве и њихови нивои

Код променљиве	Променљива	Ниво променљиве		
		Низак	Средњи	Висок
A	Почетна рН	7	-	11
B	Концентрација раствора за лужење (mol L ⁻¹)	0	-	0,5
C	Запремина раствора за лужење (mL)	5	15	25

Ефекат процесних променљивих (*A* – почетна рН вредност, *B* – концентрација NaCl, *C* – запремина раствора за десорпцију) на одговоре система (процент десорпције и крајње вредности рН) били су помоћ за процену коју даје софтвер за статистичку обраду података.

Такође, узете су у обзир интеракције између променљивих, будући да би могле имати значајан утицај на одзив система. Коефицијенти у једначини су израчунати помоћу регресионог модела другог реда (једначина 28), дајући информације о ефекту процесних променљивих:

$$\gamma = \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \varepsilon \quad (28)$$

Где су:

1. γ – одговор система;
2. *A*, *B*, *C* - независне процесне променљиве, што значи почетна рН вредност, концентрација NaCl и запремина раствора за десорпцију;
3. *AB*, *AC*, *BC* – појмови интеракције;
4. β_1 , β_2 , β_3 , β_{12} , β_{13} , β_{23} – регресиони коефицијенти;
5. ε - остатак.

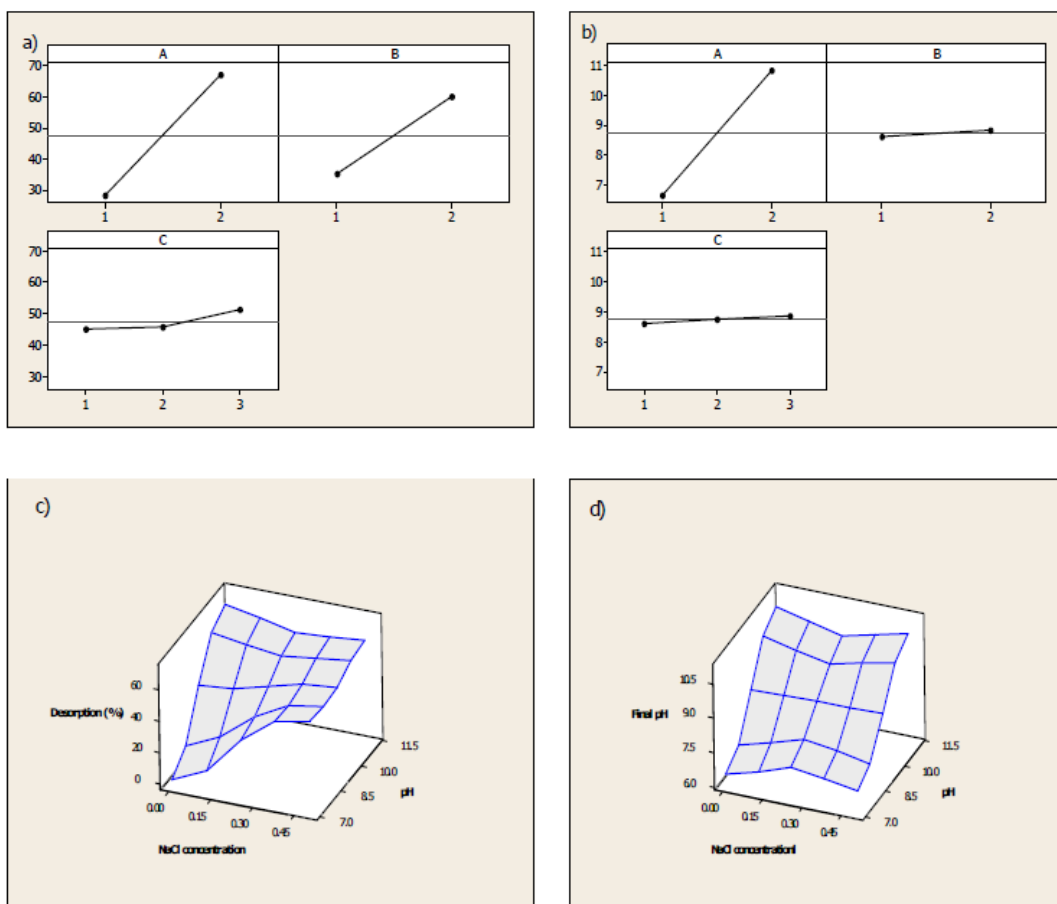
Поред тога, коришћена је анализа варијабли применом софтева ANOVA како би се статистички дефинисали значајни фактори и/или њихове интеракције, Табела 12. Резултати су показали да су на ефикасност десорпције значајно утицали

фактори *A* и *B* и њихова интеракција *AB* при $p < 0,05$. Са друге стране, запремина раствора за десорпцију није имала значајну улогу у испитиваном процесу.

Табела 12. Регресиона анализа варијабли (ANOVA) за *Se(VI)* података добијених у процесу десорпције

Променљиве, интеракције	Одговор система			
	Десорпција		Крајња рН	
	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
A	1574,00	0,001	20195	<0,001
B	634,40	0,002	48,84	0,02
C	16,89	0,056	21,20	0,045
AB	944,00	<0,001	6,84	0,015
AC	0,19	0,839	2,84	0,260
BC	6,68	0,13	43,00	0,030
-	<i>s</i> =1,691		<i>s</i> =0,0505	
	$R^2=99,94$		$R^2=99,99$	
	$R^2 (adj)=99,94$		$R^2 (adj)=99,95$	

Узимајући у обзир коначне вредности рН као одговор система, све истражене променљиве и њихове интеракције су биле статистички значајне, осим *AC* интеракције. Добијене вредности R^2 су веће од 99,9 %, што указује да се експериментални подаци за оба одговора система могу објаснити са високом прецизношћу. Визуализација добијених резултата извршена је помоћу графикана главних ефеката и 3D површинских равни, слика 35. Повећање сваке процесне променљиве изазвало је пораст вредности одговора система. Вредност почетног рН раствора за десорпцију највише је утицала на ефикасност десорпције и крајњу рН вредност.



Слика 35. Графикони главних ефеката и 3D површинских равни за: (a) ефикасност десорпције и (b) коначну рН вредност. Тродимензионални површински графици за (c) ефикасност десорпције и (d) крајњу рН вредност

4.1.4. Адсорпција Se из узорка пијаће воде

У овом истраживању припремљена су три узорка пијаће воде у којима су присутни јони Se (VI) у различитим концентрацијама: 1, 2 и 5 mg L⁻¹ и иницијално прилагођени на рН вредности 4 и 7. У табели 13. су приказане вредности концентрације одређених катјона метала у узорцима пијаће воде.

Табела 13. Концентрације катјона метала у узорцима пијаће воде (mg L⁻¹)

Ca	Mg	K	Fe	Pb	Cu	Zn	Ni	Mn
49,1±4,5	8,8±0,8	4,8±0,5	<0,01	<0,02	0,15±0,03	<0,05	<0,01	<0,01

Концентрација анализираних катјона није се мењала током адсорпције услед одбијања ових јона од позитивно наелектрисане површине адсорбента. Експерименти адсорпције са пијаћом водом при рН 4 показали су да је ефикасност уклањања селена примењеним адсорбентом била знатно нижа у поређењу са ефикасношћу добијеном са синтетичким узорцима воде, Табела 14.

Утицај/ефекат других компетитивних катјона у води има велики утицај на малу ефикасност уклањања селенита.

Табела 14. Ефикасност уклањања селената из пијаће воде

Узорак	рН	Почетна концентрација Se (mg L ⁻¹)	Ефикасност уклањања (%)
Синтетички раствор	4	1	91,0
		2	77,5
		5	71,0
Пијаћа вода	4	1	25,0
		2	17,5
		5	13,0
Пијаћа вода	7	1	14,0
		2	8,0
		5	6,5

4.2. АДСОРБЕНТ А-LMS Fe₃O₄

4.2.1. Резултати адсорпције и десорпције

Високо порозне микросфере на бази лигнина модификоване наночестицама магнетита (А-LMS Fe₃O₄) испитиване су за уклањање селенатних анјона. Експерименти адсорпције селената изведени су са синтетичким узорцима деминерализоване воде и реалним узорцима воде за пиће из шест градских водоводних мрежа у Републици Србији, при чему су додаване одговарајуће количине Na₂SeO₄.

У свим експериментима одмерена маса адсорбента је потопљена са 1 mL деминерализоване воде и остављена је да набубри 18 сати у полиетиленским посудама, након чега су додаване различите количине воде у зависности од испитиваних параметара. Посуде су мешане на орбиталном Хејдолф шејкеру (Heidolph North America, Wood Dale, IL, SAD) при константној брзини од 170 о min^{-1} , на амбијенталној температури од 22°C. Сви експерименти су урађени у шаржном режиму рада.

Након завршених експеримената узорци су филтрирани кроз филтер папир од 0,45 μm и концентрација Se у раствору мерена је коришћењем ICP-MS методе (тип инструмента: Agilent 7700 Series, Agilent Technologies, Inc. Tokyo, Japan). У полазним узорцима воде за пиће поред Se мерене су концентрације следећих катјона: Ca, Mg, Na, K, Pb, Fe, Cu, Zn, Ni, Mg. Вредности рН су мерене помоћу рН-метра WTW 7310 Ino Lab. са прецизношћу од $\pm 0,01$.

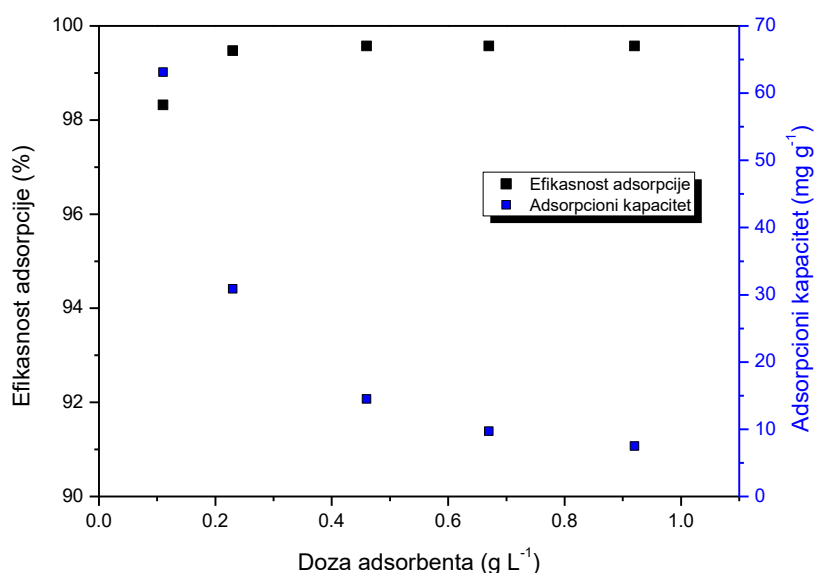
Испитиван је утицај масе адсорбента, концентрација селената и времена контката на ефикасност и капацитет адсорпције.

4.2.1.1. Утицај дозе адсорбента

Утицај дозе адсорбента на ефикасност адсорпције и адсорпциони капацитет испитиван је при следећим експерименталним условима: почетна концентрација Se у раствору 7,75 mg L^{-1} , рН 6,46, температура 22°C и брзина мешања 170 о min^{-1} , време контакта 300 минута, запремина раствора 11 mL. Изабране вредности за концентрацију Se су у складу са доступним литературним подацима за концентрацију Se у отпадним водама из процеса одсумпоравања димних гасова од 1 до 10 mg L^{-1} и топионицама олова од 3–7 mg L^{-1} (Khamkhash et al., 2017)(Zoroufchi Benis et al., 2022)(Services, 1999).

Доза адсорбента је износила: 0,11; 0,23; 0,46; 0,67 g и 0,92 g L^{-1} . Зависност ефикасности адсорпције и адсорпционог капацитета од дозе адсорбента је приказана на слици 36., са које се види да повећањем масе адсорбента не долази до значајне промене у ефикасности, што указује на могућност реалне примене

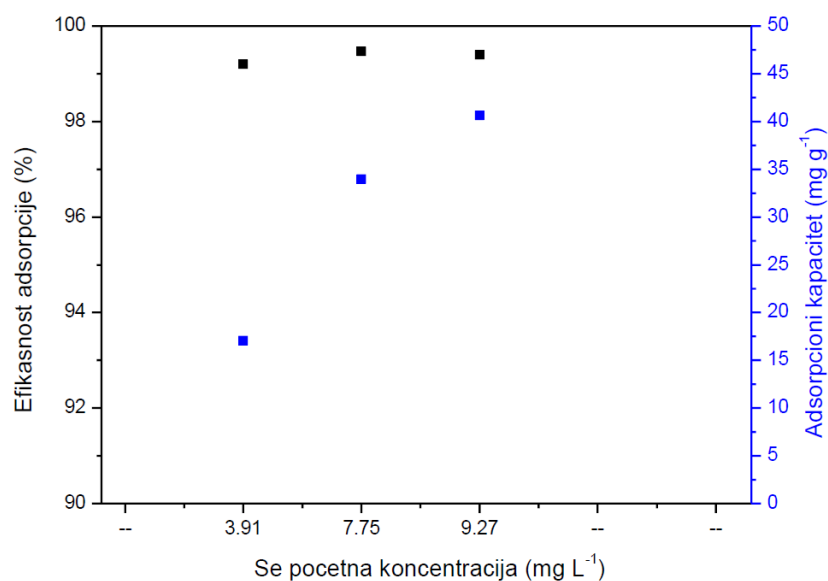
материјала. Доза адсорбента од $0,23 \text{ g L}^{-1}$ усвојена је као оптимална због ефикасности уклањања Se веће од 99,8%. Велика ефикасност адсорпције (>99%) адсорбента A-LMS Fe_3O_4 може се објаснити високом порозношћу и великим бројем слободних активних места.



