

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ana L. Popović

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA  
MODIFIKOVANIH MIKROSFERA NA BAZI  
LIGNINA ZA UKLANJANJE JONA TEŠKIH  
METALA, OKSIANJONA I DIKLOFENAKA IZ  
VODE**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ana L. Popović

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND  
UTILIZATION OF MODIFIED LIGNIN  
BASED MICROSPHERES FOR HEAVY-  
METAL IONS, OXYANIONS AND  
DICLOFENAC REMOVAL FROM WATER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

---

Komentor: Dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Komentor: Dr Jelena Rusmirović, naučni saradnik  
Vojnotehnički institut

---

Član komisije: Dr Zlate Veličković, vanredni profesor  
Univerziteta odbrane u Beogradu, Vojna akademija

---

Član komisije: Dr Vladimir Pavićević, docent  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA MODIFIKOVANIH  
MIKROSFERA NA BAZI LIGNINA ZA UKLANJANJE JONA TEŠKIH  
METALA, OKSIANJONA I DIKLOFENAKA IZ VODE**

**REZIME**

Cilj ove disertacije je optimizacija postupka sinteze novog poroznog adsorpcionog materijala iz prirodnog polimera, lignina, i ispitivanje mogućnosti primene modifikovanih mikrosfera na bazi kraft lignina za efikasno uklanjanje jona teških metala, oksianjona i diklofenaka (DCF) iz vodenih rastvora adsorpcijom. Modifikovane lignin mikrosfere (LMS) sintetisane su postupkom inverzne suspenzione kopolimerizacije sa razgranatim poli(etilen-iminom) uz korišćenje epihlor-hidrina za umrežavanje. U cilju optimizacije oblika i veličine LMS-avariran je maseni procenat natrijum-alginata (1, 5, i 10mas. %) i dobijeni su adsorpcioni materijali delimično sfernog do sfernog oblika prečnika: 80  $\mu\text{m}$  A-LMS\_1, 800  $\mu\text{m}$  A-LMS\_5 i 700  $\mu\text{m}$  A-LMS\_10. U drugoj fazi izvršena je dodatna funkcionalizacija LMS-a hemijskim vezivanjem aminomodifikovanih nanočestica oksida gvožđa (magnetit) i mangan(IV)-oksida, u cilju daljeg unapređenja kapaciteta za uklanjanje oksianjona. Optimizacija procesa sinteze vršena je primenom Box-Behnken dizajna RSM metode, a provera modela statističkom analizom varijansi ANOVA. LMS mikrosfere okarakterisane su određivanjem tačke nultog naelektrisanja, broja amino-grupa, FT-IR spektrometrijom, rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom, rendgenskom difrakcionom analizom,metodom adsorpciono/desorpcione izoterme adsorpcije gasa, skenirajućom elektronskom mikroskopijom,termogravimetrijomi transmissionom elektronskom mikroskopijom. Potvrđeni su visoki adsorpcioni kapaciteti za uklanjanje DCF-a,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{As(V)}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ , u šaržnom sistemu (151,13, 74,84, 53,49, 51,53, i 49,40  $\text{mg g}^{-1}$  redom, prema Lengmiru), i u koloni. Kinetika adsorpcije opisana je modelom pseudo-drugog reda, a primena Veber-Morisovog i Bojdovog modela ukazala je da unutarčestična difuzija određuje ukupnu brzinu adsorpcije, uz visoke konstante brzine. Rezultati ukazuju na odlične adsorpcione mogućnosti LMS materijala.

**Ključne reči:** lignin mikrosfere, kopolimerizacija, joni teških metala, oksianjoni, diklofenak, adsorpcija, otpadna voda

**Naučna oblast:** Tehničko-tehnološke nauke

**Uža naučna oblast:** Inženjerstvo zaštite životne sredine

**UDK:**

# **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF MODIFIED LIGNIN BASED MICROSPHERES FOR HEAVY-METAL IONS, OXYANIONS AND DICLOFENAC REMOVAL FROM WATER**

## **ABSTRACT**

The aim of this dissertation is to optimize the synthesis of a novel porous adsorbent material from a natural polymer, lignin, and investigate the utilization of the modified lignin based microspheres in the efficient removal of heavy-metal ions and diclofenac (DCF) from water through adsorption. Highly effective functionalized lignin-based adsorbents in the microsphere geometry (**LMS**) were synthesized *via* inverse suspension copolymerization of kraft lignin with poly(ethylene imine) grafting-agent and epoxy chloropropane cross-linker. Optimization of LMS synthesis was performed varying the quantity of sodium alginate emulsifier (1, 5 and 10 wt.%), and the sphere/semi-sphere shaped adsorption materials were obtained: 80  $\mu\text{m}$  **A-LMS\_1**, 800  $\mu\text{m}$  **A-LMS\_5** and 700  $\mu\text{m}$  **A-LMS\_10**. In the second phase, additional functionalization of the LMS was performed by adding amino-modified iron oxide nanoparticles (magnetite) and manganese oxide, in order to further enhance the oxianion removal capacity. Process optimization was done via Box-Behnken design of the RSM method and ANOVA statistical analysis. The synthesized LMS microspheres were characterized utilizing the point of zero charge, amino-group determination, FT-IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, gas adsorption/desorption isotherms, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy. High adsorption capacity for DCF,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{As(V)}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  removal was confirmed in the batch (151.13, 74.84, 53.49, 51.53, 49.40  $\text{mg g}^{-1}$ , respectively, Langmuir model), and the column study. The fitting of the kinetic data follows the pseudo-second order kinetic model. Weber-Morris and Boyd models indicate the intraparticle diffusion as a rate limiting step, with high adsorption rate constants. The results indicate the excellent potential of **LMS** biosorbent.

**Keywords:** lignin microspheres, copolymerization, heavy metal ions, oxianions, diclofenac, adsorption, wastewater

**Scientific field:** Applied Science

**Scientific discipline:** Environmental Engineering

## Zahvalnica

*Posebnu zahvalnost za izradu ove doktorske disertacije dugujem mentorima, dr Aleksandru Marinkoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta (TMF) i dr Jeleni Rusmirović, naučnom saradniku Vojnotehničkog instituta, na idejama, celokupnom vođenju i pomoći u svim segmentima rada.*

*Svi eksperimenti u okviru ove disertacije su izvođeni u laboratorijama Katedre za organsku hemiju TMF-a.*

*Moje veliko poštovanje i zahvalnost zaslužuju profesori TMF-a, dr Dragan Povrenović i dr Vladimir Pavićević, sa moje matične katedre Inženjerstva zaštite životne sredine, na saradnji, stručnoj pomoći i savetima tokom celokupnih doktorskih studija. Takođe, veliko zadovoljstvo bilo je saradivati sa dr Zlate Veličkovićem, vanrednim profesorom Vojne akademije u Beogradu.*

*Profesorki TMF-a, dr Aleksandri Perić Grujić i njenom timu dugujem zahvalnost za vršenje mnogobrojnih analiza na ICP-MS instrumentu, kao i dr Maji Đolić za svu podršku i dopunske analize na Institutu za nuklearne nauke Vinča. Dr Željko Radovanović, naučni saradnik u Inovacionom centru TMF-a, omogućio je detaljan uvid u strukturu novih materijala i čije strpljenje je za divljenje.*

*Na posletku, najveću zahvalnost za postignute rezultate dugujem razumevanju, a pre svega ljubavi supruga Srđana i naše dece Đorđa i Jelisavete. Zahvaljujem se celoj mojoj porodici na bezrezervnoj podršci koju su mi pružali tokom celokupnog školovanja, bez čega ceo trud ne bi imao smisla.*

## SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

A-LMS – amino-modifikovane mikrosfere na bazi lignina  
A-LMS\_1 – A-LMS sa 1,0 mas. % rastvora natrijum-alginata  
A-LMS\_5 – A-LMS sa 5,0 mas. % rastvora natrijum-alginata  
A-LMS\_10 – A-LMS sa 10,0 mas. % rastvora natrijum-alginata  
A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – A-LMS funkcionalizovane amino-modifikovanim nanočesticama magnetita  
A-LMS\_MnO<sub>2</sub> – A-LMS funkcionalizovane amino-modifikovanim nanočesticama mangan(IV)-oksida  
ANOVA – statistička analiza varijansi  
APTES – 3-aminopropil-trietoksisilan  
 $\alpha$  – početna brzina adsorpcije prema Elovič modelu  
BET – Adsorpciono-desorpciona metoda (eng. *Brunauer-Emmett-Teller*)  
BJH – Baret-Džojner-Halenda metoda analize desorpcione izoterme (eng. *Barrett-Joyner-Halenda*)  
 $\beta$  – konstanta desorpcije prema Elovič modelu  
 $C_i$  – Početna masena koncentracija adsorbata (mg L<sup>-1</sup>)  
 $C_e$  – Masena ravnotežna koncentracija adsorbata (mg L<sup>-1</sup>)  
 $d_{kolona}$  – prečnik kolone  
 $d_p$  – prečnik čestice  
DCF – diklofenak  
 $D_s$  – međučestični difuzioni koeficijent  
 $D_{sr}$  – srednji prečnik pora  
 $D_{max}$  – maksimalni prečnik pora  
D-V – Dunvald-Vagnerov model adsorpcije  
 $E_a$  – Energija aktivacije  
 $\epsilon_p$  – Poroznost adsorbenta  
EBCT - vreme kontakta pri prolasku kroz ispunu u koloni (eng. *empty bed contact time*)  
EPC – epihlor-hidrin  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – magnetit  
FT-IR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*)  
HCl – hlorovodonična kiselina  
HSDM – Difuzioni model na homogenoj čvrstoj podlozi (eng. *Homogenous Surface Diffusion Model*)  
IARC – Internacionalna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*)  
ICP-MS – Indukovano spregnuta plazma u kombinaciji sa masenom spektrometrijom  
IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)  
 $k_2$  – Konstanta brzine adsorpcije određena putem PSO modela  
 $k_p$  – Veber-Morisova konstanta unutarčestične difuzije  
 $K$  – Koeficijent/konstanta brzine adsorpcije prema Lengmirovom modelu  
 $K_{ad}$  – Adsorpciona konstanta određene putem Dubinin-Raduškevič modela  
KL – Kraft lignin

LMS – Lignin mikrosfere  
–NH<sub>2</sub> – Amino grupa  
NaOH – Natrijum-hidroksid  
NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Amino-modifikovane nanočestice magnetita  
NP-OA-MnO<sub>2</sub> – Amino-modifikovane nanočestice mangan(IV)-oksida  
–OH – hidroksilna grupa  
PEI – Poli(etilen-imin)  
pH<sub>PZC</sub> – pH vrednost tačke nultog naelektrisanja  
PSO – Model pseudo-drugog reda (eng. *Pseudo Second Order*)  
PSDM – Model površinske difuzije kroz pore (eng. *Pore Surface Diffusion Model*)  
 $Q$  – brzina protoka vode kroz kolonu  
 $q_e$  – Adsorpcioni kapacitet (mg g<sup>-1</sup>)  
 $q_m$  – Maksimalna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta (mg g<sup>-1</sup>)  
RSM – Statistička metoda odziva površina (eng. *Response Surface Methodology*)  
 $P$ -vrednost – Verovatnoća (eng. *Probability*)  
RSD – Relativna standardna devijacija  
 $R^2$  – koeficijenta korelacije  
 $S_{BET}$  – Specifična adsorpciona površina (određena prema BET metodi)  
SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom elektrona  
TEM – Transmisiona elektronska spektroskopija (eng. *Transmission electron microscopy*)  
TGA – Termogravimetrijska analiza (eng. *Thermogravimetric analysis*)  
US EPA – Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih američkih država (eng. *US Environmental Protection Agency*)  
 $V_{pora}$  – zapremina pora  
V-M – Veber-Morisov adsorpcioni model  
WHO – Svetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organization*)  
XPS – Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X-ray photoelectron spectroscopy*)  
XRD – Rendgenska difrakcija X zracima (eng. *X-ray diffraction*)  
 $1/n$  – Frojndlihov bezdimenzioni parametar  
 $\rho_{BED}$  – gustina pakovanog sloja u koloni



## SPISAK SLIKA

Slika 1. Gradivne fenilpropanske jedinice lignina [24].....	3
Slika 2. Adlerov model strukture lignina [14,26].....	4
Slika 3. Kraft lignin, KL.....	5
Slika 4. Mikrografski prikaz kompozitnih adsorbenata na bazi lignina: (a) hitin/lignin [48], (b) hitosan/lignin [50], (c) ksanat/bentonit [45] i (d) lignin hidrogel [59].....	7
Slika 5. Ilustracija mehanizma adsorpcije Cd <sup>2+</sup> jona na poroznom adsorbentu [64] .....	8
Slika 6. Šematski prikaz funkcionalizacije kraft lignina vinilnim grupama metakriloil-hlorida [6] .....	9
Slika 7. Kopolimerizacija vinil funkcionalizovanog kraft lignina [6].....	10
Slika 8. Magnetna separacija amino-funkcionalizovanih magnetnih nanočestica iz suspenzije [7].....	11
Slika 9. Mikrografija sintetisanih mikrosfera na bazi lignina različitog sadržaja (%) čvrste materije (a) 0,041, (b) 0,059, (c) 0,079 i (%) dispergovane faze d) 0,024, (e) 0,048, (f) 0,072 [57].....	12
Slika 10. Ilustracija prisustva teških metala u vodi [106].....	17
Slika 11. Strukturna formula diklofenaka.....	21
Slika 12. Šematski prikaz procesa adsorpcije [116].....	23
Slika 13. Mikrografski prikaz sintetisanog LMS adsorbenta sfernog oblika, izrazito porozne strukture .....	24
Slika 14. Šematski prikaz procesa difuzije i adsorpcije na poroznom adsorbentu [80].	25
Slika 15. Prikaz prisutnih jonskih vrsta: a) Cd <sup>2+</sup> , b) Ni <sup>2+</sup> , c) H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> i d) HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> korišćenjem MINTEQA. 3.0 softvera (C = 10 mg L <sup>-1</sup> , T = 308 K).....	27
Slika 16. Prikaz aparature za sintezu sa fotografijom sintetisanih a) <b>A-LMS_1</b> , b) <b>A-LMS_5</b> i c) <b>A-LMS_10</b> adsorbenata .....	49
Slika 17. Prikaz Boks-Brenken dizajna sa tri faktora.....	51
Slika 18. Fotografija sintetisanih a) nanočestica amino-modifikovanog magnetita i b) magnetnih <b>A-LMS_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> mikrosfera .....	52
Slika 19. Fotografija sintetisanih a) <b>A-LMS</b> , b) <b>A-LMS_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> i c) <b>A-LMS_MnO<sub>2</sub></b> adsorbenata .....	53
Slika 20. Okarakterisani A-LMS adsorbenti: a) <b>A-LMS_1</b> , b) <b>A-LMS_5</b> , c) <b>A-LMS_10</b> d) <b>A-LMS_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> i e) <b>A-LMS_MnO<sub>2</sub></b> .....	54
Slika 21. Mikrografski prikaz preseka <b>A-LMS_5</b> adsorbenta .....	56
Slika 22. Mogući mehanizmi sinteze <b>A_LMS</b> mikrosfera.....	59
Slika 23. 3D (a) i 2D (b) grafik zavisnosti sadržaja amino-grupa u odnosu na sadržaj lignina i koncentraciju natrijum-alginata.....	60
Slika 24. N <sub>2</sub> adsorpciona/desorpciona izoterma za a) <b>A-LMS_5</b> i b) <b>A-LMS_10</b> .....	63
Slika 25. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za <b>A-LMS_5</b> .....	63
Slika 26. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za <b>A-LMS_10</b> .....	64
Slika 27. Određivanje vrednosti pH <sub>pzc</sub> <b>A-LMS_5</b> adsorbenta.....	65
Slika 28. SEM mikrografije <b>A-LMS_1</b> (a, b, c), <b>A-LMS_5</b> (d, e, f) i <b>A-LMS_10</b> (g, h, i) adsorbenata.....	67
Slika 29. FT-IR i XPS spektri lignina, <b>A-LMS_1</b> , <b>A-LMS_5</b> i <b>A-LMS_10</b> : a) FT-IR, b) Survey, c) C1 s, d) O 1s, e) Cl 2p, f) N 1s (oznaka Δ označava razliku: BE(2p <sub>1/2</sub> )-BE(2p <sub>3/2</sub> )).....	68

Slika 30. TGA i DTG krive <b>A-LMS_5</b> mikrosfera.....	72
Slika 31. Prikaz mehanizma adsorpcije (a) $\text{Ni}^{2+}$ i $\text{Cd}^{2+}$ jona i (b) $\text{Cr(VI)}$ i $\text{As(V)}$ oksianjona na <b>A-LMS</b> .....	73
Slika 32. FT-IR spektri pre i nakon adsorpcije jona $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{As(V)}$ i $\text{Cr(VI)}$ na <b>A-LMS_5</b> adsorbentu.....	74
Slika 33. Prikaz mehanizma adsorpcije DCF-a u anjonskoj formi pri pH 5,5 i protonizovane .....	75
Slika 34. FT-IR spektri pre i nakon adsorpcije DCF-a na <b>A-LMS_5</b> adsorbentu.....	76
Slika 35. Grafički prikaz Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ i $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ jona na 298, 308 i 318 K pomoću <b>A-LMS_5</b> adsorbenta.....	79
Slika 36. Grafički prikaz linearne Lengmirove (a) i Frojndlihove (b) adsorpcione izoterme za adsorpciju DCF-a na 298, 308 i 318 K pomoću <b>A-LMS_5</b> adsorbenta .....	80
Slika 37. Model pseudo-drugog reda za adsorpciju $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ i $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ jona na 298 K na <b>A-LMS_5</b> adsorbentu .....	88
Slika 38. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ i $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ jona sa <b>A-LMS_5</b> ( $C_i = 1 \text{ g L}^{-1}$ , $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ , $T = 308 \text{ K}$ ).....	94
Slika 39. Sinteza NP-OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanočestica (a) i mogući mehanizmi nastanka <b>A_LMS_Fe3O4</b> adsorbenta (b).....	95
Slika 40. TEM mikrografski prikaz nanočestica <b>NP-OA-Fe3O4</b> (a, b), i <b>NP-OA-MnO2</b> (c, d).....	97
Slika 41. $\text{N}_2$ adsorpciono/desorpciona izoterma za a) <b>A-LMS_Fe3O4</b> i b) <b>A-LMS_MnO2</b> .....	99
Slika 42. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za <b>A-LMS_Fe3O4</b> .....	99
Slika 43. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za <b>A-LMS_MnO2</b> .....	100
Slika 44. Određivanje $\text{pH}_{\text{pzc}}$ vrednosti za <b>A-LMS_Fe3O4</b> i <b>A-LMS_MnO2</b> adsorbente .....	100
Slika 45. XRD spektri kraft lignina (KL), <b>A-LMS_Fe3O4</b> i <b>A-LMS_MnO2</b> adsorbenata .....	101
Slika 46. SEM mikrografski prikazi uzoraka <b>A-LMS_Fe3O4</b> (a, b) i <b>A-LMS_MnO2</b> (c, d).....	102
Slika 47. FT-IR spektri kraft lignina i sintetizovanih <b>A-LMS_Fe3O4</b> i <b>A-LMS_MnO2</b> .....	103
Slika 48. Probojne krive adsorpcije teških metala na <b>A-LMS</b> adsorbentu ( $C_i = 1,00 \text{ mg dm}^{-3}$ , $Q = 1 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ , $EBC T = 5 \text{ min}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 6,5$ i $6,0$ za katjone i oksianjone).....	110
Slika 49. Ispitivanje efekta brzine protoka na tačku proboja u koloni (simboli: eksperimentalni podaci; linije: Bohart-Adams model).....	111
Slika 50. PSDM model realnog sistema adsorpcije sa <b>A-LMS</b> ispunom za prečišćavanje vode sa a) $\text{Cd}^{2+}$ , b) $\text{Ni}^{2+}$ , c) $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , i d) $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ jonima ( $C_i = 1,00 \text{ mg L}^{-1}$ , $Q = 1, 3$ i $5 \text{ mL min}^{-1}$ ; $EBC T = 5, 1,66$ i $1 \text{ min}$ , $T = 298 \text{ K}$ , $\text{pH} = 6,5$ i $6,0$ za katjone i oksianjone, redom) .....	113

## SPISAK TABELA

Tabela 1. Zdravstveni efekti pojedinih teških metala u vodi za piće [2].....	18
Tabela 2. Maksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih zagađujućih materija u vodi za piće.....	18
Tabela 3. Klasifikacija pora u adsorbentu, prema IUPAC-u.....	25
Tabela 4. Prikaz maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ( $q_{\max}$ ) adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala i DCF-a ( $\text{mg g}^{-1}$ ).....	31
Tabela 5. Prikaz značajnijih modela adsorpcionih izoterma.....	35
Tabela 6. Prikaz značajnijih kinetičkih modela adsorpcije.....	37
Tabela 7. Prikaz značajnijih difuzionih modela adsorpcije.....	40
Tabela 8. Eksperimentalni plan optimizacije za tri promenljive (početna koncentracija emulgatora, masa lignina i vreme reakcije) prema Boks-Benkenu.....	50
Tabela 9. Procesni parametri i vrednosti na tri nivoa.....	51
Tabela 10. Analiza varijanse (ANOVA) za površinski kvadratni model odgovora [Parcijalna suma kvadrata - Tip III].....	61
Tabela 11. Provera korišćenog modela.....	61
Tabela 12. Sadržaj funkcionalnih amino grupa LMS adsorbenata, u zavisnosti od sadržaja natrijum-alginata.....	62
Tabela 13. Teksturalna svojstva <b>A-LMS_1</b> , <b>A-LMS_5</b> i <b>A-LMS_10</b> adsorbenata.....	62
Tabela 14. Poređenje procentnog udela pojedinih elemenata u uzorcima čistog lignina, <b>A-LMS_1</b> , <b>A-LMS_5</b> i <b>A-LMS_10</b> (bazirano na Survey spektrima).....	70
Tabela 15. Vrednosti položaja (eV) i površina (%) pojedinih elemenata XPS pikova, nakon fitovanja XPS spektra visoke rezolucije u različitim regionima (eV).....	71
Tabela 16. Parametri Lengmir, Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič adsorpcionih izoterma za uklanjanje $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr(VI)}$ i $\text{As(V)}$ pri 298, 308 i 318 K na <b>A-LMS_5</b> .....	77
Tabela 17. Parametri Lengmir, Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič adsorpcionih izoterma za uklanjanje DCF-a pri 298, 308 i 318 K na <b>A-LMS_5</b> .....	80
Tabela 18. Analiza odstupanja modela adsorpcionih izoterma za jone $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ i $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ na <b>A-LMS_5</b> .....	82
Tabela 19. Termodinamički parametri za uklanjanje jona $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ i $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ pri 298, 308 i 318 K na <b>A-LMS_5</b> adsorbentu.....	84
Tabela 20. Termodinamički parametri za uklanjanje DCF-a pri 298, 308 i 318 K na <b>A-LMS_5</b> .....	85
Tabela 21. Fitovani kinetički parametri adsorpcije ispitivanih jona pri T od 298, 308 i 318 K na <b>A-LMS_5</b> [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 6,5$ ; $C_{i[\text{As(V)}, \text{Cr(VI)}]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 6,0$ , $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ ].....	86
Tabela 22. Kinetički parametri pseudo-prvog, pseudo-drugog i drugog reda adsorpcije ispitivanih jona [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 6,5$ ; $C_{i[\text{As(V)}, \text{Cr(VI)}]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 6,0$ , $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ ].....	87
Tabela 23. Veber-Moris model adsorpcije ispitivanih jona na <b>A-LMS_5</b> [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 6,5$ ; $C_{i[\text{As(V)}, \text{Cr(VI)}]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 6,0$ , $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ ].....	89
Tabela 24. Fitovani kinetički parametri adsorpcije DCF-a pri T od 298, 308 i 318 K na <b>A-LMS_5</b> [ $C_{i[\text{DCF}]} = 27 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH} = 5,5$ , $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ ].....	91
Tabela 25. Veber-Morisov model adsorpcije DCF-a na <b>A-LMS_5</b> adsorbentu.....	92
Tabela 26. Sadržaj funkcionalnih amino grupa sintetisanih nanočestica.....	97