Слика 36. Ефикасност адсорпције Se и капацитет адсорпције у зависности од дозе адсорбента A-LMS Fe_3O_4 ,

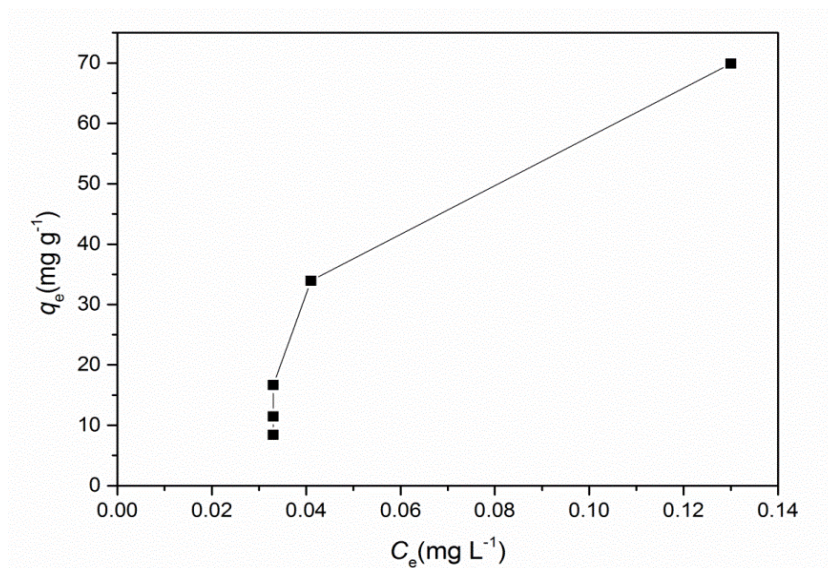
4.2.1.2. Утицај концентрације Se у раствору

Утицај почетне концентрације селена у синтетичким узорцима воде на ефикасност и капацитет адсорпције праћен је при следећим експерименталним условима: почетна концентрација Se у раствору: 3,91; 7,75; и $9,27 \text{ mg L}^{-1}$, температура 22°C и брзина мешања од 170 min^{-1} , доза адсорбента $0,23 \text{ mg L}^{-1}$, време контакта 300 минута, запремина раствора 11 mL, а добијени подаци су приказани на слици 37. Оптимална брзина уклањања од 99,47% је постигнута са почетном концентрацијом селената од $7,75 \text{ mg L}^{-1}$, која се даље користи у кинетичким студијама.



Слика 37. Утицај почетне концентracије Se на ефикасност и капацитет адсорпције

На слици 38 је приказана зависност времена контакта t и капацитета адсорпције q_t . Повећањем почетне концентracије Se(VI) повећава се количина адсорбата на површини (до постизања равнотежне концентracије) добијени адсорпциони капацитет је износио $69,9 \text{ mg g}^{-1}$.

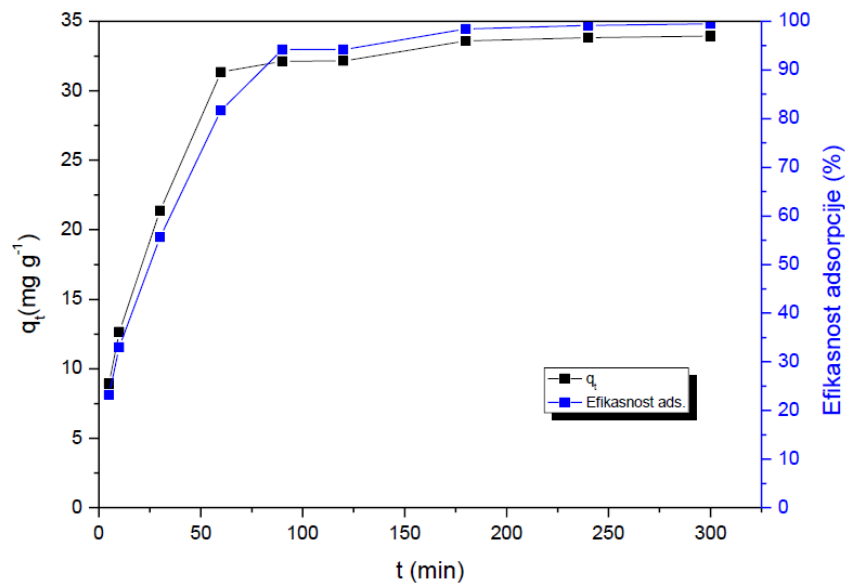


Слика 38. Изотерма адсорпције Se(VI) употребом адсорбента A-LMS Fe₃O₄

4.2.1.3. Утицај времена контакта - кинетика процеса

Експерименти адсорпције Se(VI) анјона су урађени у шаржном систему, са почетном концентрацијом Se $7,75 \text{ mg L}^{-1}$. У одмерену масу адсорбента $0,0025 \text{ mg}$ је додато 1 mL дејонизоване воде и остављено је преко ноћи 18 сати да одстоји да би се стабилизовало бубрење материјала. Затим је додато 10 mL раствора Na_2SeO_4 (укупна запремина 11 mL), при чему је pH раствора $6,48$ и температура од 22°C је била константна, док је време контакта варирао и износило $5, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 280$ и 300 минута. Стимулација реакције (мешањем) је урађена коришћењем орбиталног Хелдолф шејкера при брзини мешања од 170 o min^{-1} . Након процеса адсорпције узорци су филтрирани кроз мембрански филтер пречника пора $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ и конзервирани азотном киселином ($1:1, v/v$) пре аналитичког одређивања јона.

Корелација између времена контакта и ефикасности и капацитета адсорпције Se дата је на слици 38. Након почетка процеса и у првих 50 минута уклањање је веома брзо, што је у вези са великим бројем активних места и интензивном покретачком силом преноса масе (погонска сила). На основу добијених резултата види се да ефикасност уклањања Se применом адсорбента A-LMS Fe_3O_4 расте са продужењем времена контакта. Добијени адсорпциони капацитет у равнотежном стању је око $33,94 \text{ mg g}^{-1}$, док је равнотежа постигнута након 300 минута.



Слика 38. Утицај времена контакта на ефикасност адсорпције и капацитет адсорпције

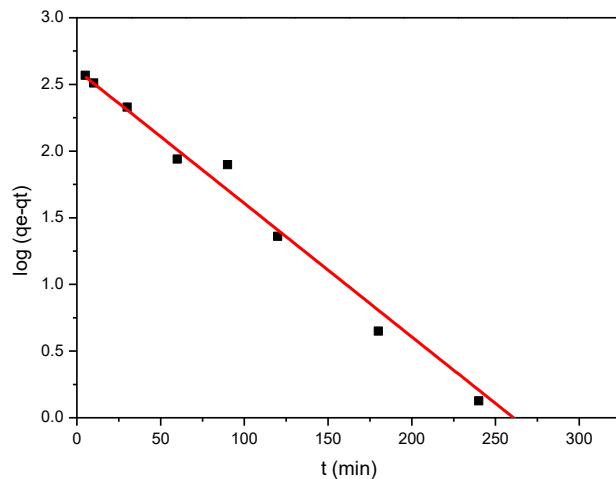
4.2.2. Кинетички модели адсорпције за синтетичке растворе

Веза између q_t и времена t анализирана је помоћу кинетичких модела у линеарном облику: псеудо-првог реда, једначина (19); кинетичког модела псеудо другог реда, једначина (23) и интерпартикуларног дифузионог модела, једначина (24).

Графикон корелације t и $\log(q_e - q_t)$, приказан на слици 40. је линеаран, при чему параметар R^2 има најмању вредност у односу на друге моделе и параметар p износи 0,043 што указује да модел псеудо првог реда не може описати адсорпцију селената помоћу адсорбента A-LMS Fe_3O_4 .

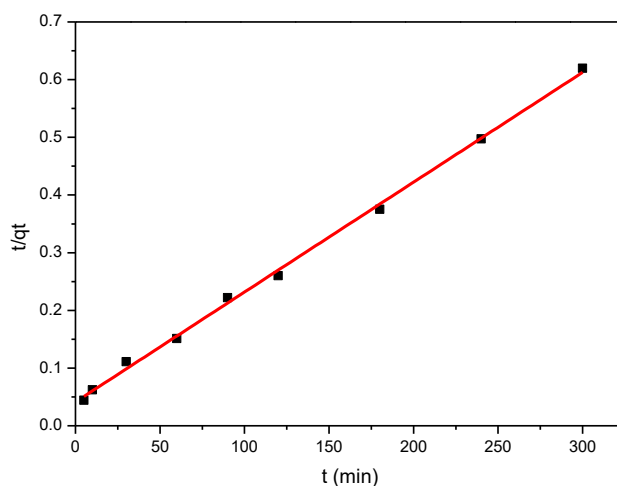
Графикон корелације $t/(q_t)$ и t приказан је на слици 41., права линија указује да се адсорпција селената помоћу A-LMS Fe_3O_4 адсорбента може описати псеудо кинетичким моделом другог реда. Упоредјујући експериментално одређене вредности q_e и оне добијене из дијаграма t/q_t vs. t не разликују се значајно тако да је индикативно да механизам процеса следи модел псеудо-другог реда.

Графикон q_t у односу на $t^{0.5}$ је линеаран, али не пролази кроз координатни почетак, што указује да дифузија унутар честице није механизам сорпције, слика 42.



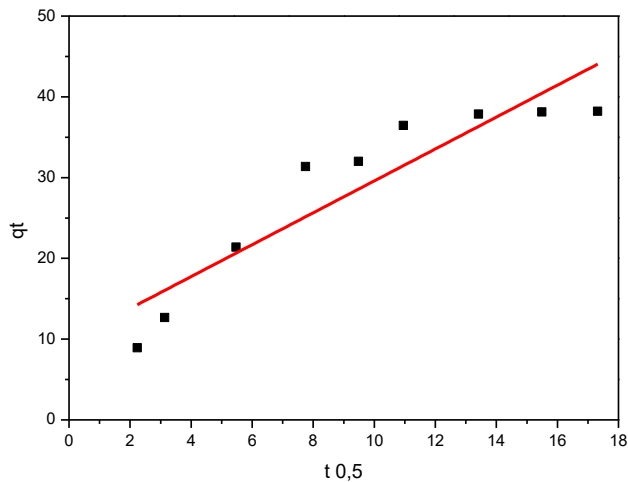
Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0.9881		
		Value	Standard Error
log(qe-qt)	Intercept	2.60837	0.05884
log(qe-qt)	Slope	-0.01001	3.87867E-4

Слика 40. Кинетички модел псеудо првог реда за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe_3O_4



Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0.9981		
		Value	Standard Error
t/qt	Intercept	0.0413	0.00445
t/qt	Slope	0.0019	2.93431E-5

Слика 41. Кинетички модел псеудо другог реда за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe_3O_4



Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0.8279		
		Value	Standard Error
qt	Intercept	9.83938	3.37052
qt	Slope	1.97514	0.31433

Слика 42. Интерпартикуларни дифузиони модел за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe₃O₄

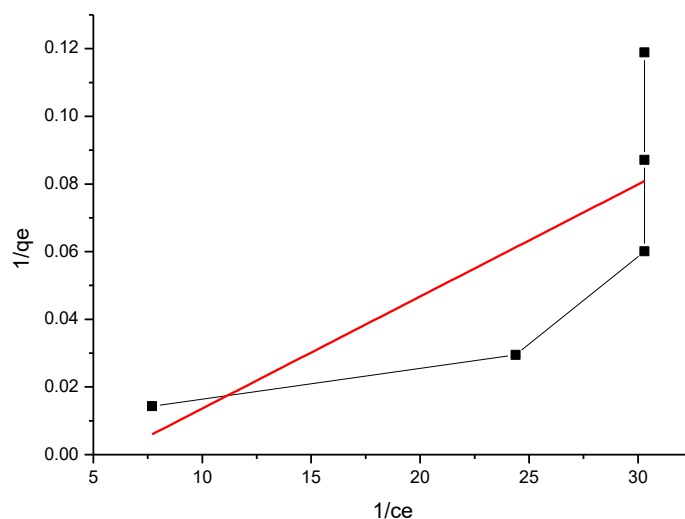
Параметри модела су израчунати из обрасца за пресек нагиба праве. Коефицијент корелације R^2 је израчунат да би се проценила тачност примењених модела. Веће вредности R^2 описаних модела, могу указати који је модел најпогоднији за предвиђање података (модела адсорпције), добијени подаци су приказани у Табели 15.

Табела 15. Параметри модела адсорпције Se(VI) са адсорбентом A-LMS Fe₃O₄

Модел	Параметри				
			R^2	F	p
Псеудо првог реда (ПФО)	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	k_1, min^{-1}	0,976	21,81	0,043
	29,64	0,022			
Псеудо другог реда (ПСО)	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	$k_2,$	0,998	2497,12	$4,1 \times 10^{-4}$
	41,56	$h,$			
	$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	$0,014$			
Интерпарт. диф. модел	$C_1 (\text{mg g}^{-1})$	k_{idl}	0,949	29,33	0,116
	9,820	$(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$			
		1,976			

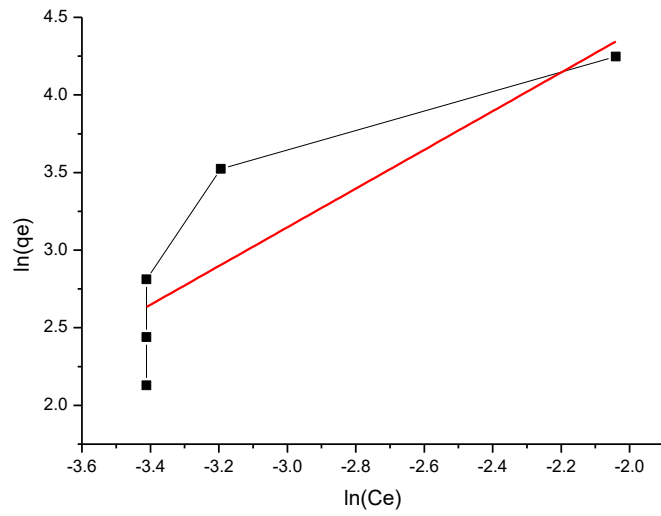
Адсорпционе изотерме су постављене користећи најчешће коришћене моделе, Лангмира, Фројндлиха и Темкин у линерном облику, једначине 12, 14 и 16, респективно.

Анализа је урађена помоћу једначина у линеатном облику и то функција $1/q_e$ у односу на $1/c_e$, функција $\ln q_e$ односу на $\ln c_e$ и функција q_e у односу на $\ln c_e$, приказаних на сликама 43, 44 и 45, и на основу којих су добијени параметри за Лангмиров, Фројнлихов и Темкинов модел (табела 16). Поред тога, веће вредности F и R^2 као и ниже вредности p , показале су да је Лангмиров модел погоднији за опис експерименталних података од Фројндлиховог модела, што указује на то да је хомогена површина адсорбента прекривена једним слојем адсорбованих молекула (Alguacil et al., 2020). Модел Темкина има највећу вредност коефицијента R^2 , на основу чега се може прдпоставити да површини адсорбента постоји места са различитим силама деловања на честицу адсорбата и са различитим вредностима енергије адсорпције. Показало се да се места са врло великим енергијама адсорпције морају потпуно попунити већ при врло ниским концентрацијама супстанце у раствору, што одговара структури адсобента A-LMS Fe_3O_4 (Despić Aleksandar, 2003).



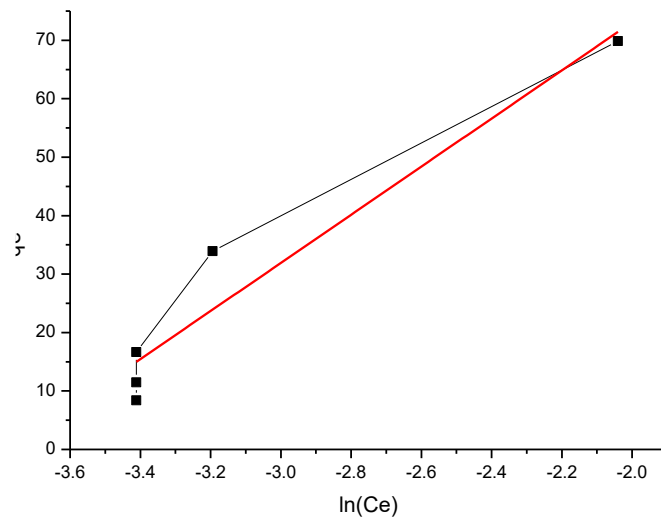
Equation	$y = a + b \cdot x$		
Adj. R-Square	0.44491		
		Value	Standard Error
$1/q_e$	Intercept	-0.01949	0.04217
$1/q_e$	Slope	0.00331	0.00161

Слика 43. Лангмирова адсорпциона изотерма



Equation	$y = a + b \cdot x$		
Adj. R-Square	0.67358		
		Value	Standard Error
ln(qe)	Intercept	6.88966	1.28741
ln(qe)	Slope	1.24755	0.4101

Слика 44. Фројндлихова адсорпциона изотерма



Equation	$y = a + b \cdot x$		
Adj. R-Square	0.91663		
		Value	Standard Error
qe	Intercept	155.44246	19.27423
qe	Slope	41.17638	6.13971

Слика 45. Темкинова адсорпциона изотерма

Табела 16. Параметри за модел Лангмир, Фројндлих и Темкинове изотерме, добијени за адсорпцију селената адсорбентом A-LMS Fe₃O₄

Модел	Параметар модела	Вредност
Лангмир	K_L	-0,1698 L mg ⁻¹
	q_m	302,11 mg g ⁻¹
	F	4,206
	ρ	0,133
	R^2	0,4491
Фројндлих	N	0,80
	K_F	982,07 mg ¹⁻ⁿ L ³ⁿ g ⁻¹
	F	9,2542
	ρ	0,056
	R^2	0,6736
Темкин	b_t	60,1703
	A	43, 5981
	$\ln(A)$	3,775
	F	44,978
	P	0,0068
	R^2	0,9167

Одвајање (сепарација) различитих врста (једињења) селена са различитим материјалима на неорганској и органској бази показало се као ефикасно за третман загађене воде, а наноконтролит A-LMS Fe₃O₄ има веома добре капацитете за испитивани селенат у односу на материјале наведена у табели Табела 3.

A-LMS Fe₃O₄ наноконтролит има већи капацитет од комерцијалног магнетита. Адсорпциони капацитети добијени коришћењем овог адсорбента: према адсорпционој изотерми износи 69,9 mg g⁻¹, према ПФО и ПСО су 29,64 mg g⁻¹ и 41,56 mg g⁻¹, респективно, док према Лангмировом моделу 302,11 mg g⁻¹.

На основу ових података може се закључити да је овај наноконтролит као напредни хибридни материјал са побољшаним капацитетом веома добар за адсорпцију селената из загађених вода.

Активација места на површини Fe-оксидом/има изведена су различитим методама модификације: хидротермалном методом, копреципитацијом, кополимеризацијом и сол-гел методом. Уз то, адсорбент модификован магнетитом може се ефикасно одвојити дејством спољашњег магнетног поља.

4.2.2. Регенерације адсорбента

Концентрација и киселост/базност регенерационог медијума су главни параметри који би могли да допринесу ефикасној дислокацији везаног оксианјона.

Регенерација адсорбента A-LMS Fe₃O₄/Se, односно експерименти десорпције уређени су под следећим условима: припремљен је раствор NaOH (п.а. степена чистоће, Sigma Aldrich), концентрације 0,5 mol L⁻¹, одмерено је 2,5 mg засићеног адсорбента и потопљено у 1 mL дејонизоване воде и остављен да набубри 18 сати у полиетиленским посудама, након тога је додато 25 mL 0,5 M раствора NaOH. Посуде су мешане на Хејдолф шејкеру при константној брзини од 170 o min⁻¹ и на температури 22°C, и времену контакта је 300 минута. Сви експерименти су урађени у шаржном режиму рада и трипликату.

Почетна рН вредност раствора пре десорпције је износила 12,99, а после десорпције (крајња) 12,88. Након завршених експеримента узроци су филтрирани кроз филтер папир од 0,45 μm и концентрација Se у раствору мерена је коришћењем уређаја за масену спектрометрију са индуковано спрегнутом плазмом (ICP-MS).

Десорбована количина – капацитет десорпције, Q_{des} је израчунат помоћу једначине (8) и износи 20,59 mg g⁻¹. Ефикасност десорпције, E_{des} је израчуната из једначине (9) и износи 60,67%. Ови резултати показују висок степен регенерације адсорбента у једном циклусу десорпције. Концентрација десорбованог Fe у раствору после процса десорпције је износила 0,014 mg L⁻¹, а Se 1,98 mg L⁻¹.

4.2.3. Адсорпција Se из узорака пијаће воде

Потенцијална примена високо порозних микросфере на бази лигнина модификованих наночестицама магнетита, A-LMS Fe₃O₄ као адсорбента тестирана је за уклањање Se на реалним узорцима пијаће воде. Испитано је на шест узорака пијаће воде пореклом из различитих општина у Републици Србији: Бор (узорак 1), Београд, Миљаковац (узорак 2), Чачак (узорак 3), Соко бања (узорак 4), Врбас (узорак 5) и Нови Сад (узорак 6). Експерименти адсорпције су изведени према предходно описаним експерименталним условима, поглавље 4.2.1.

Потенцијала примена дизајнираног A-LMS Fe₃O₄ испитивана је за уклањање Se из реалних вода – воде за пиће. Испитивано је шест узорака воде за пиће који су узорковани у различитим општинама Републике Србије. Сваком узорку је додат селен у концентрацији 10 (mg L⁻¹) и експерименти адсорпције су изведени према предходно описаним експерименталним условима, поглавље 4.2.1.

Експериментални услови су били: време контакта 300 минита, брзина мешања 170 o min⁻¹, доза адсорбента 0,23 g L⁻¹, запремина раствора 11 mL. Ефикасност уклањања Se помоћу адсорбента A-LMS Fe₃O₄ у реалним узорцима воде приказана је између 10 и 30% и приказана је у Табели 17. рН вредност је није коригована, већ је задржана њена природна (оригинална) вредност, да би се истражила практичан примена – без потребе за било каквом претходном хемијском обрадом или припремом. Утицај/ефекат других компетитивних јона у води има велики утицај на малу ефикасност уклањања селенита.

Табела 17. Адсорпциони капацитет адсорбента A-LMS Fe₃O₄ за уклањање Se у реалним водама за пиће

Узорак	Еф. укл. (%)	q _e (mg L ⁻¹)	рН _i
1.	30.77	14,08	7,67
2.	16.81	8,80	7,32
3.	12.50	7,48	7,48
4.	13,20	6,16	7,42
5.	10.89	4,94	7,23
6.	11.22	4,84	7,00

5. ЗАКЉУЧАК

У овој дисертацији испитана су адсорпциона својства адсорбента ER/DETA/FO/FD и A-LMS Fe₃O₄ за уклањање јона селената. Наноматеријали су нови материјали у области адсорпције и показали су се као врло ефикасним за уклањање Se(VI). Функционализација макропорозних смола и лигнина оксидима гвожђа је атрактивна техника због својих својстава, при чему настају материјали са врло великом специфичном површином, лако доступним порама и великим капацитетом адсорпције.

5.1. АДСОРБЕНТ ER/DETA/FO/FD

На основу резултата који се тичу процеса адсорпције, изведени су следећи закључци:

- испитивани процес је зависио од рН, са најбољим перформансама при рН 4;
- псеудо-први модел је дао најбољи опис кинетике адсорпције;
- експериментално утврђен максимални адсорпциони капацитет испитиваног адсорбента за селенат је 22,5 mg g⁻¹, док је вредност израчуната помоћу Лангмировог модела била 28,8 mg g⁻¹, што потврђује његов високи адсорпциони потенцијал.
- XRD и SEM/EDS анализе су потврдиле присуство елементарног селена на површини адсорбента, што потврђује везивање Se за Fe.
- Механизам адсорпције селената адсорбентом, испитиван у овој дисертацији, највероватније укључује формирање чврстог површинског комплекса са спољашњом сфером и слабо повезаног комплекса са унутрашњом сфером, а брзину процеса одређује формирање унутрашње сфере као спорије реакције.

Даље, истражен је процес десорпције адсорбованих јона селената користећи пуни факторски дизајн у функцији рН вредности раствора за десорпцију, концентрације NaCl и запремине. Било је приметно да је најважнији фактор ефикасности десорпције интеракција између рН и концентрације десорпционог

раствора. Ефекат употребљене запремине раствора за десорпцију био је безначајан у истраженом опсегу. Повећање концентрације раствора и/или рН повећало је ефикасност десорпције око 70% што показује да је адсорбент делимично регенеративан.