Tabela 27. Sadržaj funkcionalnih amino grupa A-LMS adsorbenata sa amino-modifikovanim nanočesticama magnetita i mangan(IV)-oksida.....	98
Tabela 28. Teksturalna svojstva <b>A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub></b> i <b>A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub></b> .....	98
Tabela 29. Parametri adsorpcionih izoterma uklanjanja As(V) i Cr(VI) oksianjona na <b>LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub></b> i <b>A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub></b> dobijeni na 298, 308 i 318 K [ $C_{i [As(V), Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0, $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ ] .....	104
Tabela 30. Termodinamički parametri za uklanjanje $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ i $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ oksianjona na <b>A-LMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> i <b>A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub></b> na 298, 308 i 318 K.....	106
Tabela 31. Fitovani kinetički parametri adsorpcije As(V) i Cr(VI) oksianjona na <b>A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub></b> adsorbentu [ $C_{i [As(V), Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0, $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ] ....	107
Tabela 32. Fitovani kinetički parametri adsorpcije As(V) i Cr(VI) oksianjona na <b>A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub></b> adsorbentu [ $C_{i [As(V), Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0, $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ]....	108
Tabela 33. Veber-Morisov model adsorpcije $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ i $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ na <b>A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub></b> adsorbentu [ $C_{i [As(V) \text{ i Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0, $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ] 109	
Tabela 34. Veber-Morisov model adsorpcije $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ i $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ na <b>A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub></b> adsorbentu [ $C_{i [As(V) \text{ i Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0, $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ] .....	109
Tabela 35. Rezultati modelovanja adsorpcije u koloni za uklanjanje jona teških metala i DCF-a na <b>A-LMS</b> adsorbentu ( $C_{i [Cd^{2+}, Ni^{2+}]} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,5; $C_{i [As(V), Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6; $C_{i (DCF)} = 27 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,5; $EBCT = 5,0 \text{ min}$ , $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$ ).....	112

## SADRŽAJ

<b>SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA .....</b>	<b>vii</b>
<b>SPISAK SLIKA .....</b>	<b>ix</b>
<b>SPISAK TABELA .....</b>	<b>xi</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO .....</b>	<b>3</b>
2.1. Lignin–poreklo, fizičko-hemijska svojstva i struktura.....	3
2.2. Upotreba lignina.....	5
2.3. Postupci izolacije lignina .....	5
2.3.1. Kraft lignin .....	5
2.3.2. Lignin sulfonati .....	6
2.3.3. Organosolv lignin.....	6
2.3.4. Soda lignin.....	6
2.4. Primena lignina u tretmanu otpadne vode .....	7
2.4.1. Funkcionalizacija lignina .....	9
2.4.2. Sinteza mikrosfera na bazi lignina .....	12
2.5. Metode karakterizacije.....	14
2.5.1. Određivanje sadržaja amino grupa .....	14
2.5.2. Određivanje specifične površine BET/BJH metodom .....	14
2.5.3. Tačka nultog naelektrisanja, $pH_{pzc}$ .....	14
2.5.4. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zracima, XPS.....	14
2.5.5. Rendgenska difrakcija X-zraka na prahu, XRD .....	15
2.5.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija, SEM .....	15
2.5.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom, FT–IR.....	15
2.5.8. Termogravimetrijska analiza, TGA.....	16
2.5.9. Transmisiona elektronska mikroskopija, TEM .....	16
2.6. Poreklo i toksičnost teških metala u vodi .....	17
2.7. Poreklo i toksičnost farmaceutika u otpadnoj vodi.....	21
2.8. Adsorpcija .....	23
2.9. Uklanjanje jona teških metala i oksianjona adsorpcijom.....	26
2.9.1. Uklanjanje jona kadmijuma .....	26
2.9.2. Uklanjanje jona nikla .....	27
2.9.3. Uklanjanje arsenata .....	28

2.9.4. Uklanjanje hromata .....	28
2.10. Uklanjanje diklofenaka adsorpcijom .....	30
2.11. Modelovanje procesa adsorpcije .....	34
2.11.1. Adsorpcione izoterme .....	34
2.11.2. Kinetika procesa adsorpcije .....	37
2.11.3. Kinetika difuzionih adsorpcionih procesa.....	39
2.11.4. Određivanje energije aktivacije i adsorpcione energije .....	41
2.11.5. Termodinamika adsorpcije.....	42
2.11.6. Modelovanje procesa adsorpcije u koloni.....	43
2.12. Optimizacija procesa.....	46
2.12.1. Metoda odzivne površine .....	46
2.12.2. Statistička analiza i funkcija greške .....	46
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>48</b>
3.1. Materijali i reagensi .....	48
3.2. Sinteza i modifikacija lignin mikrosfera – dobijanje A-LMS_1, A-LMS_5 i A-LMS_10 adsorbenata .....	49
3.3. Optimizacija sinteze.....	50
3.3.1 Eksperimentalni dizajn.....	50
3.4. Sinteza amino-modifikovanih nanočestica magnetita, NP-OA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	52
3.5. Sinteza amino-modifikovanih nanočestica mangan(IV)-oksida, NP-OA-MnO <sub>2</sub> . .....	52
3.6. Modifikacija lignin mikrosfera sa nanočesticama magnetita i mangan(IV)oksida – dobijanje A-LMS_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> i A-LMS_MnO <sub>2</sub> adsorbenata .....	53
3.7. Karakterizacija sintetisanih adsorbenata.....	54
3.8. Određivanje poroznosti.....	55
3.9. Adsorpcioni i kinetički eksperimenti uklanjanja jona teških metala, oksianjona i diklofenaka.....	57
3.10. Uticaj pH vrednosti .....	57
3.11. Desorpcija LMS adsorbenata i ponovna upotreba .....	57
3.12. Adsorpcioni procesi u koloni .....	58
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>59</b>
4.1. Sinteza A-LMS mikrosfera i optimizacija procesa.....	59
4.2. Karakterizacija A-LMS_1, A-LMS_5 i A-LMS_10 adsorbenata.....	62
4.2.1. Sadržaj amino grupa.....	62
4.2.2. Teksturalna svojstva – BET/BJH analiza i poroznost.....	62
4.2.3. pH <sub>pzc</sub> adsorbenata .....	65
4.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM adsorbenata.....	66

4.2.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom– FT-IR adsorbenata.....	68
4.2.6. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zracima - XPS adsorbenata .....	70
4.2.7. Termogravimetrijska analiza.....	72
4.3. Adsorpcioni mehanizmi uklanjanja jona teških metala, oksianjona i diklofenaka na A-LMS adsorbentu.....	73
4.4. Adsorpcione izoterme za uklanjanje jona teških metala i oksianjona na A-LMS_5 adsorbentu.....	77
4.5. Adsorpcione izoterme za uklanjanje diklofenaka na A-LMS_5 adsorbentu .....	80
4.6. Statistička analiza.....	81
4.7. Termodinamika adsorpcije za jone teških metala, oksianjona i diklofenaka na A-LMS_5 adsorbentu.....	84
4.8. Kinetika adsorpcije jona teških metala i oksianjona na A-LMS_5 adsorbentu ...	86
4.9. Kinetika adsorpcije diklofenaka na A-LMS_5 adsorbentu.....	90
4.10. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju.....	93
4.11. Desorpcija i ponovna upotreba adsorbenata .....	94
4.12. Sinteza nanočestica magnetita i nastanka A-LMS_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> adsorbenta .....	95
4.13. Karakterizacija nanočestica magnetita (NP-OA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) i nanočestica mangandioksida (NP-OA-MnO <sub>2</sub> ) .....	97
4.13.1. Sadržaj amino grupa.....	97
4.13.2. TEM analiza .....	97
4.14. Karakterizacija A-LMS_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> i A-LMS_MnO <sub>2</sub> adsorbenata .....	98
4.14.1. Sadržaj amino grupa.....	98
4.14.2. Teksturalna svojstva – BET/BJH adsorbenata i poroznost.....	98
4.14.3. pH <sub>pzc</sub> adsorbenata .....	100
4.14.4. Rendgenska difrakciona analiza – XRD adsorbenata .....	101
4.14.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM adsorbenata.....	102
4.14.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FT-IR adsorbenata.....	102
4.15. Adsorpcione izoterme uklanjanja oksianjona na A-LMS_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> i A-LMS_MnO <sub>2</sub> adsorbentima .....	104
4.16. Termodinamika adsorpcije oksianjona na A-LMS_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> i A-LMS_MnO <sub>2</sub> adsorbentima .....	106
4.17. Kinetika adsorpcije sa A-LMS_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> i A-LMS_MnO <sub>2</sub> adsorbentima .....	107
4.18. Rezultati adsorpcije u koloni i modelovanja.....	110
4.19. Kratak uporedni pregled odgovarajućih adsorbenata i diskusija .....	114
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>116</b>

<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>119</b>
<b>Biografija.....</b>	<b>135</b>
<b>Izjava o autorstvu .....</b>	<b>137</b>
<b>Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada .....</b>	<b>138</b>
<b>Izjava o korišćenju.....</b>	<b>139</b>



# 1. UVOD

U današnje vreme svet se susreće sa sve većim izazovima na poljima ekologije i zaštite životne sredine usled neefikasnog korišćenja resursa i posledično klimatskim promenama. U isto vreme, održivi razvoj i cirkularna ekonomija predstavljaju novu viziju današnjice, a svest o važnosti upotrebe prirodnih materijala i iskorišćenja otpada kao nove sirovine, kako za ponovnu upotrebu i reciklažu, tako i za proizvodnju energije raste. Sa porastom broja stanovnika, razvojem industrije i usled neodrživog načina proizvodnje i potrošnje, nastaju sve veće količine otpadnih materija, uključujući i otpadne vode koje zbog neadekvatnog tretmana zagađuju vodne resurse. Teški metali, kao što su As, Pb, Cd, Ni, Hg, Cr, Cu, Zn i dr., svrstavaju se u najopasnije zagađujuće materije prisutne u vodi [1]. Već i pri niskim koncentracijama mogu biti toksični, nisu biorazgradivi i u organizmu se akumuliraju u pojedinim organima i tkivima, što vremenom može dovesti do različitih oboljenja [2]. Takođe, farmaceutici su sve više u upotrebi i završavaju u otpadnim vodama i vodi za piće, i predstavljaju zagađujuće materije koje je neophodno uvrstiti u redovan monitoring zbog potencijalnog rizika na zdravlje ljudi i izazivanja fiziološkog odgovora [3,4].

Poslednjih godina veliki broj radova bavi se istraživanjima o primeni prirodnih materijala poreklom iz otpadnih ili obnovljivih tokova u postupcima za uklanjanje jona teških metala i farmaceutika iz vode, gde se proces adsorpcije ističe zbog jednostavnosti, efikasnosti i ekonomičnosti [5]. Povećano je interesovanje za razvoj adsorbenata baziranih na prirodnim polimerima za uklanjanje jona teških metala [1,6–8] i farmaceutika [4,9,10] iz otpadnih voda zbog njihove velike zastupljenosti, niske cene i povoljnog uticaja na životnu sredinu [11,12]. Glavni polimeri drvene biomasesu celuloza, hemiceluloza i lignin [13,14]. Lignin se može naći i kao nus proizvod industrije celuloze i papira ili procesa obrade biomase; stoga se mogućnosti revalorizacije lignina u velikoj meri istražuju [15–18]. Ova disertacija se upravo bavi iskorišćenjem lignina za sintezu poroznih bio-adsorbenata: poli(etilen-imin), gvožđe(II,III)-oksid (magnetit) i mangan(IV)-oksid modifikovanih lignin mikrosfera (**LMS**). Savremena istraživanja takođe obuhvataju modelovanje kinetike šaržnih adsorpcionih procesa i procesa adsorpcije u koloni uz predviđanje stepena uklanjanja zagađenja u realnim uslovima [19,20]. Značaj istraživanja primenjenih u ovoj disertaciji ogleda se u tome što obezbeđuju važne informacije neophodne sa aspekta definisanja procesa, projektovanja i zaštite životne sredine.

Predmet istraživanja doktorske disertacije odnosi se na optimizaciju postupka sinteze poroznih adsorpcionih materijala iz prirodnog polimera, kraft lignina, postupkom suspenzione kopolimerizacije, zatim dopunsku modifikaciju dobijenog materijala nanočesticama oksida gvožđa (magnetit) i mangan(IV)-oksida, kao i na ispitivanje mogućnosti primene modifikovanih lignin mikrosfera za efikasno uklanjanje katjona teških metala  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , oksianjona Cr(VI), As(V), i diklofenaka iz vodenih rastvora procesom adsorpcije.

Razvoj i rezultati ovih naučnih istraživanja imaju brojne prednosti u pogledu optimizacije metode dobijanja i modifikacije **LMS**-a, primene dobijenih modifikovanih i nemodifikovanih materijala na bazi kraft ligninau adsorpcionim procesima, u šaržnom sistemu i koloni, iskorišćenja/(re)valorizacije otpadnih sirovina (otpadni lignin iz drvene industrije), kao i u pogledu smanjenja stvaranja otpada i koncentracije jona teških metala, oksianjona i diklofenaka u vodama.

Karakterizacija polaznih sirovina i dobijenih adsorbenata izvršena je primenom sledećih tehnika: tačka nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{pzc}$ ), volumetrijsko određivanje broja amino-grupa, infracrvena spektrometrija sa Furijevom transformacijom (FT-IR), rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS), rendgenska difrakciona analiza (XRD), metoda adsorpciono/desorpcione izoterme adsorpcije gasa (BET/BJH), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), termogravimetrijska analiza (TGA), i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).

Koncentracija jona teških metala i efikasnost adsorpcije jona teških metala ispitivana je varijacijom mase adsorbenta, temperature, vremena trajanja procesa i pH vrednosti rastvora, i to u laboratorijskim uslovima u šaržnom sistemu, kao i u koloni. Primenjena je metoda masene spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). Maksimalni adsorpcioni kapaciteti za uklanjanje jona teških metala proračunati su primenom različitih modela, npr. Lengmirovog (eng. *Langmuir*) modela i sličnih, dok je kinetika adsorpcije proučavana modelimadrugog, pseudo-drugog reda, Veber-Morisovim i Bojdovim modelom.

Za dopunsku analizu mehanizma adsorpcije izvršeno je modelovanje procesa uz pomoć programskog paketa Mintek (eng. *Visual Minteq*). Primenom ovog programa analiziran je uticaj pH vrednosti, koncentracija prisutnih jona i poređenje sa eksperimentalnim rezultatima adsorpcije. Upotrebom Dizajn ekspert softvera, verzija 9, USA (eng. *Design-Expert*) optimizovana je sinteza adsorbenata, a predviđanje rezultata adsorpcije primenom Box-Brehnken statističke metode odziva površina (eng. *Response Surface Methodology*, RSM). Pri modelovanju adsorpcije korišćene su metode linearne i nelinearne regresije. Statistička metoda analiza varijanse (ANOVA) korišćena je za proveru eksperimentalnih rezultata, kako bi bili određeni optimalni parametri primenjeni za sintezu adsorbenata i izvođenje adsorpcionih procesa. Mogućnosti desorpcije, regeneracije adsorbenata i ponovne upotrebe su, takođe, ispitani.

U okviru ove doktorske disertacije predstavljena je optimizovana metoda dobijanja i modifikacije **LMS** adsorbenta, dobijenog uz iskorišćenje/(re)valorizaciju otpadnih industrijskih voda (otpadnog lignina iz drvne industrije), koji se koristi u prečišćavanju otpadnih voda. Rezultati ove disertacije ukazuju na mogućnosti iskorišćenja prirodnog polimera iz otpadnih sirovina u daljoj praktičnoj primeni u cilju smanjenja koncentracije jona teških metala i farmaceutika u otpadnim vodama, dajući doprinos oblasti inženjerstva zaštite životne sredine, uz primenu principa održivog razvoja.

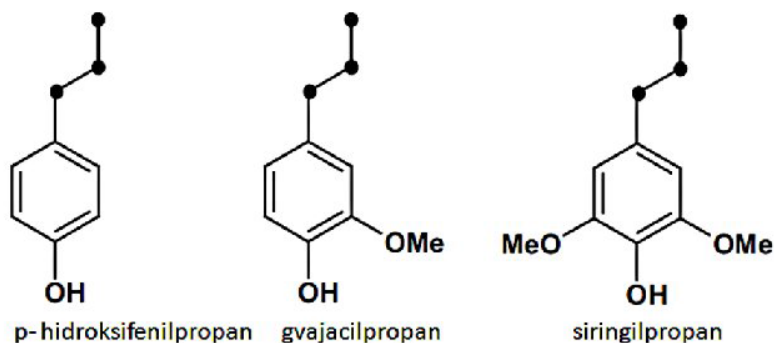
## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Lignin–poreklo, fizičko-hemijska svojstva i struktura

Glavni polimeri u drvenoj biomasi su celuloza (35-50%), hemiceluloza i celuloza (20-30%), i lignin (20-30%) [14,21]. Celuloza i hemiceluloza su povezane vodoničnim vezama, dok su lignin i celuloza povezani kovalentnim vezama. Lignin predstavlja glavni strukturni polimer u ćelijskom zidu drveta, doprinosi krutosti ćelijskih zidova čime je obezbeđen rast biljke u visinu. Kovalentna veza između lignina i polisaharida drveta obezbeđuje krutost i smanjuje permeabilnost zidova ćelija. Drugi je po zastupljenosti prirodni polimer, posle celuloze [18,22,23]. Uloga mu je da biljci omogući čvrstinu, nepropustljivost, kao i otpornost na mikroorganizme samim tim što predstavlja fizičku prepreku u napadu enzimskih sistema mikroba.

Lignin poseduje veoma razgranatu strukturu izgrađenu iz fenilpropanoidnih jedinica izvedenih iz koniferil (M1G), sinapil (M1S) i *p*-kumaril alkohola (M1H) kao monomera [14], i koja u sebi sadrži aromatične i alifatične funkcionalne grupe. Struktura lignina je kompleksna i zavisi od porekla; u principu, lignin je izgrađen od 63 - 67 % ugljenika, 6 % vodonika i 28,5 % kiseonika [15].

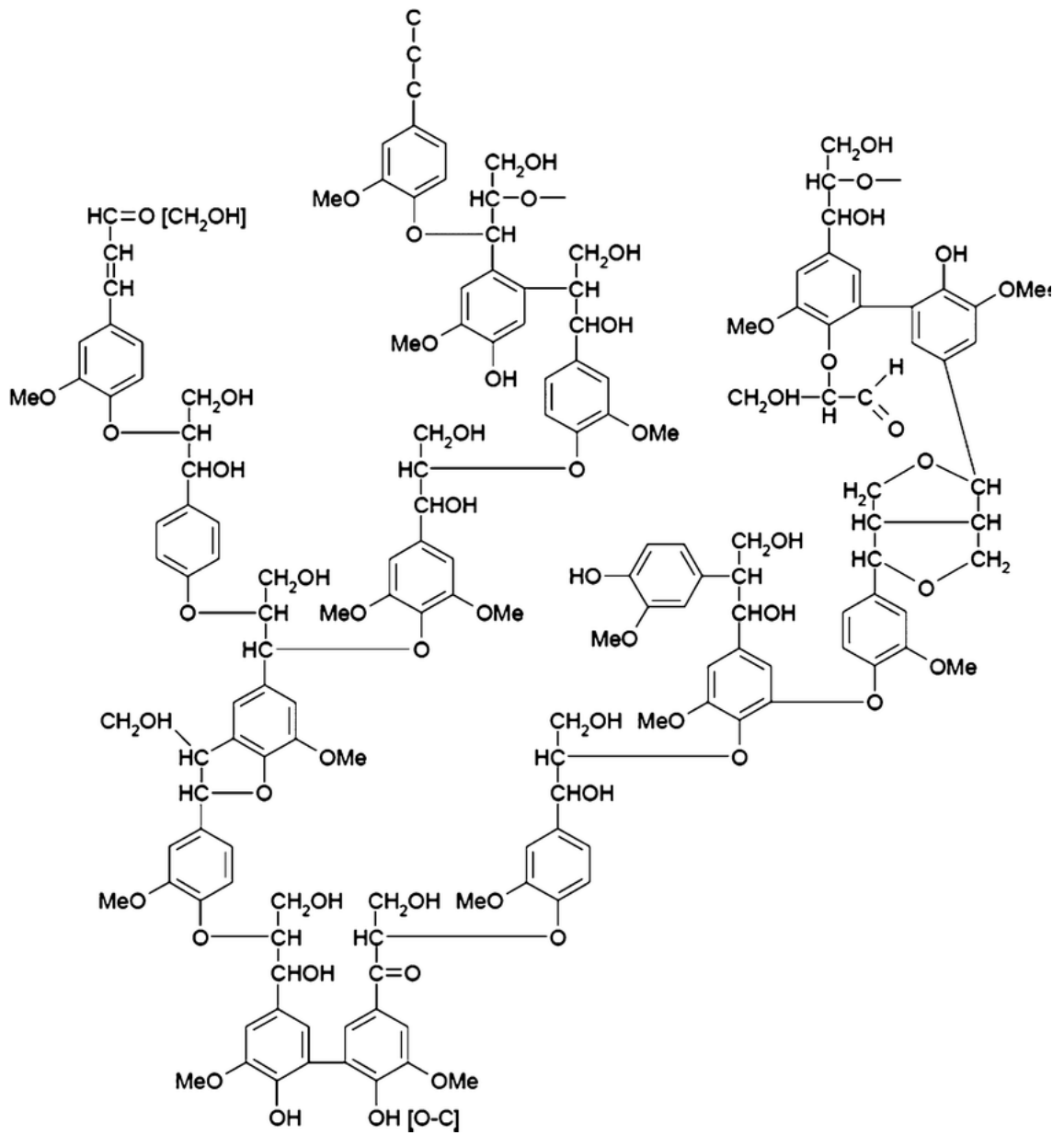
Jedna od mogućih klasifikacija lignina se može izvršiti prema zastupljenosti fenilpropanskih jedinica nastalih od monomernih prekursora: *p*-hidroksifenilpropanska, gvajacilpropanska i siringilpropanska jedinica (Slika 1) [24]. U ligninu je više od dve trećine fenilpropanskih jedinica vezano etarskim vezama, a ostale veze su tipa ugljenik-ugljenik.