Максимална регистрована вредност ефикасности десорпције била је 72,5%, при рН 11, што указује мање од 30 % селената неповратно адсорбује, вероватно због формирања комплекса у унутрашњој сфери, феномена познатог као непотпуно реверзибилан. Са друге стране, стварање комплекса на спољашњој сфери, која је углавном електростатичка је реверзибилни поступак одговоран за десорпцију. У комплексу спољне сфере, јони задржавају своје хидратационе сфере и везују се за површину електростатичким силама, док је унутрашња сфера комплекса делимично дехидрирана и директно везана са површином.

Вредност рН раствора је важан фактор у процесима адсорпције, јер утиче на дистрибуцију метала, као и на протонацију група на површини адсорбента.

На основу сумираних експерименталних резултата, предложен је механизам адсорпције селената помоћу ER/DETA/FO/FD. Највећа ефикасност уклањања и максимални капацитет адсорпције добијени су при рН 4, због формирања комплекса између ($FeOH_2^+$) на чврстој фази и (SeO_4^{2-}) који је доминантно присутан у течној фази.

5.2. АДСОРБЕНТ А-LMS Fe_3O_4

На основу добијених резултата који се односе на процесе адсорпције/десорпције може се закључити:

- ефикасност уклањања анјона Se(VI) из узорак синтетичке воде износила је 99%, док је за узорке реалне воде износила око 20%, што указује на утицај/ефекат других компетитивних јона у води;
- за описивање кинетике процеса најприкладнији је модел псеудо-другог реда;
- Према коефицијенту R^2 Темкинов теоријски модел најбоље описује процес адсорпције, по коме је површина адсорбента прикивена једним слојем адсорбованих молекула, али да постоје места на површини адсорбата која

имају различите вредности енергије адсорпције. Показало се да се места са врло великим енергијама адсорпције морају потпуно попунити већ при врло ниским концентрацијама супстанце у раствору, те су за зависност адсорпције од концентрације одговорна места са ниским енергијама, што одговара структури адсорбента A-LMS Fe₃O₄;

- Максимални капацитет адсорпције према Лангмировом моделу износи 302,11 mg g⁻¹;
- XRD и SEM/EDS анализе су потврдиле присуство елементарног селена на површини адсорбента, што потврђује везивање Se за Fe;
- У првом циклусу десорпције капацитет регенерације је износио 61% у 0,5 М раствору NaOH као десорпционом раствору;
- Упркос томе што је ефикасност десорпције релативно ниска, управо такав адсорбент са селеном би се могао користити као ђубриво за земљиште с обзиром да је неопходан минимални пре/пост хемијски третман овог материјала. Познато је да неке у неким земљама постоји његов дефицит у земљишту, тако да је неопходно вештачки додавати селен кроз ђубриво. Према томе, може се предложити додавање истрошеног адсорбента на бази лигнина у земљу и/или тло, чиме се спречити ширење секундарног загађења и генерисање нове врсте отпада.

Узимајући у обзир ове закључке из тачке 5.1 и 5.2, даља истраживања испитиваних адсорбена биће усмерена на истовремено уклањање анјона SeO₄²⁻, AsO₄²⁻ и CrO₄²⁻ анјона и дефинисање утицаја коегзистирајућих јона на процес уклањања у реалним узорцима воде, поштујући принципе зелене хемије где примена концентрованих хемикалија није прикладна.

Са друге стране употреба ER/DETA/FO/FD и A-LMS Fe₃O₄ који су примењени у овој дисертацији је еколошки прихватљива.

Дакле, даља истраживања ће бити усмерена на испитивања могућности примене истрошених адсорбента у реалним системима и могућност везивања других загађивача, посебно тешких метала у циљу смањења њихове мобилности у оквиру еко система.

6. ЛИТЕРАТУРА

- Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>
- Abukhadra, M. R., AlHammadi, A., El-Sherbeeney, A. M., Salam, M. A., El-Meligy, M. A., Awwad, E. M., & Luqman, M. (2021). Enhancing the removal of organic and inorganic selenium ions using an exfoliated kaolinite/cellulose fibres nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 252(October 2020), 117163. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117163>
- Alguacil, F. J., García-Díaz, I., Baquero, E. E., Largo, O. R., & López, F. A. (2020). Oxidized and non-oxidized multiwalled carbon nanotubes as materials for adsorption of lanthanum(III) aqueous solutions. *Metals*, 10(6), 1–11. <https://doi.org/10.3390/met10060765>
- Ali, I., & Shrivastava, V. (2021). Recent advances in technologies for removal and recovery of selenium from (waste)water: A systematic review. *Journal of Environmental Management*, 294(February), 112926. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112926>
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., & Gaspard, S. (2009). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>
- Amrani, M. A., Ghaleb, A. M., Ragab, A. E., Ramadan, M. Z., & Khalaf, T. M. (2020). Low-cost goethite nanorods for As (III) and Se (VI) removal from water. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(20), 1–15. <https://doi.org/10.3390/app10207237>
- Annur, A. S., Rahman, R. A., Munir, A., Murad, A., El-enshasy, H. A., & Illias, R. (2021). Journal Pre-proof. *Carbohydrate Polymers*, 118159. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109466>
- Anwar, Z., Gulfranz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and*

- Applied Sciences*, 7(2), 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
- Atkins, P., Paula, J. De, Chemistry, P., Download, E. P. D. F., Chemistry, D. P., Pdf, E., Chemistry, P. D. F. P., Download, E. P., Download, F., Chemistry, P., & Full, E. (2009). [PDF] *Physical Chemistry, 9th Edition* (p. 1060).
- Aurich, A., Hofmann, J., Oltrogge, R., Wecks, M., Gläser, R., Blömer, L., Mauersberger, S., Müller, R. A., Sicker, D., & Giannis, A. (2017). Improved Isolation of Microbiologically Produced (2R,3S)-Isocitric Acid by Adsorption on Activated Carbon and Recovery with Methanol. *Organic Process Research and Development*, 21(6), 866–870. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00090>
- Backovic, D. (2005). Selen u ocuvanju zdravlja i nastanku bolesti. *Vojnosanitetski Pregled*, 62(3), 227–234. <https://doi.org/10.2298/vsp0503227b>
- Bond, M. (2000). Characterization and control of selenium releases from mining in the Idaho phosphate region. *College of Graduate Studies, M.Sc. Thes*, 107p.
- Božić, D. (2016). *ADSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA KORIŠĆENJEM TRINE LISTOPADNIH VRSTA DRVETA KAO ADSORBENSA*. Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru.
- Bujdoš, M., Mul'ová, A., Kubová, J., & Medved', J. (2005). Selenium fractionation and speciation in rocks, soils, waters and plants in polluted surface mine environment. *Environmental Geology*, 47(3), 353–360. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1157-2>
- Bulut, Y., & Aydin, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1–3), 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>
- Can, K., Ozmen, M., & Ersoz, M. (2009). Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 71(1), 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.01.021>
- Cantrell, K., Zachara, J., Dresel, P., Krupka, K., & Serne, R. (2007). *Geochemical Processes Data Package for the Vadose Zone in the Single-Shell Tank Waste Management Areas at the Hanford Site. October 2016*, 222.

- Chan, Y. T., Kuan, W. H., Chen, T. Y., & Wang, M. K. (2009). Adsorption mechanism of selenate and selenite on the binary oxide systems. *Water Research*, 43(17), 4412–4420. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.056>
- Coppinger, R. J., & Diamond, A. M. (2001). Selenium deficiency and human disease. *Selenium*, 219–233. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1609-5_18
- Cumbal, L., & Sengupta, A. K. (2005). Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect. *Environmental Science and Technology*, 39(17), 6508–6515. <https://doi.org/10.1021/es050175e>
- Cutter, G. A., & Cutter, L. S. (1995). Behavior of dissolved antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 49(4), 295–306. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00019-N](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00019-N)
- D.Pavkov, V., Bakić, G., Maksimović, V., Matović, B., & Đukić, M. (2019). *Rendgenska difraktometrija praha - XRPD*. 341–348. <https://doi.org/10.15308/sinteza-2019-341-348>
- Daniel M. Flanagan and Robert D. Crangle, J. (2017). 2017 Minerals Yearbook. *U.S. Geological Survey, April*, 77.1-77.5. <https://www.usgs.gov/media/files/thorium-2017-pdf>
- Desborough, G., DeWitt, E., & Jones, J. (1999). *Preliminary mineralogical and chemical studies related to the potential mobility of selenium and associated elements in phosphoria formation strata, Southeastern Idaho*.
- Despić Aleksandar. (2003). *Osnove elektrohemije 2000*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- Devi, P., Jain, R., Thakur, A., Kumar, M., Labhsetwar, N. K., Nayak, M., & Kumar, P. (2017). A systematic review and meta-analysis of voltammetric and optical techniques for inorganic selenium determination in water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 95, 69–85. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.07.012>
- Devi, P., & Snow, D. (2021). Selenium Contamination in Water. In *Selenium Contamination in Water*. <https://doi.org/10.1002/9781119693567>
- Đolić, M. (2016). *ANTIMIKROBNO DEJSTVO POVRŠINSKI AKTIVIRANIH SORBENATA MODIFIKOVANIH JONIMA METALA*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški

fakultet u Beogradu.

- Dotan, A. (2014). Biobased Thermosets. In *Handbook of Thermoset Plastics*. Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00015-4>
- Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (Vol. 2). Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
- El-Shafey, E. I. (2007a). Removal of Se(IV) from aqueous solution using sulphuric acid-treated peanut shell. *Journal of Environmental Management*, *84*(4), 620–627.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.021>
- El-Shafey, E. I. (2007b). Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, *147*(1–2), 546–555.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.051>
- Etteieb, S., Magdouli, S., Zolfaghari, M., & Brar, S. K. (2020). Monitoring and analysis of selenium as an emerging contaminant in mining industry: A critical review. *Science of the Total Environment*, *698*, 134339.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134339>
- European Commission. (2015). Commission Directive (EU) 2015/1787 of 6 October 2015 amending Annexes II and III to Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Union*, October 2000, L260/6-17.
- Evaluation of treatment options to reduce water-borne selenium at coal mines in west-central Alberta. (2016). In *Evaluation of treatment options to reduce water-borne selenium at coal mines in west-central Alberta*.
<https://doi.org/10.5962/bhl.title.115784>
- Evans, S. F., Ivancevic, M. R., Yan, J., Naskar, A. K., Levine, A. M., Lee, R. J., Tsouris, C., & Paranthaman, M. P. (2019). Magnetic adsorbents for selective removal of selenite from contaminated water. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, *54*(13), 2138–2146. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1617742>
- Fairweather-Tait, S. J., Bao, Y., Broadley, M. R., Collings, R., Ford, D., Hesketh, J. E., & Hurst, R. (2011). Selenium in Human Health and Disease.

Https://Home.Liebertpub.Com/Ars, 14(7), 1337–1383.
<https://doi.org/10.1089/ARS.2010.3275>

Filote, C., Ungureanu, G., Boaventura, R., Santos, S., Volf, I., & Botelho, C. (2017). Green macroalgae from the Romanian coast of Black Sea: Physico-chemical characterization and future perspectives on their use as metal anions biosorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 108, 34–43.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.002>

Frankenberger, W. T., Amrhein, C., Fan, T. W. M., Flaschi, D., Glater, J., Kartinen, E., Kovac, K., Lee, E., Ohlendorf, H. M., Owens, L., Terry, N., & Toto, A. (2004). Advanced treatment technologies in the remediation of seleniferous drainage waters and sediments. *Irrigation and Drainage Systems*, 18(1), 19–42.
<https://doi.org/10.1023/B:IRRI.0000019422.68706.59>

Fu, Y., Wang, J., Liu, Q., & Zeng, H. (2014). Water-dispersible magnetic nanoparticle-graphene oxide composites for selenium removal. *Carbon*, 77, 710–721.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.076>

Gan, X., Huang, J. C., Zhou, C., He, S., & Zhou, W. (2019). Relationship between selenium removal efficiency and production of lipid and hydrogen by *Chlorella vulgaris*. *Chemosphere*, 217, 825–832. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.075>

Gandin, V., Khalkar, P., Braude, J., & Fernandes, A. P. (2018). Organic selenium compounds as potential chemotherapeutic agents for improved cancer treatment. *Free Radical Biology and Medicine*, 127(April), 80–97.
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.05.001>

Ge, Y., Qin, L., & Li, Z. (2016). Lignin microspheres: An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for lead ion removal. *Materials and Design*, 95, 141–147.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.102>

Golinejad, S., & Mirjalili, M. H. (2020). Fast and cost-effective preparation of plant cells for scanning electron microscopy (SEM) analysis. *Analytical Biochemistry*, 609(August), 113920. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113920>

González-Acevedo, Z. I., Olguín, M. T., Rodríguez-Martínez, C. E., & Frías-Palos, H. (2012). Sorption and desorption processes of selenium (VI) using non-living biomasses of

- aquatic weeds in horizontal flow. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(7), 4119–4128. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1178-5>
- Gonzalez, C. M., Hernandez, J., Parsons, J. G., & Gardea-Torresdey, J. L. (2010). A study of the removal of selenite and selenate from aqueous solutions using a magnetic iron/manganese oxide nanomaterial and ICP-MS. *Microchemical Journal*, 96(2), 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.005>
- Gonzalez, C. M., Hernandez, J., Peralta-Videa, J. R., Botez, C. E., Parsons, J. G., & Gardea-Torresdey, J. L. (2012). Sorption kinetic study of selenite and selenate onto a high and low pressure aged iron oxide nanomaterial. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.023>
- Gosselink, A. R. J. (2011). Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry. Thesis, Wageningen University, *Lignin as a Renewable Aromatic Resource for the Chemical Industry*, August, 1–196. <https://edepot.wur.nl/186285>
- Goudarzi, A., Lin, L. T., & Ko, F. K. (2014). X-ray diffraction analysis of kraft lignins and lignin-derived carbon nanofibers. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, 5(2), 1–6. <https://doi.org/10.1115/1.4028300>
- Gu, Z., Deng, B., & Yang, J. (2007). Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102(1–3), 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.011>
- Gui, M., Papp, J. K., Colburn, A. S., Meeks, N. D., Weaver, B., Wilf, I., & Bhattacharyya, D. (2015). Engineered iron/iron oxide functionalized membranes for selenium and other toxic metal removal from power plant scrubber water. *Journal of Membrane Science*, 488, 79–91. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.089>
- Guo, Q., Ma, X. P., Zheng, L. W., Zhao, C. X., Wei, X. Y., Xu, Y., Li, Y., Xie, J. J., Zhang, K. G., & Yuan, C. G. (2022). Exceptional removal and immobilization of selenium species by bimetal-organic frameworks. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 245. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114097>
- H., Lu, W. J. (2016). An Overview of Nanomaterials for Water and Wastewater Treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2016/4964828>

- Hameed, B. H., Ahmad, A. L., & Latiff, K. N. A. (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75(1), 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.039>
- Hariharan, S., & Dharmaraj, S. (2020). Selenium and selenoproteins: it's role in regulation of inflammation. *Inflammopharmacology*, 28(3), 667–695. <https://doi.org/10.1007/s10787-020-00690-x>
- Hayes, K. F., Roe, A. L., Brown, G. E., Hodgson, K. O., & James, O. (2016). *In Situ X-ray Absorption Study of Surface Complexes : Selenium Oxyanions on α -FeOOH* Leckie and George A . Parks Published by: American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/1700357> *In Situ X-ray A*. 238(4828), 783–786.
- He, Yangzhuo, Xiang, Y., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., Huang, H., Shang, C., Luo, L., Gao, J., & Tang, L. (2018). Selenium contamination, consequences and remediation techniques in water and soils: A review. *Environmental Research*, 164(February), 288–301. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.02.037>
- He, Yingran, Liu, J., Han, G., & Chung, T. S. (2018). Novel thin-film composite nanofiltration membranes consisting of a zwitterionic co-polymer for selenium and arsenic removal. *Journal of Membrane Science*, 555(February), 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.055>
- He, Yingran, Tang, Y. P., & Chung, T. S. (2016). Concurrent removal of selenium and arsenic from water using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polyamide thin-film nanocomposite nanofiltration membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(50), 12929–12938. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04272>
- He, Yingran, Zhao, D. L., & Chung, T. S. (2018). Na⁺ functionalized carbon quantum dot incorporated thin-film nanocomposite membranes for selenium and arsenic removal. *Journal of Membrane Science*, 564(June), 483–491. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.031>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. <https://doi.org/10.1016/S0032->

9592(98)00112-5

- Ho, Yuh Shan, & Ofomaja, A. E. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.020>
- Holmes, A. B., & Gu, F. X. (2016). Emerging nanomaterials for the application of selenium removal for wastewater treatment. *Environmental Science: Nano*, 3(5), 982–996. <https://doi.org/10.1039/c6en00144k>
- Hong, S. H., Lyonga, F. N., Kang, J. K., Seo, E. J., Lee, C. G., Jeong, S., Hong, S. G., & Park, S. J. (2020). Synthesis of Fe-impregnated biochar from food waste for Selenium(VI) removal from aqueous solution through adsorption: Process optimization and assessment. *Chemosphere*, 252(3), 126475. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126475>
- <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-selenium.pdf>. (2021). <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-selenium.pdf>
- <https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. (n.d.).
- Hu, R, Gwenzi, W. et al. (2019). Water Treatment Using Metallic Iron: A Tutorial Review. *Processes*, 1–19. www.mdpi.com/journal/processes
- Huang, Y. H., Peddi, P. K., Tang, C., Zeng, H., & Teng, X. (2013). Hybrid zero-valent iron process for removing heavy metals and nitrate from flue-gas-desulfurization wastewater. *Separation and Purification Technology*, 118, 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.009>
- Huang, Y. H., Tang, C., & Zeng, H. (2012). Removing molybdate from water using a hybridized zero-valent iron/magnetite/Fe(II) treatment system. *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.047>
- Janić S., R. P. (1989). *Minerologija* (Perović B. (Ed.)). Naučna knjiga, Beograd.
- Ji, Y., Li, L., & Wang, Y. tin. (2020). Selenium removal by activated alumina in batch and continuous-flow reactors. *Water Environment Research*, 92(1), 51–59. <https://doi.org/10.1002/wer.1159>

- Jordan, N., Foerstendorf, H., Weiß, S., Heim, K., Schild, D., & Brendler, V. (2011). Sorption of selenium(VI) onto anatase: Macroscopic and microscopic characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6), 1519–1530. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.012>
- Jordan, N., Ritter, A., Foerstendorf, H., Scheinost, A. C., Weiß, S., Heim, K., Grenzer, J., Mücklich, A., & Reuther, H. (2013). Adsorption mechanism of selenium(VI) onto maghemite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.048>
- Jordan, Norbert, Lomenech, C., Marmier, N., Giffaut, E., & Ehrhardt, J. J. (2009). Sorption of selenium(IV) onto magnetite in the presence of silicic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(1), 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.052>
- Jordan, Norbert, Marmier, N., Lomenech, C., Giffaut, E., & Ehrhardt, J. J. (2009). Competition between selenium (IV) and silicic acid on the hematite surface. *Chemosphere*, 75(1), 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.018>
- Jordan, Norbert, Müller, K., Franzen, C., & Brendler, V. (2013). Temperature impact on the sorption of selenium(VI) onto anatase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 390(1), 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.021>
- Kalaitzidou, K., Bidjou, E., Zouboulis, A., & Mitrakas, M. (2021). Speciation and determination of selenium oxyanions at the drinking water pollution concentration levels. *Separations*, 8(3), 1–14. <https://doi.org/10.3390/separations8030027>
- Kandpal, N. D., Sah, N., Loshali, R., Joshi, R., & Prasad, J. (2014). Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 73(2), 87–90.
- Karimi, S., Tavakkoli Yarak, M., & Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107(November 2018), 535–553. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025>
- Khakpour, H., Younesi, H., & Mohammadhosseini, M. (2014). Two-stage biosorption of

- selenium from aqueous solution using dried biomass of the baker's yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 532–542. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.010>
- Khamkhash, A., Srivastava, V., Ghosh, T., Akdogan, G., Ganguli, R., & Aggarwal, S. (2017). Mining-related selenium contamination in Alaska, and the state of current knowledge. *Minerals*, 7(3), 1–13. <https://doi.org/10.3390/min7030046>
- Kim, H. W., Hong, S. H., & Choi, H. (2020). Effect of nitrate and perchlorate on selenate reduction in a sequencing batch reactor. *Processes*, 8(3), 1–8. <https://doi.org/10.3390/pr8030344>
- Kim, S. S., Min, J. H., Lee, J. K., Baik, M. H., Choi, J. W., & Shin, H. S. (2012). Effects of pH and anions on the sorption of selenium ions onto magnetite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 104(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.09.013>
- Kongsri, S., Janpradit, K., Buapa, K., Techawongstien, S., & Chanthai, S. (2013). Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 522–532. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.054>
- Kukić D. (2016). *BIOSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ VODE IZLUŽENIM REZANCIMA ŠEĆERNE REPE*. Univerzitet u Novom Sadu.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Bihang till Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39.
- Langmuir, I. (1919). Diminishing Approximately 1% for. *Journal of the American Chemical Society*, 40(1914), 1361–1403.
- Lee, Carmen Kar Men, Stenstrom, M. K. . (1996). *Competitive Adsorption of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX)*. Department of Civil and Environmental Engineering University of California, Los Angeles.
- Lee, C. G., & Kim, S. B. (2016). Removal of arsenic and selenium from aqueous solutions using magnetic iron oxide nanoparticle/multi-walled carbon nanotube adsorbents. *Desalination and Water Treatment*, 57(58), 28323–28339.

<https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1185042>

- Lei, Y., Chen, F., Luo, Y., & Zhang, L. (2014). Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions. *Chemical Physics Letters*, *593*, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.12.066>
- Li, L., Fan, L., Sun, M., Qiu, H., Li, X., Duan, H., & Luo, C. (2013). Adsorbent for hydroquinone removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, *58*, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.058>
- Li, M., Farnen, L. M., & Chan, C. K. (2017). Selenium Removal from Sulfate-Containing Groundwater Using Granular Layered Double Hydroxide Materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *56*(9), 2458–2465. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04461>
- Lin, H., Qiu, S., Wu, Z., Ye, X., & Liu, M. (2022). Fabrication of lignin-based biochar containing multi-metal ferrite and efficient removal for oxytetracycline hydrochloride. *Journal of Cleaner Production*, *331*(June 2021), 129885. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129885>
- Lin, T. F., & Wu, J. K. (2001). Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and kinetics. *Water Research*, *35*(8), 2049–2057. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00467-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00467-X)
- Liu, J., Taylor, J. C., & Baldwin, S. A. (2018). Removal of selenate from brine using anaerobic bacteria and zero valent iron. *Journal of Environmental Management*, *222*(January), 348–358. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.095>
- Liu, X., Wang, Y., Cong, H., Shen, Y., & Yu, B. (2021). A review of the design of packing materials for ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, *1653*, 462313. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462313>
- Liu, Y., Wan, Y., Ma, Z., Dong, W., Su, X., Shen, X., Yi, X., & Chen, Y. (2023). Effects of magnetite on microbially driven nitrate reduction processes in groundwater. *Science of the Total Environment*, *855*(August 2022), 158956. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158956>
- Luek, A., Rowan, D. J., & Rasmussen, J. B. (2017). N-P Fertilization Stimulates Anaerobic

- Selenium Reduction in an End-Pit Lake. *Scientific Reports*, 7(1), 1–8.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-11095-2>
- Maia, L. C., Soares, L. C., & Alves Gurgel, L. V. (2021). A review on the use of lignocellulosic materials for arsenic adsorption. *Journal of Environmental Management*, 288(October 2020), 112397.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112397>
- Manoko, M. C., Chirwa, E. M. M., & Makgopa, K. (2022). Non-demineralized paper waste sludge derived magnetic biochar as sorbs for removal of methylene blue, phosphorus, and selenate in wastewater. *Cleaner Chemical Engineering*, 3(March), 100048. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100048>
- Marjanovic, V., Markovic, R., Steharnik, M., Dimitrijevic, S., Marinkovic, A. D., Peric-Grujic, A., & Đolic, M. (2022). Lignin Microspheres Modified with Magnetite Nanoparticles as a Selenate Highly Porous Adsorbent. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(22), 13872. <https://doi.org/10.3390/ijms232213872>
- Marjanovic, V., Peric-Grujic, A., Ristic, M., Marinkovic, A., Markovic, R., Onjia, A., & Slijivic-Ivanovic, M. (2020). Selenate adsorption from water using the hydrous iron oxide-impregnated hybrid polymer. *Metals*, 10(12), 1–15.
<https://doi.org/10.3390/met10121630>
- Marković, D. Z. (2018). *Sinteza katjonskih ligno-celuloznih sorbenata i primena za uklanjanje anjonskih polutanata iz vode*.
- Markovski, J. (2014). *Uklanjanje arsena primenom prirodnog i solvotermalno sintetisanog kalcita modifikovanog oksidima metala*. Univerzitet u Beogradu.
- Martínez, M., Giménez, J., De Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2006). Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite. *Applied Surface Science*, 252(10), 3767–3773. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.067>
- Mercan Yücel, U., Başbuğan, Y., Uyar, A., Kömüroğlu, A. U., & Keleş, Ö. F. (2020). Use of an antiarrhythmic drug against acute selenium toxicity. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 59(November 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126471>
- Mézes, M., & Balogh, K. (2009). Prooxidant mechanisms of selenium toxicity - A review.