Slika 1. Gradivne fenilpropanske jedinice lignina [24]

Lignin je termički stabilan, nisko toksičan, ima antioksidativno i antimikrobno dejstvo, a takođe je veoma reaktivan upravo zbog prisustva različitih funkcionalnih grupa u svojoj strukturi, i mogućnosti dodatne funkcionalizacije. Najvažnije grupe koje lignini sadrže i koje definišu njihovu reaktivnost su: 1) fenolne hidroksilne grupe, 2) atomi vodonika uz fenolne hidroksilne grupe, 3) hidroksilne grupe u bočnim lancima, 4) etarske veze u bočnim lancima, i 5) metoksi grupe [25]. Najkompletniju strukturu lignina predložio je Adler 1977. godine (Slika 2) [26].

Osim u prirodnoj biomasi, lignin se može naći i u otpadnim tokovima iz industrije celuloze i papira ili procesa predobrade biomase [25]. Iz tog razloga ne predstavlja skup resurs i dostupan je u velikim količinama [24,27], a zahvaljujući razgranatoj strukturi, ukoliko je potrebno poboljšati određene karakteristike, relativno jednostavno se vrši hemijska modifikacija lignina različitim funkcionalnim grupama [24], što lignin čini pogodnim za upotrebu u različite svrhe.



Slika 2. Adlerov model strukture lignina [14, 26]

## 2.2. Upotreba lignina

Kao posledica sve većih izazova u oblasti zaštite životne sredine usled neefikasnog korišćenja resursa i posledica klimatskih promena, svest o vrednosti upotrebe prirodnih materijala raste, kao i iskorišćenja otpada kao nove sirovine, kako za ponovnu upotrebu, reciklažu ili proizvodnju energije. Lignin se može upotrebiti direktno u čistom obliku, relativno ograničeno, kao i uz različite potencijalne modifikacije, koje nudi njegova hemijska priroda i aromatična struktura uz postojanje fenolnih i alifatičnih hidroksilnih grupa [24], a takođe se uspešno može izolovati iz otpadnih struja. Prema procenama, svetska godišnja proizvodnja lignina iznosi i do  $5 \times 10^{14}$  t, i dalje se smatra nedovoljno iskorišćenim resursom [17,28,29].

Lignin se upotrebljava, kako za dobijanje energije kao gorivo niske energetske vrednosti (čak 98% proizvedenog lignina papirne industrije), tako i u razvoju velikog broja kompozitnih hemijskih proizvoda dodatne vrednosti: aditiva, emulgatora, vezivnih i disperzionih sredstava, epoksidnih smola, dobijanja ugljeničnih vlakana i različitih nanomaterijala [14,30]. Prema procenama industrije papira i kartona, samo 2% ukupno proizvedenog lignina se upotrebljava u navedene komercijalne svrhe [1]. Upotreba lignina u polimernim aplikacijama ostaje izazov usled složene makromolekularne strukture i visokog stepena heterogenosti lignina, u zavisnosti od porekla i postupka izolacije [15,24], što je ukratko prikazano u narednom poglavlju.

## 2.3. Postupci izolacije lignina

Fizičko-hemijska svojstva i sastav lignina zavise od tipa ekstrakcije, biljnog porekla, čistoće otpadnih sirovina, kao i postupka izolacije lignina, koji utiču na formiranje različitih oblika i mogućnosti daljih hemijskih funkcionalizacija, i samim tim se struktura i osobine dobijenog lignina razlikuju [24]. Osnovni postupci izolacije lignina prikazani su u nastavku.

### 2.3.1. Kraft lignin

Tokom izrade eksperimenata u ovom naučnoistraživačkom radu korišćen je alkalni kraft lignin KL (Sigma-Aldrich, Nemačka) kao prekursor sinteze LMS mikrosfera sa visokim sadržajem (-OH) grupa (ukupno  $1,033 \text{ mmol g}^{-1}$ ) [31], prikazan na Slici 3.



Slika 3. Kraft lignin, KL

U postupku proizvodnje kraft lignina, za solubilizaciju lignina i hemiceluloze u takozvanu crnu tečnost (“*black liquor*”) primenjuje se vodeni rastvor natrijum-hidroksida (NaOH) i natrijum-sulfida ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) zagrejan na temperaturi od  $155\text{--}175$  °C. Dobijena crna tečnost sadrži 35–45 mas.% lignina. Kraft lignin se dalje dobija taloženjem i neutralizacijom kiselim rastvorom (pH 1–2), i naposljetku sušenjem [14]. Kraft lignin je bogat fenolnim hidroksilnim grupama koje su uglavnom

rezultat cepanja veza aril etra u ligninu [15], i kao takav veoma je podložan modifikacijama. Iako se postupak vrši u prisustvu natrijum-sulfida, rezidualni sadržaj sumpora je nizak, uglavnom manji od 1–2%. Tradicionalno se kraft lignin sagorevao u kotlovima; međutim, kako se proizvodi mnogo više lignina nego što je potrebno za proizvodnju energije, dolazi do razvoja novih industrijskih postupaka za izolaciju kraftlignina iz otpadnih procesnih struja [32]. Dostupnost velikih količina tehničkog kraft lignina važan je korak u daljem istraživanju u pravcu razvoja niskobudžetnog adsorbenta poreklom od prirodnih materijala [25]. Alifatska hidroksilna (-OH) funkcionalna grupa u komercijalnom kraft ligninu je u opsegu od 9,8 - 10,09 mas.%, određena 1H NMR i 13C NMR spektroskopijom. Sadržaj fenolne (-OH) grupe je između 4,54 i 4,60 mas.%, utvrđen potenciometrijski i aminolizom, jer se smatra da su ove metode najpouzdanije za određivanje fenolne (-OH) grupe [33].

### 2.3.2. Lignin sulfonati

Lignin sulfonati se proizvode iz tečnog otpada obrade mekog drveta, upotrebom različitih soli sumporne kiseline (sulfita ili bisulfita) za ekstrakciju lignina iz pulpe sulfitnim postupkom proizvodnje (eng. *sulfit-pulping*). Lignin sulfonati poseduju hidrofobna i hidrofilna svojstva, rastvorljivi su u vodi i mogu se hemijski modifikovati sa sulfonatnim grupama, -COOH grupama i određenim neorganskim jedinjenjima. Najčešće se pripremaju u vidu kalcijumove, magnezijumove, i amonijum soli. Postupak sinteze je manje agresivan od dobijanja kraft lignina i molekularna masakonačnog proizvoda je viša od kraft lignina, što daje strukturu sličniju originalnom ligninu [14].

### 2.3.3. Organosolv lignin

Mnogi derivatilignina razvijeni su iz različitih procedura na bazi organskih rastvarača, zajedno sa drugim mešavinama rastvarača i reagenasa, i oni se jednim imenom nazivaju organosolv lignini. Ukratko, lignin se izvlači iz biomase mešom organskih rastvarača i vode pri visokoj temperaturi i pritisku. Najčešći rastvarači koji se u tim procesima koriste su: etanol/voda, sirćetna kiselina/voda, sirćetna kiselina/HCl, alkalni sulfit/antrakinon/metanol, fenol/kiselina/voda, sirćetna kiselina/metanska kiselina/voda, metanska kiselina/vodonik peroksid i drugi [14]. Organosolv lignin se naposljetku izoluje taloženjem kiselina. Struktura organosolv lignina ima manju mogućnost modifikacije od kraft lignina i većina organosolv lignina ne sadrži sumpor. Uglavnom je čistiji od drugih vrsta lignina, veoma je rastvorljiv u organskim rastvaračima i praktično nerastvorljiv u vodi, pošto je veoma hidrofoban.

### 2.3.4. Soda lignin

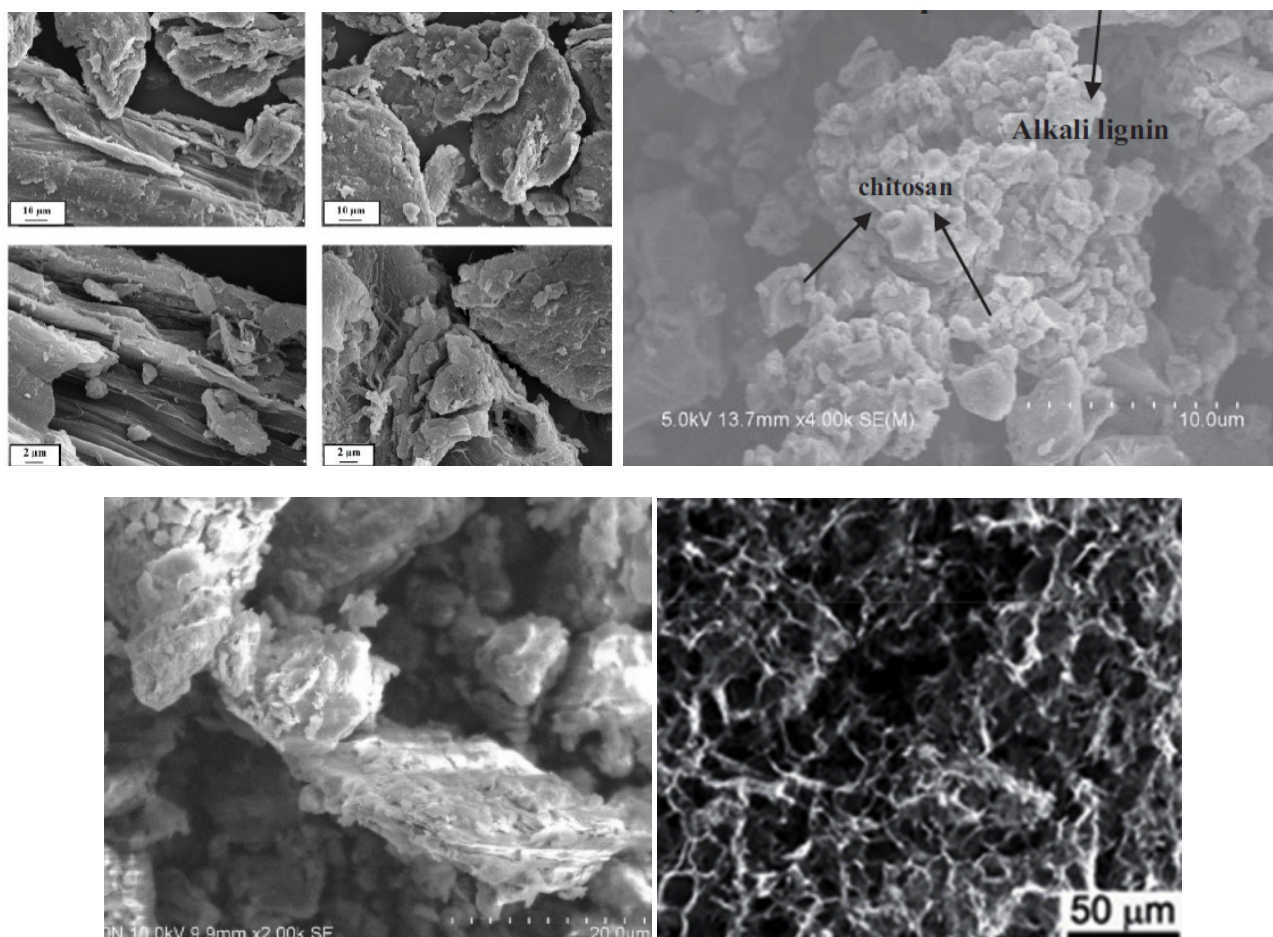
Ova vrsta lignina se dobija ekstrakcijom lignina iz pulpe postupkom proizvodnje sa natrijum-hidroksidom, NaOH (eng. *soda pulping*). U tom postupku primenjuje se NaOH rastvor na temperaturi od 150–170 °C i pH vrednosti između 11 – 13, tako da dobijeni soda lignin ne sadrži sumpor i relativno se hemijski teže može modifikovati u odnosu na druge tipove lignina [24]. Temperature na kojima industrijski lignini započinju sa degradacijom nalaze se na oko 160 °C, izuzev soda lignina kod kojih razgradnja započinje na znatno višim temperaturama [32].

Nekoliko analitičkih metoda pokazuje da je najviši sadržaj funkcionalnih grupa prisutan u kraft ligninu u poređenju sa organosolvom, soda ligninom i drugim tehničkim ligninima, npr. ukupan sadržaj hidroksilnih (-OH) grupa je između 14,34 i 14,69 mas.% [33], što ukazuje na veći potencijalni kapacitet kraft lignina za adsorpciju. Upravo zbog tog potencijala, kao i potvrđene povoljnije kinetike [25], kraft lignin je izabran kao bazni materijal za istraživanje mogućnosti efikasne adsorpcije u okviru ove disertacije.

## 2.4. Primena lignina u tretmanu otpadne vode

Zbog svoje ekonomičnosti, obilja, ekološke podobnosti i sposobnosti uklanjanja teških metala i drugih zagađujućih materija, sve više su u upotrebi prirodni adsorbenti na bazi polimera iz biomase u tretmanima otpadne vode, gde se pored hemiceluloze [34–37], najviše koriste materijali na bazi lignina [5,8,29,38,39]. Adsorpcija se smatra jednim od najjednostavnijih, najefikasnijih i najekonomičnijih načina prečišćavanja otpadne vode zbog svoje fleksibilnosti pri projektovanju, sa potencijalom za regeneraciju adsorbenta i rad bez mulja, istovremeno generišući visokokvalitetne efluente i ekološki prihvatljivu primenu [40–42].

Predmet velikog broja naučno-istraživačkih radova su upravo različite sinteze adsorbenata niske cene na bazi lignina koji bi se koristili za prečišćavanje otpadnih voda i uklanjanje raznih teških metala i drugih zagađujućih materija [1,11,15,43,44]. Brojne inovativne modifikacije lignina su uspešno testirane u adsorpcionim eksperimentima, poput kompozita na bazi lignina sa ksanat-bentonitom, Slika 4c [45], lignin nanokompozita [46] ili nano-klopki na bazi lignina (eng. *nano-traps*) [47], hitin-lignin (ChL) hibrida, Slika 4a, gde su polisaharid hitin i lignin povezani vodoničnim vezama [48,49], hitosan-lignin kompozita, Slika 4b [50,51], hidrogelova na bazi lignina, Slika 4d [52–54], jono-izmenjivačkih smola [55], kao i lignin mikrosfera sa ili bez modifikacija, Slika 9 [6,56–58].

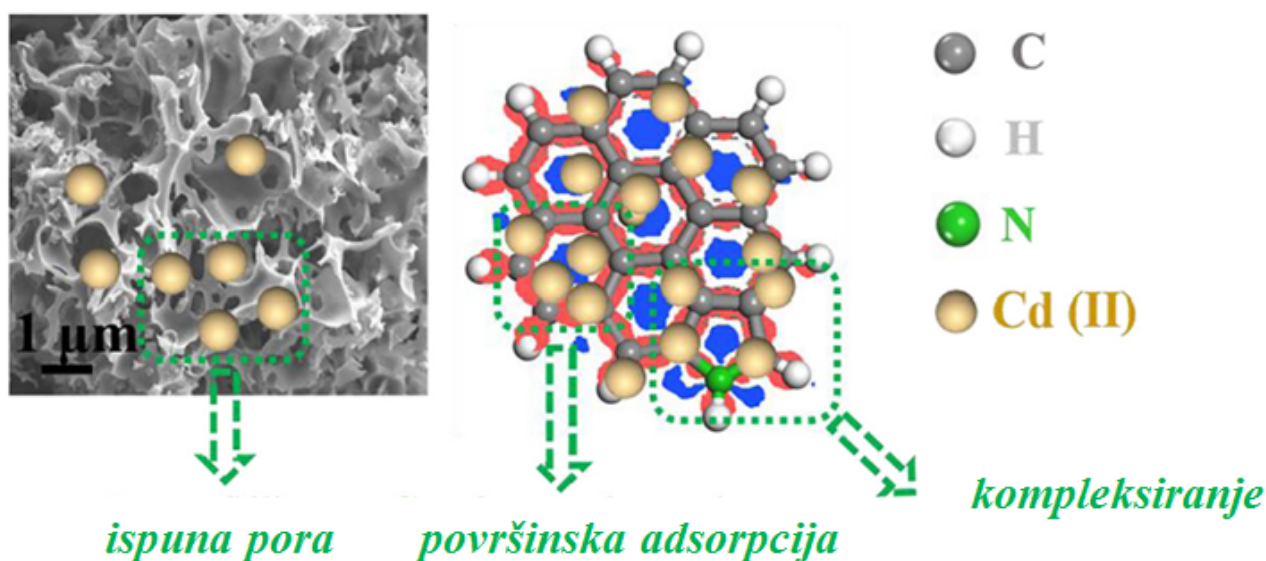


Slika 4. Mikrografski prikaz kompozitnih adsorbenata na bazi lignina: (a) hitin/lignin [48], (b) hitosan/lignin [50], (c) ksanat/bentonit [45] i (d) lignin hidrogel [59]

Ujedno se ispituje i mehanizam uklanjanja jona teških metala ligninom, i zaključeno je da ne postoji jedinstveni mehanizam koji bi mogao definisati uklanjanje ovih zagađujućih materija iz

otpadne vode, već se radi o kombinaciji više procesa. Najčešće je nekoliko procesa u pitanju, uključujući jonsku izmenu, površinsku adsorpciju i kompleksiranje [21]. Detaljne studije su zbog toga neophodne kako bi se u potpunosti razumeo proces adsorpcije od strane lignina.

Jedna od studijaja pokazala da je procesom adsorpcije teških metala na hibridnom amino-modifikovanom adsorbentu dominiralo stvaranje jakog površinskog kompleksiranja sa usamljenim parom atoma azota i helatnom interakcijom sa atomom kiseonika [60]. Dalje je potvrđeno da joni teških metala prolaze kroz kompleksaciju i hidrolizu tokom adsorpcije [61,62]. Analiza adsorpcionog mehanizma oksianjona je složenija od mehanizma adsorpcije katjona [63], i zavisi od operativnog pH [61,62]. Na Slici 5 dat je primer ilustracije mehanizma adsorpcije jona kadmijuma na mezoporoznom bioadsorbentu. Čen i saradnici [64] analizirali su mehanizam i utvrdili da je u procesu adsorpcije dominirala hemisorpcija, a došlo je i do razmene elektrona između  $Cd^{2+}$  jona i adsorbenta. Zaključeno je da funkcionalne i aromatične grupe mogu da obezbede usamljeni par elektrona i  $\pi$  elektrona za adsorpciju jona teških metala, kao i da amino grupe mogu povećati adsorpcionu sposobnost adsorbenta za bioadsorbenata [64].



Slika 5. Ilustracija mehanizma adsorpcije  $Cd^{2+}$  jona na poroznom adsorbentu [64]

Razvoj novih adsorbenata za prečišćavanje vode na bazi kraft lignina, amino-modifikovanog ili dodatno aktiviranog dodatkom  $MnO_2$ , ili oksidima gvožđa (magnetit) u obliku nanočestica, uz analizu mehanizma sinteze i adsorpcije, predstavlja predmet istraživanja ove disertacije. Ovim pristupom, lignin kao drugi najrasprostranjeniji biopolimer, a ujedno i otpadni materijal drvene industrije, mogao bi imati prilično visoku upotrebnu vrednost u tretmanima otpadnih voda sa prisustvom visokih koncentracija jona teških metala, oksianjona i farmaceutika, poput diklofenaka.



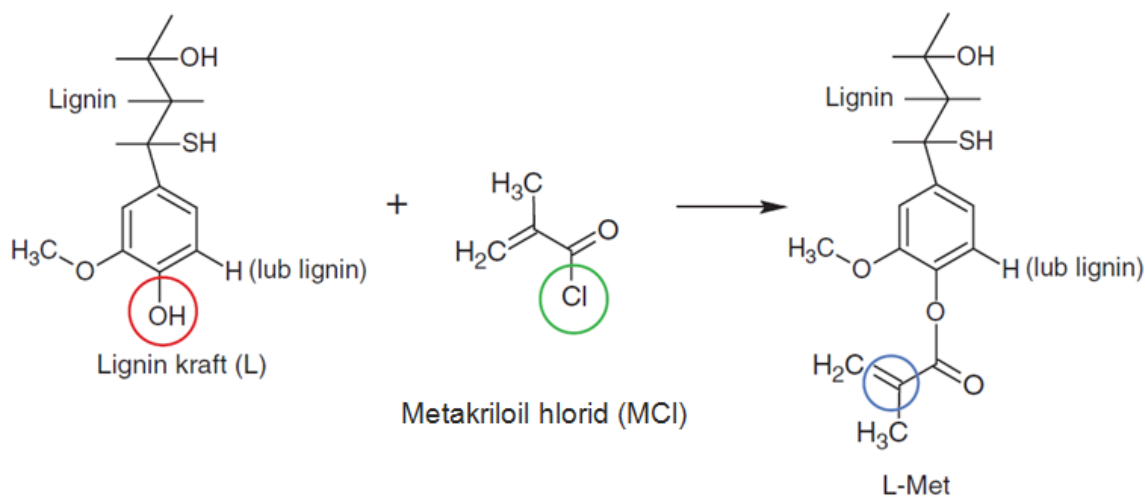
### 2.4.1. Funkcionalizacija lignina

Upotreba lignina može se klasifikovati u dve različite grupe, (i) bez hemijske modifikacije, gde se lignin direktno koristi ili ugrađuje u hibridnu matricu dajući nova ili poboljšana svojstva, i (ii) uz hemijsku modifikaciju, čime se vrši sinteza širokog spektra fenolnih jedinjenja, monomera i oligomera, kao i različitih adsorbenata inovativnih polimernih materijala, ili se prethodno hemijski modifikovani lignin ugrađuje u hibridnu matricu [6].