Acta Biologica Szegediensis, 53(SUPPL. 1), 15–18.

- Mhemeed, A. H. (2018). A General Overview on the Adsorption. *Indian Journal of Natural Sciences*, 9(51), 16127–16131. www.tnsroindia.org.in
- Miletić, N., Vuković, Z., Nastasović, A., & Loos, K. (2009). Macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) resins-Versatile immobilization supports for biocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 56(4), 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2008.04.012>
- Nakayama, M., Itoh, K., Chikuma, M., Sakurai, H., & Tanaka, H. (1984). Anion-exchange resin modified with bismuthiol-II, as a new functional resin for the selective collection of selenium(IV). *Talanta*, 31(4), 269–274. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(84\)80275-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(84)80275-1)
- Nalbandian, Lori; Patrikiadou, Eydokia; Zaspalis, Vassilis; Patrikidou, Anna; Hatzidaki, Eleana; N. Papandreou, C. (2016). Current Nanoscience. *Current Nanoscience*, 12(4), 455–468. <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/cnano/2016/00000012/00000004/art00010>
- Nanakoudis, & A. (n.d.). *EDX Analysis with SEM: How Does it Work?* <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/>
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97–118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Nettem, K., & Almusallam, A. S. (2013). Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies on the Biosorption of Selenium (IV) Ions onto Ganoderma Lucidum Biomass. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 48(15), 2293–2301. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.791318>
- Nishimura, T., Hashimoto, H., & Nakayama, M. (2007). Removal of selenium (VI) from aqueous solution with polyamine-type weakly basic ion exchange resin. *Separation Science and Technology*, 42(14), 3155–3167.
- Noreen, S., Mustafa, G., Ibrahim, S. M., Naz, S., Iqbal, M., Yaseen, M., Javed, T., & Nisar,

- J. (2020). Iron oxide (Fe₂O₃) prepared via green route and adsorption efficiency evaluation for an anionic dye: Kinetics, isotherms and thermodynamics studies. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 4206–4217. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.047>
- Nuttall, K. L. (2006). Evaluating selenium poisoning. *Annals of Clinical and Laboratory Science*, 36(4), 409–420.
- Okonji, S. O., Dominic, J. A., Pernitsky, D., & Achari, G. (2020). Removal and recovery of selenium species from wastewater: Adsorption kinetics and co-precipitation mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, 38(September), 101666. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101666>
- Onjia, A. (2007). *Analitičke tehnike za određivanje i praćenje hemijskih supstanci od uticaja na koroziju*. 7(2), 79–82.
- Opara, A., Peoples, M. J., Adams, D. J., & Martin, A. J. (2014). Electro-biochemical reactor (EBR) technology for selenium removal from British Columbia's coal-mining waste waters. *Minerals and Metallurgical Processing*, 31(4), 209–214. <https://doi.org/10.1007/bf03402472>
- Payne, T. E., Brendler, V., Ochs, M., Baeyens, B., Brown, P. L., Davis, J. A., Ekberg, C., Kulik, D. A., Lutzenkirchen, J., Missana, T., Tachi, Y., Van Loon, L. R., & Altmann, S. (2013). Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling and Software*, 42, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2013.01.002>
- Peak, D., & Sparks, D. L. (2002). Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environmental Science and Technology*, 36(7), 1460–1466. <https://doi.org/10.1021/es0156643>
- Pedrero, Z., & Madrid, Y. (2009). Novel approaches for selenium speciation in foodstuffs and biological specimens: A review. *Analytica Chimica Acta*, 634(2), 135–152. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.026>
- Performance, B. C., Envirogen, A., & Whitepaper, T. (2011). Treatment of Selenium-Containing Coal Mining Wastewater with Fluidized Bed Reactor Technology Proven Systems Provide Major Cost Advantages. *An Envirogen Technologies Whitepaper*,

August, 1–15.

- Pettine, M., McDonald, T. J., Sohn, M., Anquandah, G. A. K., Zboril, R., & Sharma, V. K. (2015). A critical review of selenium analysis in natural water samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.01.001>
- Popovic A. (2020). *Sinteza, karakterizacija i primena modifikovanih mikrosfera na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala, oksianjona i diklofenaka iz vode*. TMF Beograd.
- Popovic, A. L., Rusmirovic, J. D., Velickovic, Z., Kovacevic, T., Jovanovic, A., Cvijetic, I., & Marinkovic, A. D. (2021). Kinetics and column adsorption study of diclofenac and heavy-metal ions removal by amino-functionalized lignin microspheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 302–314. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.006>
- Popovic, A. L., Rusmirovic, J. D., Velickovic, Z., Radovanovic, Z., Ristic, M., Pavlovic, V. P., & Marinkovic, A. D. (2020). Novel amino-functionalized lignin microspheres: High performance biosorbent with enhanced capacity for heavy metal ion removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 1160–1173. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.152>
- Popović, A., Rusmirović, J., Đolić, M., Veličković, Z., & Marinković, A. (2021). *Lignin Based Porous, Microsphere-Shaped Adsorbent Functionalized with Magnetite Nanoparticles for Effective Chromate Anions Removal*. 133–139. <https://doi.org/10.24094/ptk.021.34.1.133>
- Popovic, I. (n.d.). *Proizvodnja celuloze i papira*.
- Raisbeck, M. F. (2000). Selenosis. *The Veterinary Clinics of North America. Food Animal Practice*, 16(3), 465–480. [https://doi.org/10.1016/S0749-0720\(15\)30081-5](https://doi.org/10.1016/S0749-0720(15)30081-5)
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1(October), 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Richards, L. A., Richards, B. S., & Schäfer, A. I. (2011). Renewable energy powered

- membrane technology: Salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 369(1–2), 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.069>
- Rovira, M., Giménez, J., Martínez, M., Martínez-Lladó, X., de Pablo, J., Martí, V., & Duro, L. (2008). Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.098>
- RS2. (2012). *Potable water specification, 2nd Ed, Rwanda Bureau of standard, kigali*.
- Sabuda, M. C., Rosenfeld, C. E., DeJournett, T. D., Schroeder, K., Wuolo-Journey, K., & Santelli, C. M. (2020). Fungal Bioremediation of Selenium-Contaminated Industrial and Municipal Wastewaters. *Frontiers in Microbiology*, 11(September). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.02105>
- Sandy, T., & DiSante, C. (2010). Review of Available Technologies for the Removal of Selenium from Water. *North American Metals Council, Final Repo*.
- Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R., & Botelho, C. (2015). Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods. *Science of the Total Environment*, 521–522(1), 246–260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.107>
- Saruchi, & Kumar, V. (2019). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb +2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(3), 316–329. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.11.009>
- Schwertmann, U., C. R. . (2000). Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization. In *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization*. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany.
- Selvaraj, R., Murugesan, G., Rangasamy, G., Bhole, R., Dave, N., Pai, S., Balakrishna, K., Vinayagam, R., & Varadavenkatesan, T. (2022). As (III) removal using superparamagnetic magnetite nanoparticles synthesized using *Ulva prolifera* – optimization, isotherm, kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, 308(P1), 136271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136271>

- Services, H. (1999). Health Effects. *Toxicology and Industrial Health*, 15(8), 655–701.
<https://doi.org/10.1177/074823379901500803>
- Sh. Gohr, M., Abd-Elhamid, A. I., El-Shanshory, A. A., & Soliman, H. M. A. (2022). Adsorption of cationic dyes onto chemically modified activated carbon: Kinetics and thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 118227.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118227>
- Sharrad, M. O. M., Liu, H., & Fan, M. (2012). Evaluation of FeOOH performance on selenium reduction. *Separation and Purification Technology*, 84, 29–34.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.011>
- Shek, T. H., Ma, A., Lee, V. K. C., & McKay, G. (2009). Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 63–70.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.019>
- Shen, X., & Sun, R. (2021). Recent advances in lignocellulose prior-fractionation for biomaterials, biochemicals, and bioenergy. *Carbohydrate Polymers*, 261(February), 117884. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117884>
- Shi, K., Wang, X., Guo, Z., Wang, S., & Wu, W. (2009). Se(IV) sorption on TiO₂: Sorption kinetics and surface complexation modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 349(1–3), 90–95.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.057>
- Sigrist, M. E., Brusa, L., Beldomenico, H. R., Dosso, L., Tsendra, O. M., González, M. B., Pieck, C. L., & Vera, C. R. (2014). Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 927–934. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.013>
- Singh, B. K., Jain, A., Kumar, S., Tomar, B. S., Tomar, R., Manchanda, V. K., & Ramanathan, S. (2009). Role of magnetite and humic acid in radionuclide migration in the environment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 106(3–4), 144–149.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.02.004>
- Sors, T. G., Ellis, D. R., & Salt, D. E. (2005). Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants. *Photosynthesis Research*, 86(3), 373–389.
<https://doi.org/10.1007/s11120-005-5222-9>

- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils, second ed.* Oxford University Press, New York, USA.
- Staicu, L. C., Morin-Crini, N., & Crini, G. (2017). Desulfurization: Critical step towards enhanced selenium removal from industrial effluents. *Chemosphere*, *172*, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.132>
- Stuart Erwin. (1926). 1454–1455.
- Su, T., Guan, X., Gu, G., & Wang, J. (2008). Adsorption characteristics of As(V), Se(IV), and V(V) onto activated alumina: Effects of pH, surface loading, and ionic strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, *326*(2), 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.07.026>
- Su, T., Guan, X., Tang, Y., Gu, G., & Wang, J. (2010). Predicting competitive adsorption behavior of major toxic anionic elements onto activated alumina: A speciation-based approach. *Journal of Hazardous Materials*, *176*(1–3), 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.052>
- Subedi, G., Taylor, J., Hatam, I., & Baldwin, S. A. (2017). Simultaneous selenate reduction and denitrification by a consortium of enriched mine site bacteria. *Chemosphere*, *183*, 536–545. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.144>
- Sun, N., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2022). Mercapto-functionalized magnetic metal–organic framework for simultaneous removal of inorganic selenium and antimony species. *Separation and Purification Technology*, *301*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121952>
- Szlachta, M., & Chubar, N. (2013). The application of Fe-Mn hydrous oxides based adsorbent for removing selenium species from water. *Chemical Engineering Journal*, *217*, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.100>
- Taleb, K. (2016). *Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal*. TMF Beograd.
- Taleb, K., Markovski, J., Milosavljević, M., Marinović-Cincović, M., Rusmirović, J., Ristić, M., & Marinković, A. (2015). Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance. *Chemical Engineering Journal*, *279*, 66–78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.147>

- Thakar, M. A., Saurabh Jha, S., Phasinam, K., Manne, R., Qureshi, Y., & Hari Babu, V. V. (2021). X ray diffraction (XRD) analysis and evaluation of antioxidant activity of copper oxide nanoparticles synthesized from leaf extract of *Cissus vitiginea*. *Materials Today: Proceedings*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.410>
- Trivedi, M. K., Sethi, K. K., Panda, P., & Jana, S. (2017). Sodyum selenat'ın XRD, PSD, DSC, TGA/DTG, UV-VIS ve FT-IR yöntemleri ile fizikokimyasal, termal ve spektroskopik karakterizasyonu. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(2), 311–318. <https://doi.org/10.12991/marupj.300796>
- USEPA. (2009). National Primary Drinking Water Guidelines. *Epa 816-F-09-004*, 1, 7. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf
- Veličkovic, Z. (2013). *Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode*. TMF BEOGRAD.
- Veličković, Z. (2013). *Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode*. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu.
- Verbinnen, B., Block, C., Lievens, P., Van Brecht, A., & Vandecasteele, C. (2013). Simultaneous removal of molybdenum, antimony and selenium oxyanions from wastewater by adsorption on supported magnetite. *Waste and Biomass Valorization*, 4(3), 635–645. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9200-8>
- Vukoje, I. D., Džunuzović, E. S., Vodnik, V. V., Dimitrijević, S., Ahrenkiel, S. P., & Nedeljković, J. M. (2014). Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of poly(GMA-co-EGDMA) polymer decorated with silver nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 49(19), 6838–6844. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8386-x>
- Wang, C., Li, S., Wang, H., & Fu, J. (2016). Selenium minerals and the recovery of selenium from copper refinery anode slimes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116(6), 593–600. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2016/V116N6A16>
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*:

- A review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427–451.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>
- Wang, J., & Guo, X. (2022). Review on the Intraparticle Diffusion Adsorption Kinetics Model: Interpretation, Solving Methods and Applications. *SSRN Electronic Journal*, 309(P2), 136732. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4120203>
- Wasewar, K. L., Prasad, B., & Gulipalli, S. (2009). Removal of selenium by adsorption onto granular activated carbon (GAC) and powdered activated carbon (PAC). *Clean - Soil, Air, Water*, 37(11), 872–883. <https://doi.org/10.1002/clen.200900188>
- Weber, W. J., & J. Carrell Morris. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
<https://cedb.asce.org/CEDBsearch/record.jsp?dockey=0013042>
- Wijnja, H., & Schulthess, C. P. (2000). Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1), 286–297. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6960>
- Yan, H., Tao, X., Yang, Z., Li, K., Yang, H., Li, A., & Cheng, R. (2014). Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 191–198.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.015>
- Yang, G., Chen, H., Qin, H., & Feng, Y. (2014). Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups. *Applied Surface Science*, 293, 299–305.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.155>
- Yoon, I. H., Bang, S., Kim, K. W., Kim, M. G., Park, S. Y., & Choi, W. K. (2016). Selenate removal by zero-valent iron in oxic condition: the role of Fe(II) and selenate removal mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 1081–1090.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4578-4>
- You, Y., Vance, G. F., & Zhao, H. (2001). Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 20(1–2), 13–25.
[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00043-0)
- Yuan, Y., Lin, H., Lin, Z., & Wang, Y. (2018). A Review of Hydrogen-Based Membrane

- Biofilm Reactor to Remove Oxidized Pollutants from Water. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 392(4). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/392/4/042031>
- Zelmanov, G., & Semiat, R. (2013). Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe³⁺) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent. *Separation and Purification Technology*, 103, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.037>
- Zeng, T., Rene, E. R., Zhang, S., & Lens, P. N. L. (2019). Removal of selenate and cadmium by anaerobic granular sludge: EPS characterization and microbial community analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.039>
- Zhang, H., Feng, X., Jiang, C., Li, Q., Liu, Y., Gu, C., Shang, L., Li, P., Lin, Y., & Larsen, T. (2014). Understanding the paradox of selenium contamination in mercury mining areas: High soil content and low accumulation in rice. *Environmental Pollution*, 188, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.012>
- Zhang, Lei, Liu, N., Yang, L., & Lin, Q. (2009). Sorption behavior of nano-TiO₂ for the removal of selenium ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 1197–1203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.098>
- Zhang, Lixun, Jiang, S. C., & Guan, Y. (2021). Efficient removal of selenate in water by cationic poly(allyltrimethylammonium) grafted chitosan and biochar composite. *Environmental Research*, 194(July 2020), 110667. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110667>
- Zhang, N., Lin, L. S., & Gang, D. (2008). Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents. *Water Research*, 42(14), 3809–3816. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.025>
- Zhang, Y., Wang, J., Amrhein, C., & Frankenberger, W. T. (2005). Removal of Selenate from Water by Zerovalent Iron. *Journal of Environmental Quality*, 34(2), 487–495. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0487>
- Zoroufchi Benis, K., McPhedran, K. N., & Soltan, J. (2022). Selenium removal from water using adsorbents: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 424(PC),

127603. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127603>

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Весна Марјановић, дипл. инж. руд., рођена је 14.02.1970. године у Зајечару. Основну школу и гимназију Бора Станковић (математичко-технички сарадник) завршила је у Бору. Основне академске студије уписала је школске 1989/1990 године на Техничком факултету у Бору Универзитета у Београду. На истом факултету дипломирала је у децембру 1995. године на одсеку рударства - припрема минералних сировина.

Весна Марјановић је од 01.10.1997. године запослена у Институту за бакар, сада Институту за рударство и металургију Бор (ИРМ Бор), у Сектору за науку - Истраживачко-развојни послови, у звању стручни саветник.

Докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Инжењерство заштите животне средине, уписала је школске 2011/2012 године. Положила је све испите предвиђене студијским програмом докторских студија и одбранила приступни рад за израду докторске дисертације, са оценом 10. Октобра 2022. године поново је уписала докторске студије, уписом на трећу годину, студијског програма Инжењерство заштите животне средине, при чему су признати претходно положени испити.

Као истраживач је учествовала у реализацији пројеката финансираних од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја као члан пројектног тима: „Развој технологија флотацијске прераде руда бакра и племенитих метала ради постизања бољих технолошких резултата” (бр. ТР 33023) и „Усавршавање технологија експлоатације и прераде руде бакра са мониторингом животне средине у РТБ Бор” (бр. ТР 33038) од 2011-2020. год.

Радила је на технолошким испитивањима стабилизације чврстих остатака насталих после процеса неутрализације и процеса лужења Pb и Ag у циљу њиховог безбедног одлагања као неопасан отпад, на лабораторијским испитивањима лужења узорака двокомпонентне оксидне руде бакра у колони – као руководилац пројекта, као и студији испитивања стабиланог и солидификованог отпада. Такође је радила на пословима узорковања и испитивања отпада и рударског отпада и на другим пословима из области заштите животне средине и рударства.

У јуну 2013. године је добила сертификат екстерног проверивача за стандард ISO 14001:2004 (*Lloyd's register Group-CERTIFIACATE EMS*) и била је члан пројектног тима за реализацију пројекта Интегрисаних Менаџмент Система (ИМС) у Рударско-топионичком басену Бор од 2013-2016. године.

Уредник је научних часописа од националног значаја „Mining and Metallurgy Engineering Bor” и „Бакар” и више од 20 монографија националног значаја, у издању Института за рударство и металургију Бор. Била је члан организационог комитета 44th International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 2012, 01-03.10.2012, Bor, Srbija.

Имала је прекид у научно-истраживачком раду од маја 2016. до марта 2019. године, због неге тешко болесног детета.

Област научноистраживачког рада Весне Марјановић обухвата развој и примену адсорбената за адсорпцију селената из воде, и евентуална практична примена модификованих и отпадних материјала као замена комерцијалних адсорбенаса у циљу пречишћавања вода.

Весна Марјановић је аутор и коаутор радова објављених у научним часописима, од чега 14 радова у часописима међународног значаја и 17 радова у часописима националног значаја, као и 40 саопштења на међународним скуповима.

Из области истраживања којој припада предложена тема докторске дисертације, кандидат је аутор два рада која су објављена у часописима међународног значаја (ознака групе **M20**: **M21** - 1 рад, **M22** - 1 рад), пет саопштења у зборницима са међународног скупа (M33) и једног рада у часопису националног значаја (M51).

Списак објављених радова и саопштења везаних за тему докторске дисертације

Радови објављени у часописима међународног значаја (M20)

Рад у истакнутом међународном часопису (M21)

1. **Marjanović V.**, Marković R., Steharnik M., Dimitrijević S., Marinković A., Perić-Grujić A., Đolić M., *Lignin Microspheres Modified with Magnetite Nanoparticles as a Selenate Highly Porous Adsorbent*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23, 13872, IF 6.208 (2021); 5-Year Impact Factor: 6.628 (2021), ISSN: 1422-0067, <https://doi.org/10.3390/ijms232213872>.

Рад у истакнутом међународном часопису (M22)

1. **Marjanovic V.**, Peric-Grujic A., Ristic M., Marinkovic A., Markovic R., Onjia A., Sljivic-Ivanovic M.: *Selenate Adsorption from Water Using the Hydrous Iron Oxide-Impregnated Hybrid Polymer*, *Metals*, Vol 10, No 12, 2020, 1630 (1-15); IF (2020) 2.351; 5-Year Impact Factor: 2,487 (2020), ISSN 2075-4701, <https://doi.org/10.3390/met10121630>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

1. **Marjanović V.**, Krstić V., Jovanović V., Primena metoda hemijske redukcije i koagulacije za prečišćavanje otpadnih voda sa povećanim sadržajem selena i doprinos održivom razvoju, 11. Međunarodni simpozijum o upravljanju prirodnim resursima, Zaječar, Oktobar 2021. Str. 177-181.
2. **Marjanović V.**, Marković R., Krstić V., Technologies for Biological Treatment of Water Containing Selenium: A Review, p. 43-46, The 52nd International October Conference on Mining and Metallurgy, November 29th – 30th, 2021, Bor, Serbia.
3. **Marjanović V.**, Marković R., Krstić V., Technologies for Physical Treatment of Water Containing Selenium: A Review, p. 39-42, The 52nd International October Conference on Mining and Metallurgy, November 29th – 30th, 2021, Bor, Serbia.
4. **Marjanović V.**, Marković R., Ivanović A., Scanning Electron Microscopy (SEM) Method in a Combination with the Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) for Analysis the Surface of Hydrous Iron Oxide-Impregnated Hybrid Polymer Used for Selenium Adsorption, p. 173-176, 53rd International October Conference on Mining and Metallurgy, 3-5 October 2022, Bor, Serbia.
5. **Marjanović V.**, Marković R., Dimitrijević S., Stevanović Z., Analysis the Surface of Modified Lignin Based Microspheres Used for Selenium Adsorption by the SEM-EDS Analytical Method, p. 177-180, 53rd International October Conference on Mining and Metallurgy, 3-5 October 2022, Bor, Serbia.

Врхунски часопис националног значаја (M51)

1. **Marjanović V.**, Marković R., Krstić V., Different Types of Adsorbents for Selenium (Se) Removal from Water: A Review, p. 43-46, *MME* 3-4(2021), DOI: 10.5937/mmeb2104073M.

Поред наведеног, кандидат је аутор и коаутор следећих радова и саопштења:

Радови објављени у часописима међународног значаја (M20)

Рад у истакнутом међународном часопису (M21)

1. R. Marković, V. Krstić, B. Friedrich, S. Stopić, J. Stevanović, Z. Stevanović, **V. Marjanović**, Electrorefining process of the Non-Commercial Copper Anode Metals, 2021,11,1187, pp. 2-17, <https://doi.org/10.3390/met11081187> <https://www.mdpi.com/journal/metals>

Рад у међународном часопису (M23)

1. Ivanović A., Dimitrijević S., Dimitrijević S., Trumić B., **Marjanović V.**, Petrović J., Vuković N.: *Electrodeposition of Silver Powder from Nitrate Electrolite for Usage in Electronic, - Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, Vol. 6, No 3-4, 2012, p. 465-473. IF 0.402, ISSN: 1842-6573
2. Ivanović A., **Marjanović V.**, Dimitrijević S., Ignjatović M., Trujić V., Ignjatović M., *Developments of Enviromental Copper-based Alloys, - Technics Technologies Education Management-TTEM*, Vol. 7, No 2, 2012, pp. 572-579. IF: 0.351, ISSN: 1840-1503
3. Cvetković-Stamenković V., Manasijević D., Marjanović S., Ivanović A., Trumić B., **Marjanović V.**, Jovanović M.: *Uticaoj uslova termomehaničke prerade na mehaničke osobine i električnu provodljivost PdNi5 legure, - Hemijska Industrija*, Vol 71, No 5, 2017, pp. 419–428. IF 0.591, ISSN 0367-598X

Рад у националном часопису међународног значаја (M24)

1. Magdalinović S., **Marjanović V.**, Urošević D., Stanujkić D.: *Flotacijska koncentracija polimetalične baritske rude, - Rudarski radovi*, No 2, 2012, str. 93-98. ISSN 1451-0162.
2. Čađenović B., **Marjanović V.**, Ljubojev V., Milanović D.: *Mogućnost iskorišćenja bakrenca iz topioničke šljake kod njenog direktnog izlivanja iz peći, - Rudarski radovi*, No 2, 2012, str. 137-142. ISSN 1451-0162.
3. Milanović D., **Marjanović V.**, Magdalinović S.: *Karakterizacija uzorka iz ležišta „Andenzitski prst“ površinskog kopa „Južni revir“ u Rudniku bakra Majdanpek, - Rudarski radovi*, No 1, 2013, str. 13-36. ISSN 1451-0162.

4. **Marjanović V.**, Ivanović A., Cvetković Stamenković V.: *Soot Participation in Total Air Pollution in the Municipality of Bor with Statistical Data Processing*, pp. 61-72, *Učešće čađi u ukupnom zagađenju vazduha na teritoriji Opštine Bor sa statističkom obradom podataka*, - Mining and Metallurgy Engineering Bor, No 3, 2014, str. 73-84. ISSN 2334-8836 (Štampano izdanje), ISSN 2406-1395 (Online).
5. Magdalinović S., Jovanović I., **Marjanović V.**, Marković Z.: *The Effect of Grinding Fineness on the Results of Flotation Concentration of Ore from the Copper Deposit Veliki Krivelj*, pp. 85-94, *Uticaj finoće mlevenja na rezultate flotacijske koncentracije rude ležišta bakra Veliki Krivelj*, - Mining and Metallurgy Engineering Bor, No 3, 2014, str. 95-104. ISSN 2334-8836 (Štampano izdanje), ISSN 2406-1395 (Online).
6. Ljubojev V., **Marjanović V.**, Milanović D., Stanković S.: *Mineral Characterization of Slag (from the Flotation Plant of RTB Bor)*, pp. 1-6, *Minerološke osobine šljake (iz pogona Flotacije Bor) granulirane u laboratorijskim uslovima*, - Mining and Metallurgy Engineering Bor, No 2, 2015, str. 7-12. ISSN 2334-8836 (Štampano izdanje), ISSN 2406-1395 (Online).
7. Ljubojev V., **Marjanović V.**, Milanović D., Stanković S.: *Mineral Characterization of Slag (from the Flotation Plant of RTB Bor)*, pp. 1-6, *Minerološke osobine šljake (iz pogona Flotacije Bor) granulirane u laboratorijskim uslovima*, - Mining and Metallurgy Engineering Bor, No 2, 2015, str. 7-12. ISSN 2334-8836 (Štampano izdanje), ISSN 2406-1395 (Online).
8. Ivanović A. Trumić B. Ivanov S., Marjanović S., Dimitrijević S., **Marjanović V.**: *Effect of recrystallization annealing on mechanical properties of cold-rolled PdNi5 strips*, - Metallurgical and Materials Engineering, Vol 22, No 1, 2016, pp. 17-24. ISSN: 2217-8961.