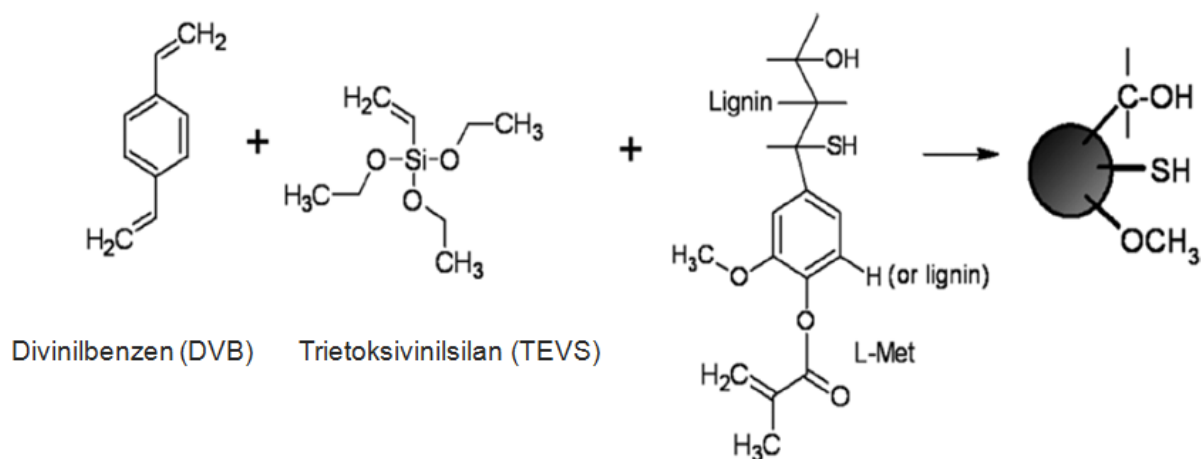
Brojne hidroksilne grupe, koje obuhvataju alifatične i aromatične –OH grupe, čine lignin pogodnim za hemijsku funkcionalizaciju putem različitih metoda kako bi se prilagodile njegove strukturne, morfološke i adsorptivne karakteristike. Primera radi, kod kraft lignina ukupan sadržaj funkcionalnih –OH grupa je 1,033 mmol g<sup>-1</sup> [31]. Osim hidroksilnih grupa, ostale grupe podložne hemijskim reakcijama koje lignin sadrži i koje doprinose njegovoj reaktivnosti su atomi vodonika iz fenolne hidroksililne grupe, etarske veze u bočnim lancima, i metoksi grupe [25].

U cilju povećanja adsorpcionih svojstava i kapaciteta u tretmanu otpadne vode, modifikacija lignina se vrši vezivanjem sarazličitim funkcionalnim grupama, kao što su aminogrupe, hidroksimetil i epoksi grupe [65], karboksimetil [7], sulfonatne [53], vinilne [6], alkilne i nitritne grupe [24] uz dodatak različitih oksida gvožđa (Fe(II,III)), aluminijuma (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cink-oksida (ZnO), mangan(IV)-oksida (MnO<sub>2</sub>) [1,6,43,63,66], itd. U zavisnosti od vrste novo-uvodene funkcionalne grupe, fizičko-hemijska svojstva lignina, poput hidrofobnosti, rastvorljivosti i termostabilnosti, mogu biti značajno unapređena, kao i sama reaktivnost lignina zbog povećanja broja aktivnih mesta [7].

Primera radi, šematski prikaz funkcionalizacije kraft lignina **vinilnim grupama** postupkom esterifikacije pomoću metakriloil-hlorida, ostvarene preko funkcionalnih alifatičnih –OH grupa kraft lignina dat je na Slici 6. Podkoscielna i saradnici [6] su vinil funkcionalizacijom kraft lignina znatno povećali njegovu reaktivnost uvođenjem novih aktivnih mesta u makromolekul lignina koja mogu da učestvuju u kopolimerizaciji sa drugim monomerima. Naposletku, vinil funkcionalizovani kraft lignin je kopolimerizovan uz dodatak divinilbenzena i trietoksi-vinilsilana i tako su dobijene visoko porozne, hibridne mikrosfere na bazi lignina (Slika 7) [6].



Slika 6. Šematski prikaz funkcionalizacije kraft lignina vinilnim grupama metakriloil-hlorida [6]



Slika 7. Kopolimerizacija vinil funkcionalizovanog kraft lignina [6]

**Amino modifikacija** daje ligninu terminalne amino grupe ( $-\text{NH}_2$ ) koje predstavljaju veoma korisne funkcionalne grupe i pomažu pri adsorpciji jona teških metala zbog izražene tendencije vezivanja baznog amidnog jona i kiselog jona metala [1,67]. Često se u tu svrhu upotrebljava amin ili dietilamin i formaldehid, u različitim reakcijama [24], sa ili bez epihlor-hidrina kao umreživača [12]. U ovoj doktorskoj disertaciji je upravo izabrana amino-funkcionalizacija lignina poli(etileniminom) i epihlor-hidrinom radi maksimalnog povećanja kapaciteta adsorpcije i vezivanja što većeg broja amino grupa.

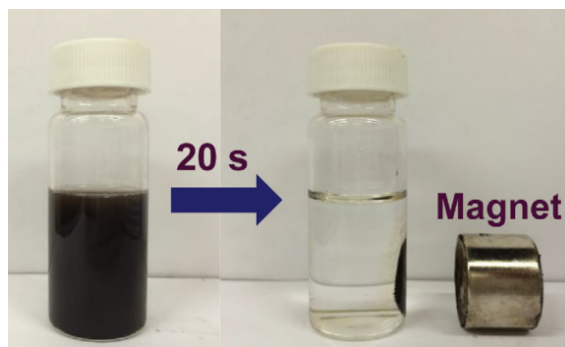
**Oksidi gvožđa** zbirno predstavljaju jedinjenja koja čine različiti oksidi, oksihidroksidi i hidroksidi gvožđa koji u svojoj strukturi sadrže Fe i O i/ili OH grupe [68], i koriste se u impregnaciji poroznih adsorbentata velike aktivne površine poreklom od prirodnih makromolekula stvarajući time kompozitne adsorbente [69,70]. Ispitivana su adsorpciona svojstva različitih vrsta oksida gvožđa u brojnim istraživanjima: goetit [71], magnetit [72], akagenit, ferihidrit [73], hematit [74], hidratizani gvožđe-oksid (HFO) [75,76], nula valentno gvožđe i gvožđe-hidroksid [75]. U ovoj doktorskoj disertaciji za modifikaciju lignina korišćen je oksid gvožđa - magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) u obliku nanočestica u cilju postizanja efikasnijeg procesa adsorpcije za oksianjone.

**Magnetit**,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , je veoma rasprostranjen u prirodi i predstavlja oksid crne boje koji sadrži Fe(II) i Fe(III). Termodinamički je nestabilan na atmosferskom pritisku, zbog čega se nalazi u kristalnom obliku u stenama, zemljištu, čak i u bakterijama u obliku kristala veličine 0,1  $\mu\text{m}$  [68]. Sintetički magnetit može se dobiti na dva osnovna načina, i to:

- 1) korišćenjem rastvora soli Fe(II), najčešće  $\text{FeSO}_4$  ili  $\text{FeCl}_2$  u hidratisanom obliku, sa  $\text{KNO}_3$  u baznoj sredini, na temperaturi od 90  $^\circ\text{C}$ , kao i
- 2) taloženjem smeše rastvora Fe(II) i Fe(III) dobijenih iz hlorida [68].

Primena magnetita u obliku nanočestica u istraživanjima na polju zaštite životne sredine je dosta zastupljena. Između ostalog, magnetit se koristi za unapređenje adsorpcionih procesa pri uklanjanju teških metala [7,43,77], i zbog svojih supermagnetičnih svojstava može se jednostavno odvojiti od vodenog rastvora sa niskim magnetnim poljem [34,72], što je prikazano na Slici 8.

Zang i saradnici [7] su sintetisali nove hibridne nanočestice na bazi lignina koristeći epihlorhidrin kao umreživač između amino-funkcionalizovanih magnetnih nanočestica tetraetoksivilanom (TEOS) i karboksimetilovanog lignina. Funkcionalizacija lignina amino-funkcionalizovanim magnetnim nanočesticama doprinela je visokom adsorpcionom kapacitetu za uklanjanje jona teških metala i ultra brzom adsorpciji (30 s) usled nanostrukture, ali i doprinosa velikog broja aktivnih mesta karboksimetilovanog lignina [7].



Slika 8. Magnetna separacija amino-funkcionalizovanih magnetnih nanočestica iz suspenzije [7]

Funkcionalizacija lignina **mangan(IV)-oksidom** ( $\text{MnO}_2$ ) se koristi kao dopunski mehanizam već modifikovanog, aktiviranog lignina radi poboljšanja adsorpcionih karakteristika [78]. Minerali  $\text{MnO}_2$  se u prirodi javljaju u tri oblika ( $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ). U literaturi se mogu pronaći različiti oblici i veličine oksida mangana, dok  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanoštapičasta struktura pruža najveće mogućnosti zahvaljujući fenomenu „umetanja” [79].  $\text{MnO}_2$  je važan i zanimljiv materijal koji se široko primenjuje u adsorpciji zbog svoje velike površine, dosta aktivnih i pasivnih mesta, visokog redoks potencijala, negativno naelektrisane površine pri neutralnim pH vrednostima, kao i zbog moguće slojevite strukture [80].

Oksidi mangana se smatraju efikasnim adsorbentima za katjone jone teških metala, kao što su  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  itd. pri čemu se joni teških metala adsorbuju ne samo na površini  $\text{MnO}_2$ , već i na međuslojevima u strukturi  $\text{MnO}_2$  [80–82]. Takođe se vrše ispitivanja uspešnosti primene mikro- i nanočestica mangan-dioksida u procesima prečišćavanja otpadne vode, remedijacije teških metala, kao i za primenu u elektronskoj industriji [82–84]. Sinteza nanočestica mangan-dioksida se najčešće vrši uz korišćenje kalijum permanganata i etil alkohola. U okviru ove doktorske disertacije, izvršena je i dodatna funkcionalizacija dobijenih nanočestica amino grupama iz 3-aminopropil(trietoksi)silana.

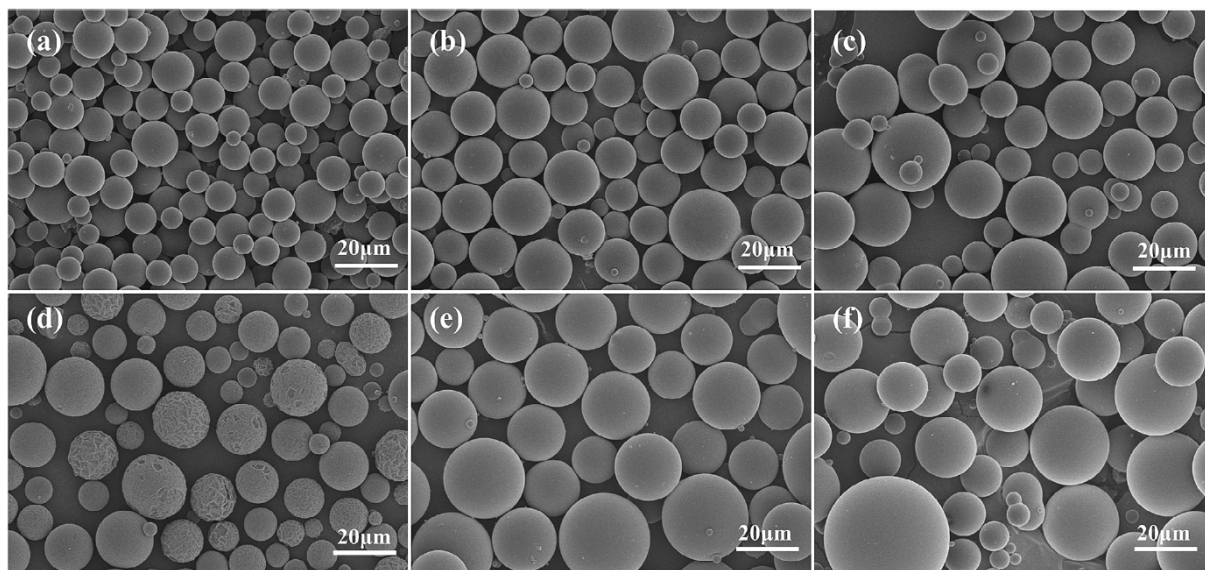
## 2.4.2. Sinteza mikrosfera na bazi lignina

Kao metod dodatnog povećanja efikasnosti adsorpcije u koloni i mogućnosti većeg obima eksploatacije lignina u adsorpciji vrši se njegova sinteza u obliku funkcionalnih mikrosfera veće poroznosti. Mikrosfere u odnosu na tradicionalne adsorbente, obezbeđuju veću specifičnu površinu i poseduju bolju sposobnost difuzije, disperzije i prenosa mase, te su efikasnije u procesu adsorpcije [1,63,85].

Pojedini načini sinteze mikrosfera na bazi kraft ili organosolv lignina obuhvataju inverznu polimerizaciju iz suspenzije, funkcionalizaciju i kopolimerizaciju sa različitim reaktantima [1,57,63], esterifikaciju sa anhidridom maleinske kiseline uz dodatnu funkcionalizaciju magnetitom [43] ili uparavanje emulzionog rastvora (eng. *emulsion solvent evaporation (ESE)*) u dve faze sa različitim organskim rastvaračima poput dihlormetana i etil acetata [58].

Postupak inverzne polimerizacije lignina, uz upotrebu formaldehida, amonijaka i heksametilen-tetramina [57], rezultuje u dobijanju pravilnih, poroznih mikrosfera na bazi lignina, homogene raspodele veličina čestica, pri čemu emulgator igra vitalnu ulogu za određivanje i kontrolu raspodele veličina i površinsku morfologiju sintetisanih mikrosfera. Na Slici 9 prikazane su sintetisane mikrosfere na bazi lignina, različitog % sadržaja čvrste materije (a) 0,041, (b) 0,059, (c) 0,079; i % sadržaja dispergovane faze (d) 0,024, (e) 0,048, (f) 0,072, koje su predstavili Yu i saradnici 2018. godine [57].

Sintezom mikrosfera na bazi lignina postupkom uparavanja emulzionog rastvora sa dihlormetanom ili etil acetatom dobijen je ujednačen sferni oblik i uska raspodela veličina čestica, međutim mikrosfere se nisu odlikovale poroznom strukturom [58]. U novije vreme, hemija nadahnuta prirodnim procesima u školjkama (eng. *mussel-inspired chemistry, MICH*) se koristi za hemijsku funkcionalizaciju lignina preko brojnih  $-OH$  grupa, kao bi se prilagodile strukturne, morfološke i adsorptivne karakteristike, što bi takođe moglo da se primeni na mikrosfere na bazi lignina. MICH se koristi za sintezu funkcionalnih kompozita za adsorpciju [34,35], formirajući brojne funkcionalne grupe, kao što su  $-OH$  i  $-NH_2$  [36], međutim kopolimerizacija iz suspenzije obezbeđuje kontrolisani oblik i veličinu adsorbenta, poroznu mikrostrukturu koja sadrži međusobno povezane pore potrebne za dobre adsorptivne performanse u koloni.



Slika 9. Mikrografija sintetisanih mikrosfera na bazi lignina različitog sadržaja (%) čvrste materije (a) 0,041, (b) 0,059, (c) 0,079 i (%) dispergovane faze (d) 0,024, (e) 0,048, (f) 0,072 [57]

U okviru ovog naučnoistraživačkog rada korišćen je kraft lignin, nus proizvod drvene industrije, kao prekursor sinteze, dok su porozne mikrosfere dobijene inverznom kopolimerizacijom iz suspendovanog rastvora, uz dodatak razgranatog poli(etilen-imina), i uz korišćenje epihlorhidrina kao sredstva za umrežavanje. U cilju optimizacije oblika i veličine dobijenih **A-LMS** mikrosfera variran je maseni procenat natrijum-alginata (1,0, 5,0 i 10,0 mas. %), što će biti detaljno objašnjeno u eksperimentalnom delu i rezultatima. Sintetisane amino-modifikovane mikrosfere na bazi lignina dodatno su funkcionalizovane nanočesticama magnetita i mangan(IV)-oksida radi povećanja kapaciteta za uklanjanje oksianjona.

## 2.5. Metode karakterizacije

Za karakterizaciju uzoraka korišćene su sledeće metode i instrumentalne tehnike: određivanje sadržaja amino grupa, tačke nultog naelektrisanja, infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR), rendgenska difrakciona analiza (XRD), spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zracima (XPS), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), određivanje specifične površine Brunauer-Emet-Teler metodom adsorpcije gasa i Baret-Džojner-Halenda metodom (BET/BJH), termogravimetrijska analiza (TGA) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), što će ukratko biti prikazano u ovom poglavlju.

### 2.5.1. Određivanje sadržaja amino grupa

Za određivanje broja amino grupa u sintetisanim LMS mikrosferama korišćena je povratna (indirektna) titracija (eng. “back” (*indirect*) titration), gde je LMS adsorbent u rastvoru hlorovodonične kiseline (HCl), a titracija se vrši standardnim rastvorom NaOH u prisustvu fenolftaleina. Ova tehnika se bazira na reakciji sa nepoznatom koncentracijom amino grupa, dok se reaktant (HCl) poznate koncentracije nalazi u višku ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Višak HCl se određuje titracijom sa NaOH, a sadržaj amino grupa se određuje iz razlike početne zapremine i zapremine utrošenog reaktanta koji je proreagovao. Tipično, 10 mg LMS adsorbenta se dodaje u 20 mL rastvora HCl koncentracije  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  uz 30 min ultrazvučnog mešanja. LMS adsorbent se potom filtrira i 10 mL preostalog rastvora se titriše standardnim NaOH rastvorom koncentracije  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  u prisustvu fenolftaleina. Sadržaj amino grupa izračunava se iz razlike ukupne količine HCl (20 mL) i količine HCl određene titracijom sa NaOH [86].

### 2.5.2. Određivanje specifične površine BET/BJH metodom

U cilju ocene teksturalnih svojstava sintetisanih adsorbentata, vršeno je određivanje specifične površine Brunauer-Emet-Teler metodom adsorpcije gasa (eng. *Brunauer-Emmett-Teller*, BET). BET metoda pomaže pri detaljnoj analizi specifične površine, zapremine pora i raspodele veličine čestica u sintetisanim materijalima, najčešće korišćenjem linearnog prikaza adsorpciono/desorpcione izoterme [87]. Uzorci se obično degaziraju u vakuumu, na povišenoj temperaturi i smanjenom pritisku u trajanju od nekoliko sati. Prema Baret-Džojner-Halenda, BJH metodi (eng. *Barrett-Joyner-Halenda*, BJH) analize desorpcione izoterme može se odrediti ukupna specifična površina, zapremina pora, zapremina mezopora, srednji prečnik pora, prečnik pora koje zauzimaju najveći deo zapremine i slično [12,88].

### 2.5.3. Tačka nultog naelektrisanja, $\text{pH}_{pzc}$

Tačka nultog naelektrisanja  $\text{pH}_{pzc}$  vodenog rastvora predstavlja vrednost pH na kojoj je naelektrisanje površine dispergovane čestice neutralno, tj. jednako je nuli, a iznad koje je površina ispitivanog materijala negativno naelektrisana [86]. Na vrednostima pH koje su ispod  $\text{pH}_{pzc}$  ukupno naelektrisanje je pozitivno. Određivanje vrednosti  $\text{pH}_{pzc}$  vrši iz širokog seta početnih pH vrednosti i zavisi od svojstva dispergovanih čestica i koncentracije vodenog rastvora.

### 2.5.4. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zracima, XPS

Metoda spektroskopije fotoelektrona rendgenskim zracima (eng. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) zasniva se na fluorescenciji elektrona pobuđenih rendgenskim zracima i analizi odgovarajućih pikova [89,90]. Elektroni u svim elementima imaju karakterističnu energiju veze, te se u fotoelektronskom spektru javlja niz pikova na određenim kinetičkim energijama. Na osnovu analize pikova vrši se kvalitativna analiza uzorka, odnosno određuje koji su elementi prisutni u ispitivanom uzorku. Takođe, kako intenzitet pikova zavisi od koncentracije elemenata, iz površine

ispod odgovarajućeg pika može se odrediti i količina prisutnih elemenata, i samim tim izvršiti kvantitativna analiza uzorka. Pošto je energija pobudnog zračenja poznata, spektar se obično prikazuje u zavisnosti od energije veze. Vrednost energije veze elektrona u atomu zavisi od nivoa iz kojeg je došlo do fotoemisije, kao i od oksidacionog stanja atoma i lokalnog okruženja atoma, a promene će prouzrokovati male pomeraje položaja pikova u spektru, tzv. hemijske pomake (eng. *chemical shift*). Zbog toga je jedna od najvećih prednosti XPS tehnike sposobnost razlikovanja različitih oksidacionih stanja i hemijskog okruženja [7,89].

### 2.5.5. Rendgenska difrakcija X-zraka na prahu, XRD

Metoda difrakcije X-zraka na prahu (eng. *X-ray diffraction*, XRD) uspešno se koristi za identifikaciju monofaznih i višefaznih kristalnih jedinjenja, identifikaciju smeša jednog ili više kristalnih jedinjenja, određivanje kristalne strukture prethodno identifikovanih materijala, određivanje stepena kristaliničnosti, kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta pikova, određivanje veličine kristala i određivanje oblika kristalita [91,92]. XRD metoda zasniva se na interakciji ispitivanog materijala i rendgenskog zračenja. Prolaskom rendgenskog zraka kroz uzorak dolazi do njegovog sudara sa atomima ili jonima koji postaju izvor novog rendgenskog zračenja. X-zraci određene talasne dužine lbiće upotrebljivo reflektovani sa paralelnih ravni kristala kada na ravni padnu pod određenim uglom  $\theta$  [93]. Pri datoj talasnoj dužini X-zraka doćiće do pojave maksimalne refleksije samo pri određenim uglovima upadnih zraka. Merenje intenziteta difraktovanog zračenja, određenim korakom i ekspozicijom u različitom opsegu ugla  $2\theta$  dobijaju se različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne rešetke usled stohastičke orijentacije kristala u sprasenom uzorku [94]. Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija na osnovu kojih može da se identifikuje iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka [5,51,72].

### 2.5.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija, SEM

Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning electron microscop*, SEM) predstavlja metodu na osnovu koje se dobijaju informacije o morfologiji, sastavu i drugim svojstvima površine ispitivanog uzorka [95]. Upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa dobijaju se mikrofotografije površine uzorka uz pomoć snopa elektrona visoke energije koji interaguju sa površinom uzorka dajući signal. SEM mikrofotografije imaju karakterističan trodimenzionalni izgled koji pruža mogućnost za bolje otkrivanje strukture površine [96]. Fokusirani elektronski snop se usmerava ka uzorku pomoću visokog napona (50 do 300 kV), nakon čega biva ubrzan i generiše različit signal, tj. zračenje određenih talasnih dužina sa površine analiziranog uzorka [95]. Opseg uvećanja ide od 300 000 do čak milion puta. Rezolucija posmatrane površine je reda veličine 1 nm. Uzorci koji ne provode struju prevlače se ultratankim slojem elektroprovodnog materijala (obično zlata i ugljenika) čime se povećava provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija, što rezultira time da se morfološka svojstva uzorka mogu jasno i detaljno analizirati [97,98]. SEM metoda je nedestruktivna i, ukoliko je neophodno, moguće je ponoviti analizu do dobijanja odgovarajućeg odgovora [95].

### 2.5.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom, FT-IR

Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR) koristi se za kvalitativnu analizu funkcionalnih grupa, i za strukturalnu analizu različitih jedinjenja organskog i neorganskog porekla. FT-IR analiza omogućava identifikaciju prisustva funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, kvalitet i tip formiranih veza, kao i analizu tipa interakcije između površinskih funkcionalnih grupa adsorbata [99]. FT-IR spektroskopija se primenjuje u infracrvenoj oblasti elektromagnetnog zračenja talasne dužine 2,5 – 400  $\mu\text{m}$ , odnosno talasnih brojeva 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Svaki molekul karakteriše specifična frekvencija infracrvenog spektra, koja je u direktnoj vezi sa njihovim

vibracionim oscilacijama. Na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije zračenja javljaju se apsorpcioni maksimumi, tj. minimumi propustljivosti (apsorpcione trake). Apsorpcija infracrvenog zračenja, kao posledica vibracija molekula, registruje se u vidu pikova. Pikovi odgovaraju određenim funkcionalnim grupama koje se potvrđuju na osnovu tabelarnih podataka i iskustva u tumačenju rezultata [22,100].

### **2.5.8. Termogravimetrijska analiza, TGA**

Metoda termogravimetrijske analize (engl. *Thermogravimetric analysis, TGA*) zasniva se na merenju promene mase uzorka kao funkcije temperature, ili kao funkcije vremena pri konstantnoj temperaturi. Metoda je veoma zastupljena i koristi se za identifikaciju i karakterizaciju materijala, određivanje sastava, udela organskog i neorganskog sadržaja u ispitivanom uzorku, kao i za proučavanje mehanizama razgradnje [101]. Uređaj za termogravimetrijsku analizu sastavljen je od precizne vage i posude za uzorak koja se nalazi unutar peći za kontrolisano zagrevanje uzorka (i do 2000 °C, u zavisnosti od tipa) i primenjuje se u kombinaciji sa FT-IR ili masenom spektroskopijom, u cilju precizne analize uzorka. Rezultati merenja prikazani su krivom zavisnosti mase od temperature, kada se analiza radi promenom temperature, ili krivom zavisnosti mase od vremena, ukoliko je temperatura pri analizi konstantna [78]. Metoda je destruktivna [101].

### **2.5.9. Transmisiona elektronska mikroskopija, TEM**

Transmisiona elektronska spektroskopija (eng. *Transmission electron microscopy, TEM*) ima izuzetno veliki opseg uvećanja, čak do  $10^7$  puta, kao i mogućnost dobijanja slike mikro strukture uzoraka do nano veličine u veoma visokoj rezoluciji. U tipičnom TEM uređaju upadni elektroni se ubrzavaju do energija od 100 do 400 keV, elektromagnetna sočiva fokusiraju elektrone u snop prečnika od oko 1 nm i usmeravaju ga na pripremljeni uzorak materijala (u tankom sloju, do 200 nm). Transmitovani snop se detektuje pomoću fluorescentnog ekrana, fotofilma ili kamere. Rasejanje jednog dela upadnih elektrona na kristalnoj rešetki materijala odgovorno je za nastanak difrakcionih slika [102]. Neelastično rasejanje drugog dela upadnih elektrona na nehomogenostima u materijalu (kao što su nizovi atoma u kristalnoj rešetki, granice faza, dislokacije, defekti i sl.) proizvodi varijacije u intenzitetu transmitovanog elektronskog snopa i omogućava dobijanje elektronske transmisionne slike materijala, sa rezolucijom od nekoliko nm do oko 50 pm [103].



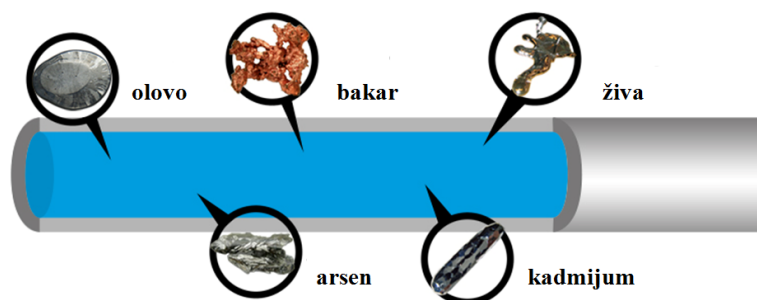
## 2.6. Poreklo i toksičnost teških metala u vodi

Ubrzani razvoj industrije, porast broja stanovnika, sve veći intenzitet poljoprivrednih i drugih antropogenih aktivnosti, kao i prirodnih nepogoda, neprestano doprinosi pogoršanju kvaliteta životne sredine, a samim tim se pogoršava kvalitet vodnih resursa. Ispuštanje otpadne vode, bez prethodnog tretmana, takođe doprinosi pogoršanju kvaliteta vode [5,104]. Voda predstavlja jedan od najvažnijih prirodnih resursa, ali je istovremeno i jedan od najugroženijih. U cilju zaštite životne sredine i zdravlja ljudi, pre upuštanja u recipijent, neophodno je izvršiti prečišćavanje otpadne vode.

U upotrebi je veliki broj različitih tehnologija za tretman otpadnih voda kao što su: hemijsko i elektrohemijsko taloženje, koagulacija, flokulacija, jonska izmena, filtracija, biološka obrada, membranska filtracija i reversna osmoza, elektrolitički procesi, oksidacija, adsorpcija, fotokatalitička degradacija itd [2,5]. Adsorpcija predstavlja najefikasniju tehnologiju kada je u pitanju izdvajanje teških metala iz otpadne vode zbog potvrđene efikasnosti, jednostavnosti, fleksibilnosti i niske cene [2,8,104].

Zagađujuće materije iz otpadne vode, kao što su teški metali, imaju negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Pojedini teški metali su kancerogeni, mutageni, teratogeni i endokrini disruptori, dok drugi mogu izazvati neurološke promene i sl. Arsen, olovo, kadmijum, nikl i živa su toksični ukoliko su prisutni samo u tragovima. Najčešći teški metali prisutni u otpadnim vodama su živa, kadmijum, olovo, hrom, cink, bakar, nikal, kobalt i arsen [2,104]. Od fizičko-hemijskih uslova sredine u kojoj se nalaze i prirode hemijskih jedinjenja prisutnih u toj sredini zavisi stanje, oblik, mobilnost i biodostupnost teških metala. Glavni zdravstveni rizici povezani sa teškim metalima su: kardiovaskularne bolesti, anemija, kognitivna oštećenja, kancer, oštećenje bubrega i nervnog sistema, oboljenja kože, zuba, kostiju, itd [2]. Za razliku od nekih organskih zagađujućih materija, teški metali nisu biorazgradivi, tj. mikroorganizmi iz zemljišta, vodenih tokova ili mulja iz postrojenja za tretman otpadne vode, teške metale ne mogu da razgrade [25]. U cilju što većeg smanjenja koncentracije teških metala i drugih zagađivača u životnoj sredini značajno je raditi na stalnom unapređenju postojećih i stvaranju novih tehnologija i materijala kako bi se prisutno zagađenje svelo na minimalno mogući nivo, posebno u vodi za piće [2,5,105].

U teške metale se ubrajaju prelazni metali sa gustinom većom od  $4 \pm 1 \text{ g/cm}^3$ . Jedna od njihovih glavnih karakteristika je da se mogu akumulirati u živim organizmima i u sedimentima u vodi. Pojedini teški metali su, u malim količinama, potrebni organizmu za normalno funkcionisanje, poput bakra, gvožđa, mangana i cinka, i oni spadaju u mikronutritijente. U toksične supstance spadaju teški metali poput žive, olova, arsena, bakra, kadmijuma itd. [25], Slika 10, i oni imaju veoma štetno dejstvo po ljudski organizam čak i pri veoma niskim koncentracijama. Dugotrajno izlaganje teškim metalima može izazvati brojna oboljenja: rak, oštećenje srca, respiratorna oboljenja, bolesti bubrega, reproduktivne probleme, gastrointestinalne bolesti, urođene defekte, oštećenja rasta kostiju kod dece, negativan uticaj na nervni sistem, smanjenje kognitivnih reakcija, probleme u razvoju i ponašanju [2] (Tabela 1).



Slika 10. Ilustracija prisustva teških metala u vodi [106]

Tabela 1. Zdravstveni efekti pojedinih teških metala u vodi za piće [2]

Teški metali	Uticaj na zdravlje	Maksimalno dozvoljena koncentracija (US EPA), mg/l
Arsen (As)	kožne i vaskularne bolesti, visceralni karcinom	0,05
Bakar (Cu)	oštećenja jetre, Vilsonova bolest, nesanica	0,25
Cink (Zn)	depresija, letargija, neurološki poremećaji	0,80
Hrom (Cr)	glavobolja, proliv, mučnina, kancerogen	0,05
Kadmijum (Cd)	bubrežni poremećaji i oštećenja, kancerogen	0,01
Nikal (Ni)	dermatitis, hronična astma, kancerogen	0,2
Olovo (Pb)	cerebralni poremećaji, bubrežni, kardio-vaskularni i nervni poremećaji	0,006
Živa (Hg)	reumatični artritis, kardio-vaskularni i neurološki poremećaji	0,006

Od teških metala, u okviru ove doktorske disertacije ispitano je uklanjanje jona  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , oksianjona Cr(VI) i As(V) iz vodenog rastvora, kako bi se koncentracije svele na vrednosti ispod maksimalno dozvoljenih koncentracije zagađujućih materija u vodi za piće (Tabela 2). Prema IARC klasifikaciji (IARC, engl. *International Agency for Research on Cancer*) As(V), Ni, Cd i jedinjenja Cr (VI) spadaju u prvu grupu humanih kancerogena, što znači da je njihov kancerogeni efekat po ljude dokazan.

Tabela 2. Maksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih zagađujućih materija u vodi za piće

Naziv zagađujuće supstance	Maksimalno dozvoljena koncentracija, mg/l		
	Pravilnik Republike Srbije (2005)	EU Direktiva 98/83/EC	WHO (2008)
Arsen (As)	0,01	0,01	0,01
Bakar (Cu)	1,0	2,0	2,0
Cink (Zn)	-	-	-
Hrom (Cr)	0,05	0,05	0,05
Kobalt (Co)	-	-	-
Kadmijum (Cd)	0,003	0,005	0,003
Selen (Se)	0,01	0,01	0,01
Antimon (Sb)	0,005	0,005	0,020
Kalaj (Sn)	-	-	-
Nikal (Ni)	0,02	0,02	0,07
Olovo (Pb)	0,01	0,01	0,01
Živa (Hg)	0,001	0,001	0,006

**Nikl (Ni)** je hemijski element VIIIb grupe periodnog sistema. Predstavlja sjajni, srebrnasto – beli metal, teško topiv, žilav, magnetičan i, zbog spore oksidacije nikla pri sobnoj temperaturi, smatra se otpornim prema koroziji. U prirodi se nalazi najčešće u obliku silikata (garnierit), a može se dobiti i iz sulfitnih ruda (pentlandit) ili arsenida (nikelin). U vodi gradi stabilne komplekse anjonskog i katjonskog tipa sa neorganskim ligandima pri čemu nastaju halidi, sulfati, fosfati, karbonati. Sa huminskim kiselinama gradi veoma stabilne komplekse. Za organske materije se vezuje preko kiseonika, sumpora i azota [8]. Nikl se najčešće koristi za prevlake u cilju zaštite materijala, u proizvodnji baterija (Ni-Cd), i kao reaktant/katalizator u velikom broju reakcija u industriji. Gradi veliki broj legura u različitom procentnom udelu, a najpoznatije njegove legure su legure čelika (nerđajući čelik) i legure sa bakrom koje se koristi za proizvodnju kovanog novca i pribora za jelo. Prosečno, 10 mg nikla se može naći u ljudskom organizmu, i na dnevnoj bazi je potrebno unositi oko 0,3 – 0,5 mg pošto pozitivno utiče na rast, zdravlje kože, strukturu kostiju i pomaže pri stvaranju bolje krvne slike. Veća koncentracija nikla u ljudski organizam može dospeti preko hrane i vode za piće, inhalacijom ili preko kože, kada može biti kancerogen ili može prouzrokovati srčane probleme, astmu ili bronhitis.

**Kadmijum (Cd)** je hemijski element IIb grupe periodnog sistema. To je sjajni, srebrno – beli metal koji se rastvara u kiselinama. Veoma je opasan po živi svet zbog svoje toksičnosti i akumulacije. Kadmijum – sulfid (CdS) je najpoznatiji mineral kadmijuma. Osim rude cinka, fosilna goriva takođe sadrže kadmijum. Kadmijum se koristi kao antikorozijski agens, stabilizator u proizvodima na bazi polivinil-hlorida u različitim industrijama, kao što su industrija čelika, pigmenta, plastike i baterija [25]. Adsorpcija jona  $Cd^{2+}$  zavisi od rastvorljivosti jedinjenja ili od oblika u kom je prisutan u vodi. Najčešće valentno stanje mu je +2. Pri  $pH < 7$ , kadmijum je prisutan u obliku  $Cd^{2+}$  jona, a do taloženja kadmijuma dolazi kada su prisutni anjoni u vodenoj sredini, poput fosfata ili sulfida. Pri  $pH 6 - 12,5$  u rastvoru je prisutna  $CdOH^+$  hidrolitička vrsta, dok se u alkalnoj sredini, pri  $pH > 7,2$  stvara nerastvorni  $CdCO_3$ , a pri  $pH > 7,9$  stvara nerastvorni hidroksid  $Cd(OH)_2$  [25]. Kadmijum se najčešće akumulira u lišću biljaka, a kod čoveka u plućima, jetri, pankreasu, bubrezima i koži [2]. Ljudi su izloženi kadmijumom preko upotrebe veštačkih đubriva, industrijske proizvodnje i putem otpadnih voda. Nakon unosa u organizam, transportuje se putem krvi, vezan za eritrocite i proteine velike mase. Iz organizma se otklanja preko urina. Prema Agenciji za zaštitu životne sredine Sjedinjenih američkih država (eng. *US EPA*) klasifikovan je u B1 grupu kancerogenih materija. Prema direktivi Evropske Unije o zagađenju izazvanom ispuštanjem određenih opasnih materija u vodene tokove (*Direktiva 2006/11/EC*) nalazi se na listi I prioritarnih supstanci koje je potrebno u potpunosti eliminisati iz vodenih tokova.

**Arsen (As)** je hemijski element V grupe periodnog sistema, spada u metaloide i veoma je rasprostranjen u prirodi, poreklom iz različitih prirodnih (ispiranje stena i vulkanska aktivnost) ili iz antropogenih izvora. Primarna upotreba As je u legurama olova (za akumulatore ili vojnu industriju), koristi se i u proizvodnji poluprovodnika, kao i u metalurgiji i elektronskoj industriji, a i u proizvodnji đubriva i pesticida, uprkos potvrđenom izrazito negativnom dejstvu po zdravlje ljudi. Jedan od glavnih izvora arsena u životnoj sredini je sagorevanje uglja, primena u poljoprivredi i industrijske otpadne vode. Njegovo prisustvo u životnoj sredini ima toksičan, kancerogen (A grupa kancerogenih jedinjenja, *US EPA 2018*) i mutagen uticaj na zdravlje ljudi. Približno 150 miliona ljudi širom sveta živi u oblastima gde je koncentracija nekoliko puta veća od preporučenih vrednosti u vodi za piće prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji ( $10 \mu g L^{-1}$ , *WHO*) [107]. Naučno je potvrđeno da hronična izloženost koncentracijama arsena iznad  $50 \mu g/l$  u vodi za piće dovodi do pojave kancera, kardiovaskularnih bolesti, dijabetesa i kožnih oboljenja. Valentna stanja As su -3, 0, +3 i +5. Arsenit, As(III), je i do 60 puta toksičniji od arsenata, As(V) [107]. Dominantne As vrste u vodi su rastvorni neorganski As(III) i As(V). Predmet ove disertacije je As(V), a njegovi dominantni pojavni oblici su oksianjoni  $AsO_4^{3-}$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$ , u zavisnosti od pH vrednosti vodenog rastvora.

**Hrom (Cr)** je hemijski element VI grupe periodnog sistema. U elementarnom stanju je veoma tvrd, srebrnastobeke boje. Pripada grupi teških metala, velike je mehaničke otpornosti, u čistom stanju je postojan na vazduhu i u vodi. U prirodi se nalazi uglavnom u vezanom stanju. U životnoj sredini hrom se može naći poreklom iz prirodnih izvora (stene) i antropogenih izvora (industrija, energetika, obrada metala, topionice i sl.). Upotreba hroma u industrijskoj proizvodnji je u dobijanju različitih legura, prevlaka (hromiranje) za zaštitu metala, drveta, štavljenje kože, kao i u tekstilnoj i industriji stakla, te se hrom nalazi u otpadnim vodama navedenih industrija [108]. Mobilnost Cr i njegova toksičnost zavise od oksidacionog stanja. Najstabilniji oblici Cr u životnoj sredini su Cr(III) i Cr(VI). Ukoliko se u organizam unese u većim koncentracijama Cr(III) može biti toksičan, dok se Cr(VI) i pri niskim koncentracijama veoma toksičan [108]. Izaziva alergije i promene na koži, slabljenje imunog sistema, oštećenja jetre i bubrega, ima kancerogeno dejstvo, čak i uz smrtni ishod. U vodama, u zavisnosti od pH, različite jonske vrste Cr su prisutne. Pri niskom pH ( $\text{pH} < 1$ ), dominantna vrsta je  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . U opsegu pH vrednosti između 1 i 6,  $\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dominiraju, dok pri višim pH vrednostima ( $\text{pH} > 8$ ),  $\text{CrO}_4^{2-}$  jon je najviše prisutan. U prirodnim vodama ( $\text{pH} 6,5 - 8,5$ ), prisutni jonski oblici toksičnog Cr(VI) su  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , i odlikuju se priličnom rastvorljivošću i mobilnošću u vodnim tokovima [108]. Zbog potvrđene velike toksičnosti i kako bi se smanjio negativan uticaj na zdravlje ljudi i životnu sredinu, neophodno je adekvatno prečistiti industrijske otpadne vode pre ispuštanja u prirodne vodotokove. Pregled maksimalno dozvoljenih koncentracija hroma, i ostalih teških metala, u vodi za piće prema nacionalnom zakonodavstvu, EU direktivama i Svetskoj zdravstvenoj organizaciji, dat je u Tabeli 2.

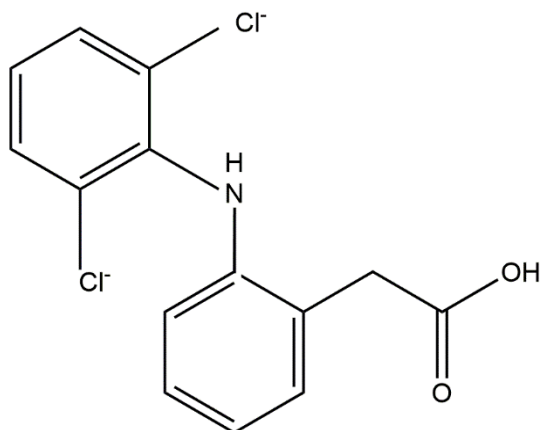
## 2.7. Poreklo i toksičnost farmaceutika u otpadnoj vodi

Poslednjih godina fokus istraživanja vezan za zagađujuće materije u vodi postepeno se prebacuje sa konvencionalnih, prioriternih zagađivača, na zagađivače koji se tek pojavljuju u vodi (eng. *emerging contaminants*), među kojima su farmaceutski proizvodi jedna od glavnih vrsta [4], uz proizvode za ličnu higijenu i endokrine disruptore. Među farmaceutskim proizvodima koji su najzastupljeniji u otpadnoj vodi nalaze se diazepam, karbamazepam, diklofenak, ibuprofen, naproksen, roksitromicin, sulfametoksazol (baktrim) i iopromid [109].