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (М33)

1. Ivanović A., Milojević S., **Marjanović V.**, Stamenković V.: *Effects of the protective atmosphere on the process of sintering*, - Proceedings of the 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo 2010., pp.202-205.
2. **Marjanovic V.**, Stamenković V., Ivanović A.: *Importance of the mineral processing in the function of environment*, - Proceedings of the 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo 2010., pp.313-315.
3. Pešovski B., Simonović D., Šteharik M., **Marjanović V.**: *Conceptual Solution of Flexible Plant for Copper (II) Chloride Production*, - Proceedings of the 15th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2011, Prague 2011., Czech Republic, pp. 233-236.

4. Magdalinović S., **Marjanović V.**, Milanović D., Blagojević B., Čađenović B.: *Results of Laboratory Analysis the Low-Grade Ore Sample From the Veliki Krivelj Ore Deposit*, - Proceedings of the XIV Balkan Mineral Processing Congress, Vol 2, Tuzla 2011., pp.534-544.
5. Magdalinović S., **Marjanović V.**, Urošević D., Drobnjaković B., Stanujkić D.: *Flotation Concentration of Copper and Precious Metals in Ore Body Transport System 2 From Ore Deposit Majdanpek*, - Proceedings of the XIV Balkan Mineral Processing Congress, Vol 2, Tuzla 2011., pp.913-915.
6. Pešovski B., Šteharik M., **Marjanović V.**, Simonović D., Jakovljević S.: *Possibility of West Slag Treatment from Factory for Cutting Tool*, - Proceedings of the 15th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2011, Prague 2011., Czech Republic, pp. 421-424.
7. **Marjanović V.**, Magdalinović S., Petrović J., Ivanović A., Stanujkić D.: *Mathematical Methods for Optimization the Laboratory Analysis Parameters of Flotation Concentration the Sulphide Ore from the Copper Deposit in Bor*, - Proceedings of the XIV Balkan Mineral Processing Congress, Vol 2, Tuzla 2011., pp.543-546.
8. Ivanović A., Milojević S., **Marjanović V.**, Madić B.: *Production the High Electric Conductive Materials for Contacts Based on Silver by the Use of Sintermetallurgical Method*, - Proceedings of the 15th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2011, Prague 2011., Czech Republic, pp. 685-688.
9. Ivanović A., **Marjanović V.**, Milojević S., Trumić B., Petković B., Đalović R.: *Optimized Atmospheres for Sintering Brass*, - Proceedings of the 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, Kladovo 2011., pp. 203-206.
10. Pešovski B., Cvetković V., Simonović D., **Marjanović V.**: *The New Titanium Dimensionally Stable Electrodes Surface Activated by Mixed Metal Oxide Layer*, - Proceedings of the 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, Kladovo 2011., pp. 586-589.
11. Ivanović A., Trumić B., Đurić M., Gardić V., **Marjanović V.**: *Installation, Maintenance and Development of Quality Systems at the Institute of Mining and Metallurgy*, - Proceedings of the 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2012., pp. 759-764.
12. Ivanović A., Trumić B., Đurić M., Gardić V., **Marjanović V.**: *Installation, Maintenance and Development of Quality Systems at the Institute of Mining and Metallurgy*, - Proceedings of

- the 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2012., pp. 759-764.
13. **Marjanović V.**, Milanović D., Magdalinović S., Bugarinović S., Čađenović B., Drabnjaković B.: *Characterization of a Sample from the Depozit Andezite Finger in the Copper Mine Majdanpek*, - Proceedings of the 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Like, Bor 2013., pp. 483-486.
 14. Ivanović A., Trumić B, Zrilić M., Marjanović S., **Marjanović V.**, Petrović J.: *Optimization of Mechanical Properties of PdNi5 Alloy*, - Proceedings of the 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Like, Bor 2013., pp. 487-490
 15. Trumić B., Ivanović A., Marjanović S., Gomidelović L., Krstić V., Dimitrijević S., **Marjanović V.**: *Pt-Pd System: Investigation of Mechanical Properties*, - Proceedings of the 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Like, Bor 2013., pp. 491-494.
 16. **Marjanović V.**: *Binding agents and reagents used in the Stabilization/solidification Processes of Waste Materials*, - Proceedings of the 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Bor 2015., pp. 427-434.
 17. Ivanović A., Trumić B., Ivanov S., Marjanović S., Dimitrijević S., **Marjanović V.**: *Effects of the Annealing Temperature and Time on the Microstructural Changes and Corresponding mechanical properties of Cold-rolled PdNi5 Wires*, - Proceedings of MME SEE 2015, Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe 2015, Beograd 2015., pp. 231-237.
 18. Ivanović A., Trumić B., Ivanov S., Marjanović S., **Marjanović V.**: Petković B., Vušović S.: *Optimization of PdNi5 Wire Production Process Through Response Method Influence of Process parameters od Production of PdNi5 Wires on Elongation*, - Proceedings of the 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Bor 2015., pp. 303-306.
 19. **Marjanović V.**, Ivanović A., Cvetković Stamenković V.: *Stabilization/solidification Processes of Waste Materials Containing the Hazourdous Substances in the Function of Enviromental Protection*, - Proceedings of the 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2015., pp. 421-426.
 20. Marković R., Božić D., **Marjanović V.**, Masuda N., Bessho M., Jugović B.: *Acid Mine Drainage Treatment Trought a Two-step Neutralization Process with Slaked Lime*, - Proceedings of the

- 48th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2016., Serbia, pp. 249-252.
21. Marković R., **Marjanović V.**, Božić D., Gardić V., Masuda N., Stanković S., Stevanović Z., Jugović B.: *Polyacrylamide Flocculants for Solid Particles Settling in Neutralization Process of Mine Water*, - Proceedings of the 48th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2016., pp. 253-256.
 22. Ivanović A., Trumić B., Marjanović S., Ivanov S., Dimitrijević S., **Marjanović V.**: *PdNi5 Alloy: The effect of homogenization annealing on the microstructure, mechanical and electrical properties*, - Proceedings of the 48th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2016., pp.128-131.
 23. Magdalinović S., Stanujkić D., Milanović D., **Marjanović V.**, Mikić M., Rajković B.: *Possibility of Common Processing the Mineralization from the Site Kriveljski Kamen and Ore Deposit Veliki Krivelj*, - Proceedings of the 50th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2018., pp. 81-86.
 24. Ivanović A., Cvetković Stamenković V., Trumić B., Marjanović S., **Marjanović V.**, Dimitrijević S.: *PdNi5 Alloy: The Effect of Thermomechanical Processing Regime on Mechanical Properties and Electrical Conductivity*, - Proceedings of the 50th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2018., pp. 181-184.
 25. Pešovski B., Krstić V., Simonović D., Dragulović S., **Marjanović V.**, *Phytoremediation as a Method for Wastewater Treatment*, - Proceedings of 50th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Bor 2018, pp. 321-324.
 26. **Marjanović V.**, Marković R., *Physical Methods for Testing the Efficiency of Stabilization/Solidification Process of Material Containing the Hazardous Substances*, - Proceedings of the 50th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2018., pp. 399-404
 27. **Marjanović V.**, Marković R., *Chemical Methods for Testing the Efficiency of Stabilization/Solidification Process of Material Containing the Hazardous Substances*, - Proceedings of the 50th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2018., pp. 383-386.
 28. **Marjanović V.**, Ivanović A., Marjanović N., *Significance of the SWOT Analysis for Monitoring the Improvements of Applications the ISO 14001:2015 Standard*, p. 205-208, 53rd International October Conference on Mining and Metallurgy, 3-5 October 2022, Bor, Serbia.

Рад у истакнутом националном часопису (M52)

1. **Marjanović V.**, Ivanović A., Petrović J., Simonović D.: *Poreklo i sadržaj olova u životnoj sredini*, - Bakar, Vol 36, No 1, 2011, str. 31-38. ISSN: 0353-0212.
2. Pešovski B., Krstić V., Urošević T., Gomiđelović L., Trumić B., **Marjanović V.**, *Toksičnost Cu^{+2} jona i uticaj različitih adsorbenasa na njihovo izdvajanje iz otpadnih voda*, - Bakar Vol 42, No 2, 2017, str. 51-66. ISSN: 0353-0212.
3. Simonović D., **Marjanović V.**, Pešovski B.: *Tehnologije za uklanjanje cijanida iz otpadnih voda, I deo*, - Bakar, Vol 42, No 2, 2017, str.67-80. ISSN: 0353-0212.
4. Simonović D., **Marjanović V.**, Pešovski B.: *Tehnologije za uklanjanje cijanida iz otpadnih voda, II deo*, - Bakar, Vol 42, No 2, 2017, str. 9-22. ISSN: 0353-0212.
5. Magdalinović S., Stanujkić D., Milanović D., **Marjanović V.**, Magdalinović N., Mikić M., Krstić S., *Mineralizacija sa lokaliteta Kriveljski kamen -Ruda ležišta Veliki Krivelj-mogućnost zajedničke prerade*, Bakar, Vol 43, No 2, 2018, str. 1-12. ISSN: 0351-0212.
6. Ivanović A., Trumić B., Đurić M., Gardić V., **Marjanović V.**: *Uvođenje, održavanje i razvoj sistema kvaliteta u Institutu za rudarstvo i metalurgiju – pozitivna iskustva*, - Tehnika, Vol 66, No 2, 2011, str. 343-348. ISSN: 0040-2176.
7. Krstić V., **Marjanović V.**, Pešovski B., Simonović D., *Nanoadsorbensi na bazi metala/metal oksida u funkciji prečišćavanja otpadnih voda od zagađivača*, Bakar 46(2021) 1, str. 13-24, ISSN 0351-0212.

Рад у националном часопису (M53)

1. Ivanović A., **Marjanović V.**, Rajković B., Cvetkovic Stamenković V.: *Elektronski otpad, Inovacije i razvoj*, - Inovacije i razvoj, No 1, 2010, str. 25 – 30. ISSN 0353-2631.
2. **Marjanović V.**, Ivanović A., Petrović J., Dimitrijević S.: *Formulisanje konceptualnog modela eko-industrijskog parka*, - Inovacije i razvoj, No 2, 2012, str. 105-112. ISSN 0353-2631.
3. **Marjanović V.**, Marković R.: *Mogućnost primene procesa stabilizacije/solidifikacije otpadnim materijalima bogatim arsenom generisanih u topionicama bakra*, - Bakar, Vol 45, No 2, 2020, str. 29-40. ISSN 0351-0212.
4. **Marjanović V.**, R. Marković, *Mogućnost primene procesa stabilizacije/solidifikacije otpadnim materijalima bogatim arsenom generisanih u topionicama bakra*, Bakar 45(2020) 2, str. 29-40, ISSN 0351-0212.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Име и презиме аутора Весна Марјановић

Број индекса 4034/2022

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„ПРИМЕНА ПОЛИМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТА МОДИФИКОВАНИХ ГЕТИТОМ И МАГНЕТИТОМ ЗА УКЛАЊАЊЕ СЕЛЕНАТА ИЗ ВОДЕ“

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

У Београду, 19.06.2023. године.

Потпис аутора

В. Марјановић

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА

Име и презиме аутора **Весна Марјановић**

Број индекса 4034/2022

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада „примена полимерних нанокмпозита модификованих гетитом и магнетитом за уклањање селената из воде“

Ментор др Маја Ђолић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Марија Шљивић-Ивановић научни саветник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију

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

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

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

У Београду, 19.06.2023. године.

Потпис аутора

В. Марјановић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

„Примена полимерних нанокompозита модификованих гетитом и магнетитом за уклањање селената из воде“

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

У Београду, 19.06.2023

Потпис аутора

B. Marković

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

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

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

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

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

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

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају од 30. јуна 2023. године из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Примена полимерних нанокompозита модификованих гетитом и магнетитом за уклањање селената из воде**”, кандидата Весне Марјановић, констатујем да утврђено подударане текста износи 9%.

У складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду, 7. јул 2023. године

Ментори:

Др Маја Ђолић

доцент Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултета

Др Марија Шљивић Ивановић

научни саветник Института за нуклеарне науке
"ВИНЧА", Универзитет у Београду, Институт од
националног значаја за Републику Србију