Značajno povećanje potrošnje farmaceutskih preparatadovodi do njihovog izlučivanja preko urina i samim tim, za posledicu ima povećanje koncentracije ovih zagađivača u životnoj sredini, posebno u vodi [109,110]. Farmaceutici mogu postojati u vodi u obliku anjona, katjona ili neutralnih molekula pri različitim pH [109]. Iako su generalno prisutni u relativno niskim koncentracijama u vodi, farmaceutski proizvodi i dalje izazivaju veliku zabrinutost kako istraživača, tako i šire javnosti, zbog svojih svojstava niske biorazgradljivosti, velike postojanosti i postepene bioakumulacije u organizmu [4].

Iz tih razloga, u poslednje vreme je povećan interes za uključivanjem u rutinski monitoring novih zagađujućih supstanci u vodi za piće, koje nisu obuhvaćene redovnim praćenjem, a među kojima su mikroplastika, pesticidi, perzistentni organski zagađivači (eng. *persistent organic pollutants, POPs*), ali i farmaceutici [3,111]. Kako su velike količine farmaceutika u upotrebi, određena, sve veća količina završava u otpadnim vodama i, na kraju, vodi za piće. U okviru nacionalnih zakonodavnih okvira, kao ni WHO, US EPA regulative i sl. još uvek nisu uspostavljene vrednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija u vodi za piće, pa je upravo zbog toga unapređenje postojećeg sistema preporuka brojnih studija [3].

**Diklofenak, DCF**, je jedan od najpoznatijih, široko korišćenih nesteroidnih protivupalnih lekova koji završava u otpadnim vodama na kraju životnog ciklusa ovog proizvoda, što predstavlja potencijalni rizik za zdravlje ljudi i izaziva fiziološki odgovor, utičući neciljano na ljude i druge biološke vrste [9,110,112]. Diklofenak ( $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ ) je, prema IUPAC nomenklaturi, supstanca hemijskog naziva: 2-(2,6-dikloranilino)fenilaketična kiselina, odakle potiče komercijalno ime ovom leku. Razgranate je i aromatične strukture, prikazane na Slici 11.



Slika 11. Strukturna formula diklofenaka

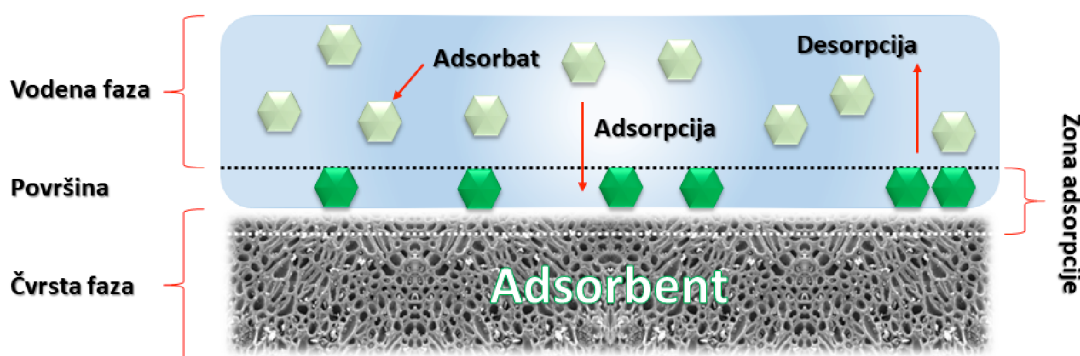
DCF predstavlja nesteroidni, antiinflamatorni lek koji se uzima i cilju ublažavanja upalnih procesa, a i kao analgetik, za ublažavanje bolova kod stanja kao što su reumatoidni artritis, akutni mišićno-skeletni poremećaji, menstrualne tegobe ili akutne povrede. Ujedno se ispituje i potencijalno dejstvo DCF na gram pozitivne i gram negativne bakterije zbog uticaja na sintezu DNK ovih bakterija [113].

Terapija diklofenakom povezana je sa povećanim rizikom od gastrointestinalnih, kardiovaskularnih i bubrežnih oboljenja, te je mehanizam toksičnosti neutralnog DCF-a, kao i DCF-a u anjonskom obliku, analiziran je u cilju razumevanja dejstva ovog leka na zaštitne fosfolipidne slojeve želuca, pri širokom spektru pH vrednosti između 3 i 7,4 [114]. Ispitivanja su pokazala da interakcija očigledno zavisi od jonskog stanja DCF-a, kao i da je neutralni DCF pokazao veći afinitet u odnosu na DCF u anjonskoj formi. Drugim rečima, protonirani/neutralniji oblik ovog leka izazvao je izraženije promene u strukturi sluznice želuca, u odnosu na deprotonizovani/ jonizovani oblik iste koncentracije. Stoga, promene izazvane neutralnim DCF-om u strukturnim svojstvima spoljnih fosfolipidnih slojeva sluznice želuca predstavljaju jedan od mogućih mehanizama toksičnosti ovog leka [115].

DCF je dostupan samostalno i kao generički lek u brojnim formulacijama. U pojedinim zemljama, poput Srbije, se prodaje bez recepta za blaže bolove, te ga svake godine uzimaju milioni ljudi globalno. Upravo zbog tako velikih količina DCF leka u upotrebi, određena, sve veća količina završava u otpadnim vodama i, na kraju, vodi za piće, te se sve više radi na unapređenju metoda za uklanjanje ovog zagađivača iz vode.

## 2.8. Adsorpcija

Adsorpcija, u širem značenju, predstavlja proces koji označava promenu koncentracije komponenti na graničnoj površini faza heterogenog sistema, usled postojanja privlačnih sila molekula, atoma ili jona, koje nisu zasićene na toj površini. U procesu adsorpcije dolazi do nagomilavanja *adsorbata* (adsorbovana faza, komponenta koja se adsorbuje) na površini *adsorbenta* (faza na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije neke komponente). Iz razloga što se na graničnoj fazi adsorbuju one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema, proces adsorpcije je spontan. Na slici 12 dat je šematski prikaz procesa adsorpcije.



Slika 12. Šematski prikaz procesa adsorpcije [115]

U odnosu na prirodu veze između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija) i hemijska (hemisorpcija). Do fizičke adsorpcije dolazi usled pojave slabih fizičkih sila, kao što su privlačne Van der Valsove sile, i pri tome ne dolazi do kidanja hemijskih veza. Zbog male promene entalpije (10 do 20 kJ/mol) fizička adsorpcija je najčešće reverzibilan i brz proces. Adsorbovana supstanca može da se adsorbuje i u više molekulskih slojeva. Količina adsorbovane supstance opada sa porastom temperature. Jonska izmena takođe pripada fizisorpciji i predstavlja proces u kome dolazi do razmene jona između čvrste faze i rastvora ili se bazira na elektrostatičkim interakcijama između naelektrisane površine adsorbenta i jona iz rastvora.

Hemijska adsorpcija nastaje kao posledica formiranja jakih hemijskih veza, kovalentnog, jonskog ili koordinacionog tipa, u graničnom sloju između adsorbata i funkcionalnih grupa na površini određenog adsorbenta, pri čemu najčešće dolazi do formiranja monosloja. Iz tog razloga se često, na osnovu debljine adsorbovanog sloja, može zaključiti da li se radi o hemijskoj ili fizičkoj adsorpciji. Promena entalpije hemisorpcije se nalazi u rasponu od 40 do 400 kJ/mol. Sa porastom temperature, brzina hemisorpcije se može povećati, što predstavlja karakteristiku procesa koji zahtevaju energiju aktivacije.

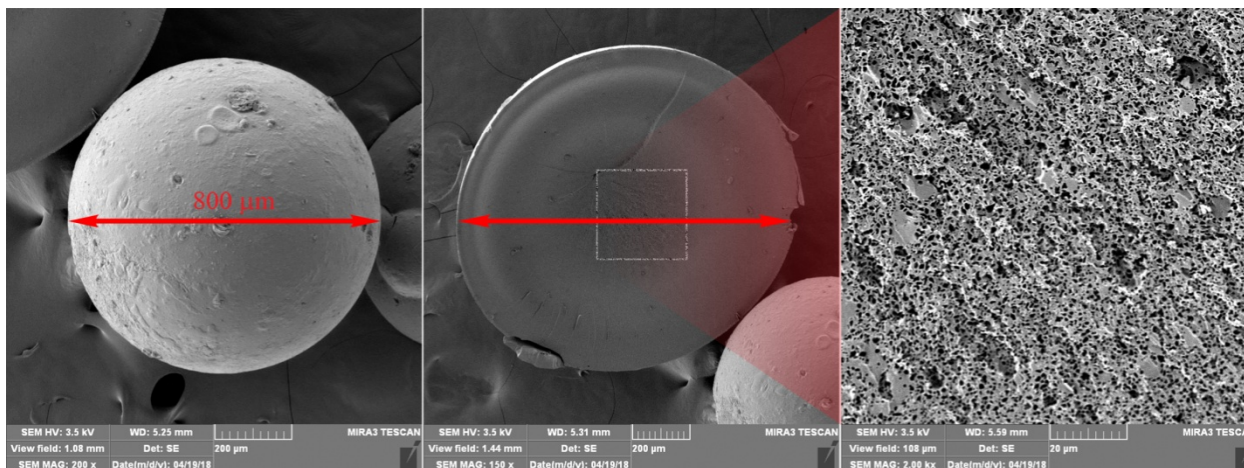
Faktori koji utiču na proces adsorpcije mogu biti sledeći:

- fizičke i hemijske karakteristike jona metala (oksidaciono stanje, jonski radius, molekulska masa, naelektrisanje),
- osobine adsorbenta (ukupna poroznost, veličina pora, aktivna površina, oblik i dimenzije adsorbenta i sl.),
- parametri procesa (temperatura, pH vrednost rastvora, sastav i koncentracija prisutnih jonskih vrsta, koncentracija adsorbenta i sl.).

U cilju određivanja mehanizma adsorpcije, vrši se analiza elektrostatičkih interakcija i formiranja površinskih kompleksa između adsorbenta i adsorbata, i određuju se prisutni kompleksi, hemijske reakcije, ravnotežne konstante, bilans mase i naelektrisanja. Rezultati se analiziraju u funkciji parametara sredine kao što su: pH vrednost rastvora, temperatura, jonska jačina rastvora i površinska prekrivenost adsorbenta. pH vrednost rastvora je veoma značajna u određivanju adsorpcionog kapaciteta materijala i regulisanju stepena uklanjanja jona teških metala i farmaceutika iz vodenih rastvora. Joni metala se, zavisno od pH vrednosti, u rastvoru nalaze u različitim hemijskim oblicima, te za svaki metal postoji optimalan opseg pH vrednosti pri kojoj se postiže maksimalna efikasnost uklanjanja. Povećanjem pH vrednosti dolazi do formiranja kompleksa  $[M(OH)_4]^{2-}$  i taloženja jona metala u vidu hidroksida, karbonata i različitih oksida. Sa smanjenjem pH vrednosti rastvora može doći do rastvaranja karbonata, sulfida, alumosilikata i hidroksida i povećava se desorpcija metalnih katjona zamenom sa  $H^+$  jonima [25].

Pogonska sila za adsorpciju je razlika koncentracije adsorbata u rastvoru i u graničnom sloju. Brzina adsorpcije proporcionalna je slobodnoj površini adsorbenta i najveća je na samom početku, jer je i slobodna površina adsorbenta na početku najveća. Nakon određenog vremena uspostavlja se ravnoteža između procesa adsorpcije i desorpcije. Kinetika adsorpcije takođe zavisi od različitih fizičko-hemijskih parametara: temperature, pH vrednosti rastvora, početne koncentracije zagađujućih materija u rastvoru, mase adsorbenta, prisustva drugih katjona i anjona (kompetitivna adsorpcija), jonske izmene, dodirne površine, vremena kontakta i brzine mešanja, kao i karakteristika i tipa adsorbenta (dimenzije, oblik i broj pora, aktivna površina).

Priroda adsorbenta je određena njegovim hemijskim sastavom, specifičnom površinom, strukturom i poroznošću. Razlikuju se organski i neorganski adsorbenti, prirodnog ili sintetskog porekla. Struktura adsorbenta može biti kristalna, amorfna ili kombinovana. Stepens adsorpcije srazmeran je specifičnoj aktivnoj površini adsorbenta (efikasnost adsorbenta se povećava sa povećanjem specifične površine), a specifična površina adsorbenta se povećava sa povećanjem poroznosti i zavisi od veličine pora. Adsorbent sfernog oblika je najpovoljniji za adsorpciju, a sa povećanjem poroznosti i aktivne površine, adsorpcija je efikasnija. Mikrografski prikaz sintetisanog LMS adsorbenta sfernog oblika porozne strukture prikazan je na Slici 13.



Slika 13. Mikrografski prikaz sintetisanog LMS adsorbenta sfernog oblika, izrazito porozne strukture

Imajući u vidu veliki uticaj pH vrednosti na prisutne jonske vrste, naelektrisanje površine adsorbenta i površinska svojstva adsorbenta, samim tim pH utiče na efikasnost adsorpcije. Kao rezultat promene pH vrednosti rastvora može doći do protonacije ili disocijacije površinskih funkcionalnih grupa adsorbenta. Orijehtacija čestica zagađujuće supstance takođe ima značajan uticaj na adsorpciju, pošto u odnosu na orjentaciju asimetričnih jonskih i molekulskih vrsta zavisi



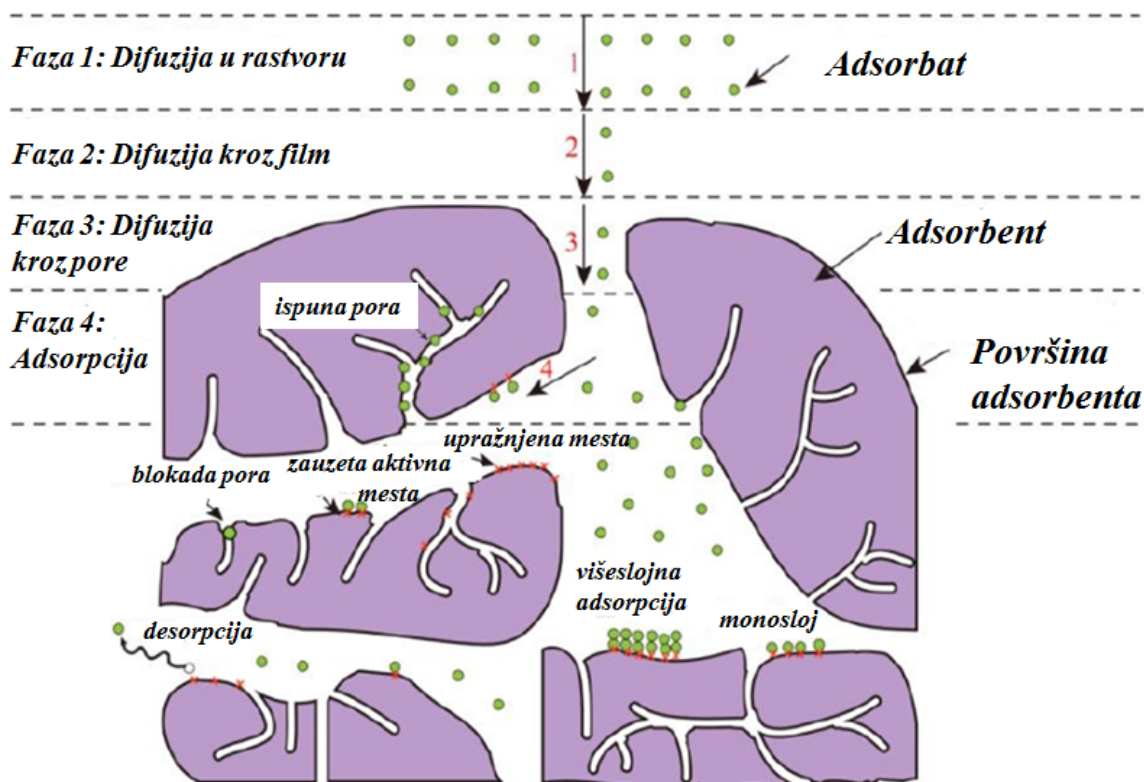
broj čestica koje mogu da se vežu za jedinicu površine. Na kraju, vreme kontakta adsorbenta i adsorbata utiče na efikasnost adsorpcije. Bržu fazu karakteriše veći broj aktivnih centara na adsorbentu, dok u sporijoj fazi, zajedno sa postepenim zauzimanjem aktivnih mesta, adsorpcija postaje manje efikasna.

Veličina pora takođe ima uticaja na adsorpciju. Dubinin, 1960. godine predložio je klasifikaciju pora, kasnije usvojenu od IUPAC-a (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [116], datu u Tabeli 3.

Tabela 3. Klasifikacija pora u adsorbentu, prema IUPAC-u

Klasifikacija	Veličina pora (nm)
Mikropore	$\leq 2$
Mezopore	2 - 50
Makropore	$> 50$

Na poroznim adsorbentima, difuzioni prenos u procesima adsorpcije odvija se u četiri faze: 1) faza prenosa adsorbata u rastvoru, 2) difuzija adsorbata preko tečnog filma na spoljnoj površini adsorbenta, 3) difuzija adsorbata kroz pore adsorbenta, odnosno duž zidova unutrašnjih pora (unutarčestična difuzija) i 4) faza adsorpcije (u monosloju ili višeslojne) na aktivnim mestima na površini adsorbenta, što je ilustrovano na Slici 14 [80].



Slika 14. Šematski prikaz procesa difuzije i adsorpcije na poroznom adsorbentu [80]

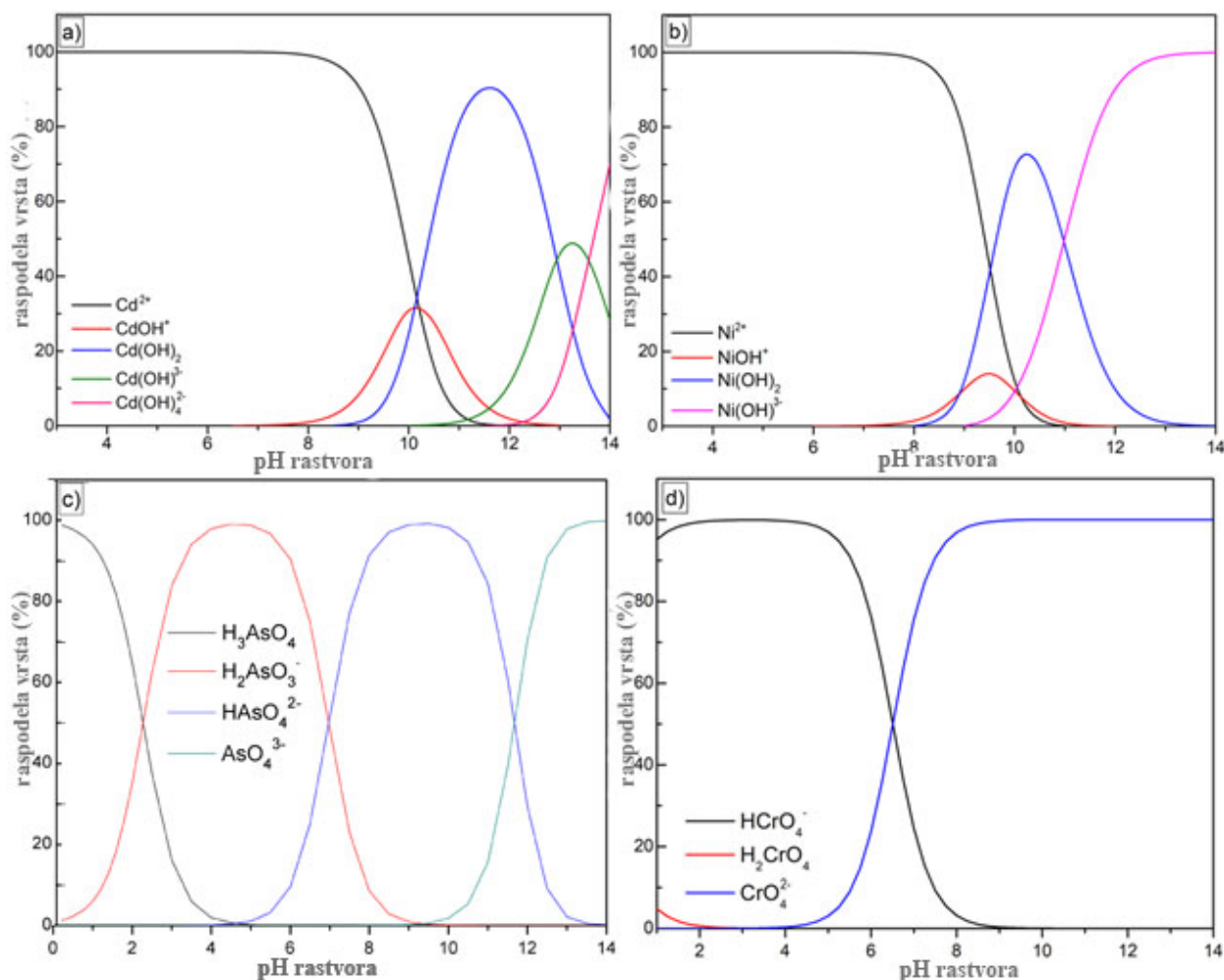
Različiti matematički modeli razvijeni su u cilju kvantifikacije odnosa parametara adsorpcije i numeričkog prikaza odnosa različitih nezavisnih parametara (početne koncentracije zagađujuće supstance, pH vrednosti rastvora, vremena kontakta, mase adsorbenta itd.) sa zavisnim parametrima (kapacitet adsorpcije). Ključni modeli procesa adsorpcije su ukratko predstavljeni u poglavlju 2.11.

## 2.9. Uklanjanje jona teških metala i oksianjona adsorpcijom

### 2.9.1. Uklanjanje jona kadmijuma

Kadmijum je u vodama za piće i otpadnim vodama ( $\text{pH} < 8$ ) prisutan u obliku rastvornog  $\text{Cd}^{2+}$  jona. Pri  $\text{pH} 6 - 12,5$  u rastvoru je prisutna  $\text{CdOH}^+$  hidrolitička vrsta, dok se u alkalnoj sredini, već pri  $\text{pH} > 7,2$  stvara nerastvorni talog kadmijum karbonata  $\text{CdCO}_3$ , a pri  $\text{pH} > 7,9$ , stvara se nerastvorni beli talog kadmijum-hidroksida,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  [25].  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  se lako rastvara u kiselinama,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$ , i ne rastvara se u bazama. Ukoliko se rastvara u amonijaku ili cijanidima nastaju kompleksni joni, i to tetraaminkadmijum(II)-jon [ $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{42+}$ ] i tetracijanokadmijat(II)-jon [ $\text{Cd}(\text{CN})^{42-}$ ]. Visok sadržaj karbonata ili sulfida takođe uzrokuje taloženje  $\text{Cd}^{2+}$  jona. U okviru ovog naučnoistraživačkog rada prikaz prisutnih jonskih vrsta kadmijuma u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti rađen je korišćenjem MINTEQ. 3.0 softvera (Slika 15a).

Uklanjanje jona kadmijuma može se postići različitim metodama poput hemijskog taloženja, koagulacije, elektrohemijski ili pak membranskom separacijom, međutim zbog operativnih manjih troškova i povoljnijeg uticaja na životnu sredinu adsorpcija je najčešće u primeni [25,64]. Kod istraživanja koja se bave uklanjanjem  $\text{Cd}^{2+}$  jona adsorpcijom na materijalima koji nisu biljnog porekla, npr. leteći pepeo, utvrđuje se uticaj prisutnih oksida ( $\text{CaO}$ ) koji imaju značajan uticaj na efikasnost adsorpcije, kao i uticaj kontaktnog vremena, temperature i pH vrednosti na uklanjanje  $\text{Cd}$ . Proces adsorpcije može se opisati kinetičkim modelom prvog reda, a odlučujući stupanj za brzinu reakcije je unutarčestična difuzija u porama letećeg pepela [91]. Kod istraživanja uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona biosorbentima, koriste se hitosan, zelene alge, glina, zeolit, tresetna mahovina, lignoceluloza [117], kao i lignin (prirodan, kraft i organosolv) [25]. Kod uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona kraft i organosolv ligninom postignuti su maksimalni adsorpcioni kapaciteti od  $36,6 \mu\text{mol/g}$  za kraft lignin pri  $\text{pH} 6,5$  rastvora početne koncentracije  $25 \text{ mg/L}$ . Zaključeno je da elektrostatička interakcija slabog jonskog tipa može biti osnovni mehanizam za adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}$  jona u ispitana četiri biosorbenta na bazi lignina [25]. Druga studija adsorpcije kraft lignina ukazala je na najveći adsorpcioni kapacitet upravo uklanjanja  $\text{Cd}$ , u odnosu na druge teške metale  $\text{Cd}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II})$  [118]. Adsorpcioni kapacitet lignina poreklom iz breze i drveta vrbe iznosio je od  $6,7-7,5 \text{ mg g}^{-1}$  [119], sve do maksimalno dostignutih kapaciteta kraft lignina od  $175,4 \text{ mg g}^{-1}$  [120] na povišenoj temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kinetički model pseudo drugog reda ustanovljen je pri tom procesu. Ispitivane su i mogućnosti uklanjanja kadmijuma funkcionalizovanim adsorbentima na bazi lignina. Na primer, hitin/kraft lignin adsorpcioni materijal sintetisan povezivanjem preko  $-\text{OH}$  veza između hitina i kraft lignina postigao je  $98,4 \%$  uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora početne koncentracije  $25 \text{ mg/L}$  kadmijuma [48]. Tabela 7 daje prikaz maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ( $q_{\text{max}}$ ) adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala i DCF.



Slika 15. Prikaz prisutnih jonskih vrsta: a)  $\text{Cd}^{2+}$ , b)  $\text{Ni}^{2+}$ , c)  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$  i d)  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$  korišćenjem MINTEQA. 3.0 softvera ( $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 308 \text{ K}$ )

### 2.9.2. Uklanjanje jona nikla

U okviru ovog naučnoistraživačkog rada prikaz prisutnih jonskih vrsta nikla u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti rađen je korišćenjem MINTEQA. 3.0 softvera. Nikl je u kiseljoj sredini, kao i u prirodnim vodama dominantno prisutan u obliku  $\text{Ni}^{2+}$  jona (do pH 7). Od pH vrednosti iznad 7 javlja se i  $\text{NiOH}^+$  vrsta,  $\text{Ni(OH)}_2$  od  $\text{pH} \geq 8$  i  $\text{Ni(OH)}_2$  od  $\text{pH} \geq 9$  koja ostaje dominantna u izrazito baznim rastvorima (Slika 15b).

Kapacitet prirodnih adsorbenata za uklanjanje jona  $\text{Ni}^{2+}$  varira u zavisnosti od izabranog polaznog materijala i daljih modifikacija. Adsorpcioni materijal na bazi biomase poreklom od afričke uljne palme, funkcionalizovan nanočesticama aluminijum oksida, dostigao je stepen uklanjanja jona nikla od 87,06 %, pri pH 6,0. Bioadsorpcioni materijal na bazi hitin-lignina dostigao je maksimalni adsorpcioni kapacitet od  $5,28 \text{ mg g}^{-1}$  [48], dok su značajno više vrednosti postignute za hitin-lignin hibridni materijal ( $70,41 \text{ mg g}^{-1}$ ) [49] sa početnom koncentracijom od  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Proces adsorpcije može se opisati kinetičkim modelom pseudo drugog reda (tip 1) [49]. Rezultati adsorpcije jona  $\text{Ni}^{2+}$  na LMS adsorbentu ( $49,42 \text{ mg g}^{-1}$ ) u okviru ove naučnoistraživačke disertacije postignuti su sa znatno nižom početnom koncentracijom od  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , i bili su najniži u odnosu na druge ispitivane jone teških metala i DCF-a ( $\text{DCF} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Cr(VI)} > \text{As(V)} > \text{Ni}^{2+}$ ), što će biti detaljno prikazano u rezultatima disertacije. Prikaz maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ( $q_{\text{max}}$ ) adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje jona nikla, drugih teških metala i DCF-a dat je u Tabeli 4.

### 2.9.3. Uklanjanje arsenata

Uklanjanje jona arsena iz vode, kao što je slučaj i sa ostalim jonima teških metala, u velikoj meri zavisi od As jonskih vrsta i stabilnih anjonskih As oblika prisutnih u vodi koja se tretira, njegove mobilnosti, a posebno od prisustva različitih hemijskih vrsta. U zavisnosti od pH vrednosti, As se najčešće javlja u obliku jednog od petovalentnih arsenatnih vrsta ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Važan faktor koji utiče na ponašanje As u sistemima za prečišćavanje voda je naelektrisanje jona koje ujedno utiče i na stepen i jačinu adsorpcije. U opsegu pH vrednosti karakterističnih za većinu voda u prirodi (pH 6,5 – 8,5) dominantni As joni su  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . U redukcionoj vodenoj sredini, As je prisutan u trovalentnom obliku koji u reakcijama disocijacije figurira u pet oblika:  $\text{H}_4\text{AsO}_2^{3+}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}^{3+}$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  i  $\text{AsO}_3^{3-}$ . U neoksidujućim uslovima As(III) je stabilan u obliku nejonizovane arsenitne kiseline ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) i arsenitnog anjona ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) [91]. Prikaz prisutnih jonskih vrsta arsena u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti rađen je korišćenjem MINTEQ. 3.0 softvera za potrebe ove doktorske disertacije (Slika 15c).

U cilju efikasne adsorpcije arsenata iz vodenih rastvora, različiti adsorbenti niske cene su predmet naučnoistraživačkih radova, poput poljoprivrednog otpada, smole, silike, letećeg pepela, nanomaterijala, lignina, oksida gvožđa i sl [121,122]. Na primer, efikasno uklanjanje As(V) može se postići primenom oksida gvožđa, gde se adsorpcija arsena postiže formiranjem kompleksa sa hidrosilnim grupama (monodentni mononuklearni kompleksi), kao i bidentnih kompleksa sa nižim stepenom adsorpcije kroz razmenu liganda [91]. Lignin je takođe uspešan u uklanjanju As jona do 98,65% [123]. Adsorpcija na biomasi poreklom od šećerne trske, sa početnom As(V) koncentracijom of  $65 \text{ mg L}^{-1}$ , dostigla je  $11,9 \text{ mg g}^{-1}$ , dok su znatno više vrednosti postignute sa lignin mikrosferama u ovoj disertaciji (tj.  $51,53 \text{ mg g}^{-1}$  sa **A-LMS\_5** i  $62,5 \text{ mg g}^{-1}$  sa **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, izračunati primenom Lengmirovog modela), što će biti detaljno predstavljeno u rezultatima. Prikaz maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ( $q_{\text{max}}$ ) adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje arsenata, kao i drugih jona teških metala i DCF-a, dat je u Tabeli 4.

### 2.9.4. Uklanjanje hromata

U zavisnosti od pH vrednosti, različite jonske vrste hroma su prisutne u vodenim rastvorima. U okviru ovog naučnoistraživačkog rada prikaz prisutnih jonskih vrsta hroma u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti rađen je korišćenjem MINTEQ. 3.0 softvera (Slika 13d). Pri niskom pH (pH <1), dominantna vrsta je  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . U opsegu pH vrednosti između 1 - 6, dominiraju  $\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}$ , dok je pri pH vrednostima višim od 8 najviše prisutan  $\text{CrO}_4^{2-}$  jon. U prirodnim vodnim tokovima (pH 6,5 – 8,5), prisutni jonski oblici toksičnog Cr(VI) su  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , i odlikuju se priličnom rastvorljivošću i mobilnošću u vodi [108]. Zbog potvrđene velike toksičnosti i u cilju smanjenja negativnog uticaja na zdravlje ljudi i životnu sredinu, neophodno je adekvatno prečišćavanje industrijske otpadne vode pre ispuštanja u prirodne vodotokove.

U principu, biosorpcioni kapacitet za uklanjanje anjonskih zagađivača, kao što su Cr(VI) i As(V), je mnogo niži od kapaciteta za uklanjanje katjona [124]. To je potvrđeno adsorpcionim ispitivanjima korišćenjem npr. rezidualne biomase funkcionalizovane nanočesticama aluminijum oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), gde je uklonjeno 4 % Cr(VI) u odnosu na 92,02 % Cd jona i 87,06 % Ni jona [8]. Međutim, u studiji uklanjanja teških metala kraft ligninom, upravo je najviši adsorpcioni kapacitet postignut sa Cr(VI) >> Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) [118]. U okviru ispitivanja adsorpcije sa hitosan–lignin kompozitom, dostignut je kapacitet od  $17,8 \text{ mg g}^{-1}$  [50] uz početnu koncentraciju od  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Maksimalni adsorpcioni kapaciteti za uklanjanje Cr(VI) jona postignuti su upotrebom kompozita magnetit - lignin i to do  $100,9 \text{ mg g}^{-1}$  [44] pri veoma visokoj početnoj koncentraciji jona ovog teškog metala od  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . Kinetika procesa u oba slučaja bila je opisana kinetičkim modelom pseudo drugog reda [44,50]. Prikaz maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ( $q_{\text{max}}$ ) adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje hromata, kao i drugih jona teških metala i DCF-a, dat je u Tabeli 4.

Može se zaključiti da adsorpcija jona teških metala prirodnim adsorbentima (biosorbentima) u odnosu na druge metode prečišćavanja ima primat u naučnoistraživačkim radovima u poslednje vreme, u cilju pronalaženja najefikasnijeg rešenja primenom dostupnih sirovina niske cene, poreklom iz sekundarnih sirovina.

## 2.10. Uklanjanje diklofenaka adsorpcijom

Kao posledica velikih količina farmaceutika u upotrebi, poput diklofenaka, sve veća količina završava u otpadnim vodama i, na kraju, vodi za piće [109,110]. Praćenje koncentracije farmaceutika u vodi nije obuhvaćeno konvencionalnim monitoringom, te se preporučuje uspostavljanje maksimalno dozvoljenih koncentracije u vodi za piće [3] i razvoj metoda za uklanjanje farmaceutika iz vode. Poput uklanjanja teških metala iz otpadne vode, i u slučaju farmaceutika adsorpcija nudi efikasan, ekološki prihvatljiv i ekonomski održiv način uklanjanja [11,29,38,48,49,97,110].

Bioadsorbenti se u poslednje vreme sve više ispituju u cilju procene kapaciteta za uklanjanje DCF-a iz otpadne vode. U studiji adsorpcije DCF-a hitozanskim filmom [110] dostignut je maksimalni adsorpcioni kapacitet od 10 mg g<sup>-1</sup>, slično kao i kod adsorpcije DCF-a na hemijski modifikovanom hitozanu gde je adsorpcioni kapacitet iznosio 9,33 mg g<sup>-1</sup> [125]. Znatno veći kapaciteti dobijeni su upotrebom kompozitnih čestica hitozana modifikovanih kopolimerizacijom sa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, u vrednostima do 164 mg g<sup>-1</sup> [4], dok je sa hitozanom umreženim polietilen iminom prijavljeno do 253,3 mg g<sup>-1</sup> na povišenim temperaturama [126]. Uklanjanje DCF-a iz vodenog rastvora testirano je pomoću ostataka obrade crvenog grožđa roda Izabel i dostignut je kapacitet od 76,98 mg g<sup>-1</sup>, pri čemu je lek potpuno adsorbovan tek nakon 72 h kontakta [127]. To je mnogo efikasnije u poređenju s drugim tipovima biomase, poput pirinčane ljuske i mekinja (0,69 i 0,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, redom) [127]. Metalo-organski kompoziti (eng. *metal-organic frameworks*, MOFs), kao što je zeolit-imidazol kompozit, testirani su za adsorpciju DCF-a. Zeolit-imidazol kompozit funkcionalizovan sa cetiltrimetilamonijum bromidom dosegao je adsorpcioni kapacitet do 60,58 mg g<sup>-1</sup> [128], na povišenoj temperature (200 °C), dok je zeolit obložen magnetnim nanočesticama dostigao 95,56 mg g<sup>-1</sup> [129,130].

Radi poređenja, proučavano je uklanjanje DCF-a adsorpcijom na aktivnom uglju u koloni sa fiksnim slojem, gde se dostignuti adsorpcioni kapaciteti kreću od 13,78 mg g<sup>-1</sup> [130] do 63,7 mg g<sup>-1</sup> [131]. Predmet ove doktorske disertacije, sintetisani LMS adsorbent je postigao najviši adsorpcioni kapacitet pri uklanjanju DCF-a u odnosu na sve ispitivane jone teških metala (DCF >> Cd<sup>2+</sup> > Cr(VI) > As(V) > Ni<sup>2+</sup>), što će biti detaljno prikazano u rezultatima disertacije. Spontana adsorpcija DCF-a praćena je mehanizmima fizičke i hemisorpcije, potvrđena negativnim promenama slobodne Gibsove energije [62,71,86,132]. Pregled maksimalnih adsorpcionih kapaciteta postignutih upotrebom adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala i DCF-a dat je u Tabeli 4.

Tabela 4. Prikaz maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta ( $q_{max}$ ) adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala i DCF-a ( $mg\ g^{-1}$ )

Referenca	Adsorbent	Početna konc. ( $mg\ L^{-1}$ )	T ( $^{\circ}C$ )	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr(VI)	As(V)	DCF	Adsorpcione izoterme, kinetika
Baso et al. (2004) [117]	Lignin (Sigma-Aldrič)	5 - 100	28	48,3					Lengmir
Demirbas (2004) [119]	Lignin (iz breze)		25	6,7					Lengmir
Demirbas (2004) [119]	Lignin (iz vrbe)		25	7,5					Lengmir
Albadarin et al. (2011) [108]	Lignin (Sigma-Aldrič)	50 - 100	25			31,6 60,4	–		Dubin-Raduškevič; mehanizam međučestične difuzije; pseudo-drugi red $k_2 = 1,43 \times 10^{-4} g\ mg^{-1}\ min^{-1}$
Xu et al. (2012) [123]	Lignin	0.1	40				98,65%		
Šćiban et al. (2011) [118]	Kraft lignin*		20	0,073**		0,213**			Frojndlih (for Cd <sup>2+</sup> ) Lengmir (for Cr(VI))
Mohan et al. (2006) [120]	Lignin (iz procesa obrade eukaliptusa; crna tečnost)		10	59,58					Lengmir; mehanizam međučestične difuzije; pseudo-drugi red $k_2 = 1,88 \times 10^2 g\ mol^{-1}\ h^{-1}$
Mohan et al. (2006) [120]	Lignin (iz procesa obrade eukaliptusa; crna tečnost)		40	175,36					Lengmir; mehanizam difuzije čestica; pseudo-drugi red $k_2 = 0,46 \times 10^2 g\ mol^{-1}\ h^{-1}$
Manjarez-Nevarez et al. (2011) [31]	Nanokompozit celuloza – lignin	0,435	25				26,32 %		
Song et al. (2015) [44]	Magnetit - lignin komposit	150	25			100,9			Lengmir; jednoslojni model pseudo-drugi red $k_2 = 0,32 \times 10^{-2} g\ mg^{-1}\ min^{-1}$

Tajernia et al. (2014) [133]	Šećerna trska (pulpa)	65	24		11,9	Lengmir i Frojndlih; pseudo-drugi red
Antunes et al. (2012) [127]	Isabel grožđe (pulpa)	25-50	25		76,98	Frojndlih Pseudo-drugi red $k_2 = 2 \cdot 16 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Taleb et al. (2016) [42]	Impregnirana amino-modifikovana nanoceluloza sa Fe oksidom	1	25		26	Freundlich i Dubinin–Raduškevic modeli; pseudo-drugi red $k_2 = 5,4 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Cardenas-Gonzalez et al. (2017) [134]	Biomasa poreklom od gljiva obložena Fe oksidom	11-30	30		83–97%	
Huang et al. (2019) [135]	Lignin modifikovan tri-etilentetraaminom (TETA)	50	25	0,74 %	62,5	Lengmir; pseudo-drugi red
Herera-Baros et al. (2018) [8]	Biomasa iz pulpe sa nanočesticama aluminijuma		28	4 %		
Bartčak et al. (2017) [49]	Hitin-lignin hibrid	25 - 100	25	70,41		Lengmir; pseudo-drugi red – tip 1 $k_2 = 0,86 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Rici et al. (2019) [110]	Hitosan film	2,5 - 10	25		10	Frojndlih i Temkin pseudo-drugi red
Pereira et al. (2014) [125]	Hemijski modifikovani hitosan	30	25		9,33	pseudo-drugi red $k_2 = 3,83 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Shaopeng et al. (2016) [4]	Hitosan/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> komposit	100	25		164	Lengmir; pseudo-drugi red $k_2 = 7,9 \times 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$



Lu et al. (2019) [126]	PEI hitosan	50 - 800	35					253,3	Lengmir; pseudo-drugi red $k_2 = 0,94 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Nair et al. (2014) [50]	Hitosan–lignin kompozit	50	27				17,80		Lengmir; pseudo-drugi red $k_2 = 0,18 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Visokovski et al. (2014) [48]	Hitin/Lignin biosorbent	30	25	5,9	5,28				
Harmita et al. (2009) [25]	kraft lignin iz stabla drveta	25	25	28,7***					Sips jednačina; Slaba jonska izmena
Kodadadi et al. (2015) [136]	Magnetne hitosan/Fe-Zr nanočestice	2000	25				10		Lengmir i Frojndlih;
Atia et al. (2013) [129]	Zeolit sa magnetnim nanočesticama	0,1	30					95,56	Frojndlih
Lin et al. (2015) [128]	Zeolit - imidazol kompozit	20	40					60,58	Lengmir; pseudo-drugi red $k_2 = 6,53 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Popović et al. (2019) [63]	Lignin microsferе (amino-modifikovane, A-LMS)	10	25	74,84	49,42	54,20	53,12		Lengmir; pseudo-drugi red (Cd <sup>2+</sup> ) $k_2 = 1,48 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; (Ni <sup>2+</sup> ) $k_2 = 0,97 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; for Cr(VI) $k_2 = 1,73 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; As(V) $k_2 = 0,75 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$

\*otpad iz industrije papira; \*\*mmol/g; \*\*\* $\mu\text{mol/g}$

## 2.11. Modelovanje procesa adsorpcije

Modelovanje procesa adsorpcije koristi se u cilju što preciznijeg podešavanja vrednosti procesnih promenljivih, što je značajno za optimizaciju procesa, povećanje efikasnosti sintetisanih adsorbenata, kao i sa aspekta zaštite životne sredine. Moguće je izraditi modele simulacije procesa kojima bi se mogle predvideti ravnotežne koncentracije i raspodele komponenata čvrste faze i rastvora. Modelovanje se izvodi radi optimizacije rada budućeg postrojenja za tretman, kao i za postizanje maksimalnog iskorišćenja i kapaciteta samog adsorbenta [137].

### 2.11.1. Adsorpcione izoterme

Odnos ravnotežne koncentracije adsorbata u vodenom rastvoru (otpadnoj vodi) i količine adsorbata vezanog po jedinici mase adsorbenta predstavljen je adsorpcionim izotermama, u zavisnosti od vrste i prirode interakcija između adsorbata i adsorbenta na određenoj temperaturi. Do adsorpcione izoterme se dolazi na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih eksperimentima adsorpcije na konstantnoj temperaturi u kojima se različite količine adsorbenta dovode u kontakt sa različitim rastvorima adsorbata. Nakon završenih eksperimenata, adsorbent se odvajaju od rastvora i određuje se preostala koncentracija adsorbata u rastvoru. Izoterma opisuje ravnotežni proces i definiše odnos između koncentracije rastvorene supstance u rastvoru u stanju ravnoteže ( $C_e$ ) i adsorbovane supstance na površini adsorbenta po jedinici mase ( $q_e$ ), pri konstantnoj temperaturi [138].

Masa adsorbata (jona teških metala, oksianjona i diklofenaka) koja je adsorbovana po jedinici mase uzorka predstavlja adsorpcioni kapacitet **LMS** adsorbenta. Adsorpcioni kapacitet ( $q_e$ ) se izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

gde je:  $q_e$  – masa adsorbata adsorbovana po jedinici mase LMS adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_0$  i  $C_e$  – masene koncentracije jona teških metala i diklofenaka na početku eksperimenta i ravnotežna koncentracija dostignuta na kraju ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  – zapremina vodenog rastvora (L) i  $m$  – masa LMS adsorbenta (g).

U literaturi se može naći veliki broj ravnotežnih modela koji se koriste za modelovanje adsorpcije u vodenom rastvoru [62,137,139], neki od najznačajnijih su prikazani u Tabeli 5. U nastavku poglavlja detaljnije će biti predstavljeni modeli koji su korišćeni za analizu LMS adsorpcije teških metala i diklofenaka, i to: Lengmirova [140], Frojndlihova, Temkinova i Dubinin–Raduškevičeva adsorpciona izoterma, na 298, 308 i 318 K [63].

**Lengmirova izoterma** (eng. *Langmuir*) opisuje jednoslojnu adsorpciju, tj. adsorpciju u monosloju. Smatra se, prema ovom modelu, da postoji određeni, ograničeni broj aktivnih mesta na površini adsorbenta gde mogu da se vežu molekuli adsorbata, pa adsorpcija ne može trajati neograničeno. Svi takvi aktivni centri na površini adsorbenta su energetski jednaki, interakcije između adsorbovanih molekula se ne dešavaju i čestice adsorbata ne mogu da se kreću po površini adsorbenta. Pri dostizanju ravnoteže, proces adsorpcije se završava [141,142]. Jednačina Lengmirovog modela prikazana je u Tabeli 5, (jednačina 2), gde  $q_e$  predstavlja masu adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  je ravnotežna masena koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) predstavlja maksimalnu količinu adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta potrebnu za formiranje monosloja na površini adsorbenta, dok je  $b$  Lengmirova konstanta ( $\text{L mg}^{-1}$ ). Koeficijent adsorpcije ( $K_L$ ) predstavlja odnos konstanti brzine adsorpcije i desorpcije u zavisnosti od temperature, i izračunava se preko recipročne vrednosti molariteta pri kome je zauzeta polovina od ukupnog broja aktivnih centara na površini adsorbenta. Zavisnost  $q_e$  od

$C_e$  je linearna, kada je  $K_L C_e \ll 1$ , tj.  $q_e = q_m K_L C_e$ . Kad je  $K_L C_e \gg 1$ , tada  $q_e$  dostiže graničnu vrednost  $q_m$ . Konstante  $q_m$  i  $K_L$  se određuju korišćenjem linearnog oblika Lengmirove jednačine, iz odsečka i nagiba linearnog dijagrama zavisnosti  $q_m$  i  $C_e$ .

Tabela 5. Prikaz značajnijih modela adsorpcionih izoterma

Naziv modela	Nelinearna forma	Linearizovana forma	Redni br. jednačine
Lengmirova izoterma	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$ $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	(2)
Frojdlihovala izoterma	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	(3)
Temkinova izoterma	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	(4)
Dubinin–Raduškevič	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	(5)
Totova izoterma	$q_e = \frac{K_T C_e}{(\alpha_t + C_e)^{1/t}}$	$\ln \frac{q_e}{K_t} = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(\alpha_t + C_e)$	(6)
Sipsova izoterma	$q = \frac{K_s a_s C^{\beta_s}}{1 + a_s C^{\beta_s}}$	$\ln\left(\frac{q}{K_s - q}\right) = \ln a_s + \beta_s \ln C$	(7)
Ridli–Peterson model	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^g}$	$\ln K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 = g \ln(C_e) + \ln(\alpha_R)$	(8)
Hil izoterma	$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{nH}}{K_H + C_e^{nH}}$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_H)$	(9)

\*  $K_T, K_s, K_R, K_H$ , odgovarajuće konstante adsorpcije.

**Frojdlihovala izoterma** (eng. *Freundlich*) se koristi u slučajevima kada je površina adsorbenta heterogena i sadrži različite energije adsorpcije, usled eksponencijalne raspodele aktivnih centara. U tim slučajevima dolazi do formiranja višeslojne adsorpcije [143]. Jednačina Frojdlihove izoterme prikazana je u Tabeli 5, (jednačina 3), gde  $q_e$  predstavlja masu adsorbata po jedinici mase adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  je ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  je Frojdlihovala konstanta ( $\text{mol}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1}$ ).  $1/n$  predstavlja Frojdlihov bezdimenzioni parametar koji definiše jačinu adsorpcije. Kada je  $n = 1$ , podela između dve faze je nezavisna od koncentracije i reč je o linearnoj adsorpciji i adsorpcionim centrima jednake energije. Vrednost  $1/n < 1$  ukazuje na monoslojnu adsorpciju (Lengmirov adsorpcioni model), dok  $1/n > 1$  ukazuje na kooperativnu adsorpciju, veću adsorpciju pri nižim koncentracijama, kao i postojanje velikog udela aktivnih centara sa visokom energijom. Kada je vrednost  $1/n$  blizu 0, radi se o heterogenijoj površini adsorbenta, dok je pri  $1/n = 1$  [69]. Nedostatak Frojdlihovog adsorpcionog modela je što nije predviđeno postojanje maksimalne adsorpcije, iako se eksperimentalno vidi da količina adsorbata koja se adsorbuje ne raste neograničeno sa porastom njegove koncentracije u rastvoru. Linearni oblik Frojdlihove izoterme dobija se prirodnim logaritmovanjem (prava linija u koordinatnom

sistemu  $\ln q_e - \ln C_e$ , i iz nagiba dobijene prave dobija se parametar  $n$ , a konstanta  $K_F$  iz njenog odsečka [144].

**Temkinova izoterma**, za razliku od Lengmirove, pretpostavlja da površina adsorbenta sadrži mesta sa različitim energijama adsorpcije. Zbog interakcija adsorbent – adsorbat, u sloju adsorbenta energija svih adsorbovanih molekula linearno se smanjuje. Pri veoma niskim koncentracijama adsorbata dolazi do potpune adsorpcije na mestima sa vrlo visokom energijom [41]. Temkinova izoterma je predstavljena u Tabeli 5 (jednačina 4), gde  $q_e$  predstavlja, kao u prethodnim modelima, adsorbovanu masu adsorbata po jedinici mase adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  je ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $R$  je univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ J (mol K)}^{-1}$ ),  $T$  je apsolutna temperatura (K), a  $A_T$  ( $\text{L/g}$ ) i  $b_T$  su Temkinove konstante. Preko dijagrama zavisnosti  $q_e - \ln C_e$ , izračunavaju se konstante  $A_T$  i  $RT/b_T$  [98,145].

**Dubinin–Raduškevič izoterma** (eng. *Dubinin - Radushkevich*), opisuje mehanizam i prirodu adsorpcionog procesa, prvenstveno na poroznim adsorbentima. Bazira se na Polani-Dubininovoj teoriji koja pretpostavlja da je mehanizam adsorpcije u porama tipa zapreminskog punjenja, umesto formiranja filma na zidovima pora [96,107,108]. Dubinin–Raduškevič adsorpciona izoterma prikazana je u Tabeli 5 (jednačina 5), gde  $q_e$  predstavlja adsorbovanu masu adsorbata po jedinici mase adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  predstavlja jednoslojni kapacitet adsorpcije ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\beta$  je parametar u vezi sa srednjom vrednošću slobodne energije adsorpcije (jednačina 11) i  $\varepsilon$  je Polanijev potencijal, definisan kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

gde  $R$  predstavlja univerzalnu gasnu konstantu ( $\text{J (mol K)}^{-1}$ ),  $T$  apsolutnu temperaturu (K) i  $C_e$  ravnotežnu koncentraciju adsorbata u rastvoru ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Iz parametra  $\beta$  može se izračunati srednja vrednost slobodne energije adsorpcije adsorbata,  $E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ), iz beskonačne udaljenosti u vodenom rastvoru do same površine adsorbenta:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (11)$$

Logaritmovanjem Dubinin–Raduškevičeve adsorpcione izoterme dobija se jednačina pogodna za grafičko određivanje parametara  $q_m$  i  $\beta$ . Dijagram zavisnosti  $\ln q_e - \varepsilon^2$  predstavlja pravu, te se parametar  $\beta$  dobija iz nagiba dobijene prave, a  $q_m$  iz njenog odsečka.

## 2.11.2. Kinetika procesa adsorpcije

Kinetika procesa adsorpcije definiše mehanizam i brzinu uklanjanja zagađujućih materija iz vodenog rastvora, i jedna je od najvažnijih činilaca pri projektovanju adsorpcionih procesa i njihovoj praktičnoj primeni. Na efikasnost adsorpcije utiče vreme kontakta adsorbenta sa tečnom fazom, priroda adsorbenta i adsorbata, stepen zagađenosti vode i druge prisutne jonske vrste u rastvoru (kompetitivna adsorpcija), kao i eksperimentalni uslovi (temperatura, opseg pH vrednosti, brzina protoka vode itd). Stupanj koji određuje brzinu procesa adsorpcije je najsporiji stupanj u reakciji.

Veliki broj matematičkih modela, uz podršku niza eksperimentalnih podataka i teoretskih pretpostavki, detaljno opisuje mehanizam odvijanja procesa adsorpcije, red reakcije, konstante brzine adsorpcije, poput Lagergrenovog modela (eng. *Lagergeren*) pseudo-prvog reda, Hoovog (eng. *Ho*) modela pseudo-drugog reda, Elovičevog modela (eng. *Elovich*), Veber-Morisovog modela unutarčestične difuzije (eng. *Weber-Morris*), Bojdivog modela (eng. *Boyd*), Bengamovog modela (eng. *Bangham*), Dunvald-Vagner modela (eng. *Dunwald-Wagner*), modela difuzije na homogenoj čvrstoj površini (eng. *Homogenous Solid Diffusion, HSDM*), i drugih [146,147]. Prikaz izabranih jednačina značajnijih kinetičkih modela adsorpcije dat je u Tabeli 6 i 7.

Tabela 6. Prikaz značajnijih kinetičkih modela adsorpcije

Naziv modela	Nelinearna jednačina	Linearizovana jednačina	Redni br. jednačine
Pseudo-prvi red	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	(12)
Pseudo-drugi red	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	(13)
Drugi red	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	$\frac{t}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$	(14)
Elovič	$q_t = \ln^{(\alpha_E \beta_E)} / \beta_E + \ln t / \beta_E$		(15)

**Pseudo-prvi red.** Kinetički model pseudo-prvog reda (eng. *Pseudo First Order, PFO*) opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta za vezivanje adsorbata na površini adsorbenta. Po ovom modelu jedna vrsta adsorbata reaguje sa jednim aktivnim centrom formirajući adsorpcioni kompleks. Može se izraziti na osnovu jednačine za adsorpcioni sistem [146]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

gde  $k_1$  predstavlja konstantu brzine adsorpcije pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  količinu adsorbata po jedinici mase adsorbenta u ravnotežnom stanju ( $\text{mg g}^{-1}$ ), a  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) predstavlja količinu adsorbata po jedinici mase adsorbenta u jedinici vremena  $t$ .

Integraljenjem prethodne jednačine sa graničnim uslovima  $t = 0, q_t = 0$  i  $t = t, q_t = q_t$  dobija se njen pojednostavljeni, linearizovani oblik, Lagergrenova jednačina (Tabela 6) [146]. Model pseudo-

prvog reda najbolje opisuje rane faze adsorpcionih procesa, nakon čega dolazi do značajne promene koncentracije adsorbata u rastvoru i smanjenja broja slobodnih mesta za adsorpciju, pa ovaj model u toj fazi ne opisuje proces u zadovoljavajućoj meri. Vrednost konstante  $k_1$  može se dobiti iz nagiba linearizovane krive, linearnom regresijom, u zavisnosti od početne koncentracije.

**Pseudo-drugi red.** Model pseudo-drugog reda, tj. PSO model (eng. *Pseudo Second Order*) podrazumeva da je stepen zauzetosti adsorpcionih centara proporcionalan kvadratu broja slobodnih i zauzetih mesta, a to je takođe proporcionalno količini adsorbovanih jona teških metala i/ili dikolfenaka [147]. Kada se dostigne ravnoteža, brzina adsorpcije je veoma mala. Model pseudo-drugog reda se često izražava i sledećom jednačinom [148]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

gde  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) predstavlja konstantu brzine adsorpcije pseudo-drugog reda, dok su  $q_e$  i  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) količine adsorbata po jedinici mase adsorbenta u ravnotežnom stanju i u jedinici vremena  $t$ .

Integraljenjem ove jednačine, sa graničnim uslovima  $q_t=0$ ,  $q_t = q_t$  i  $t=0$ ,  $t = t$ , dobija se njen linearni oblik. Vrednosti konstante  $k_2$  i ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta  $q_e$  dobijaju se prema eksperimentalnim podacima fitovanjem jednačine metodom najmanjih kvadrata ili na osnovu odsečka i nagiba krive zavisnosti  $t/q_t$  od  $t$  [149].

**Elovičev model**, ili model prema grupi autora Roginski-Zeldovič-Elovič (eng. *Roginsky-Zeldovich-Elovich*) primarno se koristio za ispitivanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbentima, a kasnije, za opis kinetike adsorpcije u vodenim rastvorima, npr. teških metala na aktivnom uglju [147], boja na prirodnim adsorbentima [150] i sl. Model može da se izrazi i na sledeći način:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_E \exp(-\beta_E q_t) \quad (18)$$

gde  $\alpha_E$  predstavlja početnu brzinu adsorpcije ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), dok  $\beta_E$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) predstavlja konstantu/koeffcijent desorpcije, kao i u jednačini 15, Tabela 6.

### 2.11.3. Kinetika difuzionih adsorpcionih procesa

U kinetici heterogenih reakcija vladaju različite zakonitosti u odnosu na homogene sisteme, jer se reakcije odigravaju na površini dve faze ili na granici faza, a ne u bilo kom delu reakcione smeše. Posmatramo tri osnovna stupnja adsorpcije: 1) prenos mase adsorbata iz mase rastvora na površinu adsorbenta, 2) unutrašnja difuzija adsorbata kroz adsorbent (unutarčestična difuzija) i 3) adsorpcija na aktivnim mestima u unutrašnjosti adsorbenta. Kada se procesi odvijaju na granici faza ili obuhvataju proces prenosa kroz jednu ili više faza, brzina prenosa mase je stepen koji kontroliše ukupnu brzinu procesa. Difuzioni prenos u procesima adsorpcije na poroznim adsorbentima, poput LMS adsorbentata sintetisanih u okviru ove disertacije, se može opisati kroz sledeće četiri faze: 1) faza prenosa adsorbata u rastvoru, 2) difuzija adsorbata preko tečnog filma na spoljnoj površini adsorbenta (spoljašnja/film difuzija), 3) difuzija adsorbata kroz pore adsorbenta, odnosno duž zidova unutrašnjih pora (unutarčestična difuzija) i 4) faza hemijske reakcije na aktivnim mestima na površini adsorbenta, koja može biti adsorpcija/desorpcija, jonska izmena, taloženje, kompleksiranje i sl.

Difuzija kroz tečni film ili kroz pore adsorbenta, ili u kombinaciji, najčešće su najsporije faze, i kao takve određuju ukupnu brzinu adsorpcije. Koeficijent difuzije određuje brzinu difuzije i definisan je različitim modelima. U cilju identifikacije mehanizma i određivanje koeficijenta difuzije pri adsorpciji, načešće se koriste Veber-Morrisov model (eng. *Weber-Morris*, V-M), Bojdov (eng. *Boyd*), Damvald-Vagnerov (eng. *Dumwald-Wagner*, D-V) i model difuzije na homogenoj čvrstoj površini (eng. *Homogenous Surface Diffusion Model*, HSDM) [147]. Modeli korišćeni u disertaciji su ukratko opisani u nastavku i prikazani u Tabeli 7.

**Damvald-Vagnerov model** [151] se koristi ukoliko se smatra da je unutarčestična difuzija najsporiji stupanj i da samim tim određuje brzinu procesa adsorpcije. Predstavljen je jednačinom 20, Tabela 6, u kojoj  $K$  predstavlja konstantu brzine adsorpcije ( $\text{min}^{-1}$ ) koja se može dobiti iz linearne zavisnosti.

Linearizovani oblik jednačine Damvald-Vagnerovog modela je sledeći:

$$\log \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = - \frac{K}{2.303} t \quad (19)$$

Ukoliko kriva na dijagramu  $\log \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) - t$  (prema jednačini 19) prolazi kroz koordinatni početak, u tom slučaju se može smatrati da model unutarčestične difuzije jedino kontroliše brzinu procesa adsorpcije.

**Model difuzije na homogenoj čvrstoj površini**, tzv. HSDM model (eng. *Homogenous Surface Diffusion Model*) se primenjuje za opis prenosa mase na adsorbentu koga karakterišu amorfne i homogene sferne površine, i često se koristi pri analizi adsorpcije u koloni sa fiksnom ispunom [152]. Prikazan je u Tabeli 7 (jednačina 21), gde  $q_t$  predstavlja adsorpcioni kapacitet u vremenu  $t$  ( $\text{min}$ ),  $r$  predstavlja radijalnu poziciju adsorbenta u koloni u jedinici vremena, dok je  $D_s$  koeficijent unutarčestične difuzije koji zavisi od prirode adsorbenta.

Tabela 7. Prikaz značajnijih difuzionih modela adsorpcije

Naziv	Nelinearna jednačina	Redni br. jednačine
Damvald-Vagnerov (D-V) model	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 Kt]$	(20)
Model difuzije na homogenoj površini (HSDM)	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q_t}{\partial r} \right)$ $\frac{q_t}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left[ \frac{-D_s t \pi^2 n^2}{R^2} \right]$	(21)
Veber-Morisov (V-M) model	$q_t = k\sqrt{t} + C$	(22)
	$F = q/q_e = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \times e^{-n^2 Bt}$	(23)
	$B = \pi^2 \times D_i / R^2$	(24)
Bojdov model	$B_t = -\ln \pi^2 / 6 - \ln (1 - F(t)) \quad F(t) > 0,85$	(25)
	$B_t = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 f(t)}{3}} \right)^2 \quad F(t) \leq 0,85$	(26)

**Veber-Morisov model (V-M)** unutarčestične difuzije razmatra se kada se utvrđuje da li je difuzija adsorbata kroz adsorbent najsporiji stupanj reakcije, tj. onaj koji određuje brzinu adsorpcije. Model se zasniva se na teorijskoj podlozi da su adsorpcioni kapacitet  $\sqrt{t}$  vrednosti u proporcionalnom odnosu [20]. Različiti mehanizmi prenosa mase prikazani su preko krivi zavisnosti  $q_t$  od  $\sqrt{t}$ . Ukoliko se radi o linearnoj zavisnosti koja prolazi kroz koordinatni početak, može se zaključiti da unutarčestična difuzija predstavlja ograničavajući stupanj takve adsorpcije. Nagib može odgovarati različitim stupnjevima adsorpcije i u tom slučaju kriva ne prolaziti kroz koordinatni početak ili zavisnost  $q_t$  od  $\sqrt{t}$  neće biti linearna.

V-M model predstavljen je jednačinom 22 (Tabela 7), u kojoj  $q_t$  predstavlja kapacitet adsorpcije u vremenu  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k$  jekonstanta brzine unutarčestične difuzije ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ), dok  $C$  označava konstantu koja je direktno proporcionalna debljini graničnog sloja. Što je vrednost konstante  $C$  viša, debljina graničnog sloja je veća, što ukazuje na to da je uticaj difuzije kroz film na brzinu adsorpcije značajniji [91,153].

**Bojdov model** takođe opisuje unutarčestičnu difuziju i koristi se kada je površinska difuzija glavni korak koji ograničava brzinu ukupnog procesa. Često se koristi u cilju provere i poređenja sa modelom difuzije na homogenoj površini [154]. Jednačine Bojdovog modela razvijene su još 1947. godine (Boyd *et. al*), prikazane jednačinama 23, 24 u Tabeli 7, dopunjene 1953. godine (Reichenberg)  $F$  parametrom ( $F(t) > 0,85$ , jednačina 25 i  $F(t) \leq 0,85$ , jednačina 26, Tabela 7) [146],



gde  $B$  predstavlja Bojdovu konstantu,  $D_i$  označava Bojdov efektivni koeficijent unutarčestične difuzije,  $B_t$  Bojdovu konstantu u zavisnosti od vremena. Ukoliko na grafiku zavisnosti  $B_t$  od  $t$  prava prolazi kroz koordinatni početak (0, 0), to predstavlja potvrdu da je proces adsorpcije kontrolisan difuzijom unutar čestica [146].

Za ispitivanje kinetike adsorpcije jona teških metala, oksianjona i diklofenaka na LMS adsorbentima korišćeni su kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovičev, Damvald-Vagnerov, HSDM model difuzije na homogenoj površini, Bojdov i Veber-Morisov model unutarčestične difuzije, uz određivanje statističkih koeficijenata korelacije ( $R^2$ ).

#### 2.11.4. Određivanje energije aktivacije i adsorpcione energije

Uticaj temperature na brzinu hemijske reakcije svodi se na uticaj temperature na konstantu brzine reakcije. Energija aktivacije  $E_a$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ), primenjena kod kinetičkog modela pseudo-drugog reda, dobijena je izračunavanjem preko Arenijusove (eng. *Arrhenius*) jednačine:

$$k_2 = k_0 \exp \left[ -E_a/RT \right] \quad (27)$$

u kojoj  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) predstavlja konstantu brzine adsorpcije pseudo-drugog reda,  $k_0$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) faktor proporcionalnosti nezavisan od temperature,  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) univerzalnu gasnu konstantu i  $T$  (K) predstavlja apsolutnu temperaturu odigravanja procesa adsorpcije. Linearizacijom jednačine, grafik zavisnosti  $k_2 - \frac{1}{T}$  daje pravu liniju nagiba  $\frac{-E_a}{R}$  odakle se očitava  $E_a$  vrednost.

Adsorpciona energija se dobija izračunavanjem prema sledećoj jednačini [142]:

$$\varepsilon = k_B T \ln \left( c_s / c_{1/2} \right) \quad (28)$$

gde je  $k_B$  Bolcmanova (eng. *Boltzmann*) konstanta,  $c_{1/2}$  predstavlja koncentraciju poluzasićenja aktivnih mesta, dok  $c_s$  predstavlja rastvorljivost jona teških metala ili diklofenaka [155,156].

### 2.11.5. Termodinamika adsorpcije

U cilju definisanja spontanosti nekog adsorpcionog procesa, prirode reakcije i tipa adsorpcije, u obzir se uzimaju i termodinamički parametri kao što su: promena Gibsove energije ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), promena entalpije ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) i promena entropije ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>). Ovi parametri mogu se izračunati korišćenjem ravnotežnih konstanti u zavisnosti od temperature, primenom sledećih Van Hofovih (eng. *Van 't Hoff*) termodinamičkih jednačina [62,139]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (29)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (30)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (31)$$

pri čemu  $K_L$  predstavlja Lengmirovu konstantu ravnoteže (mol<sup>-1</sup>),  $T$  apsolutnu temperaturu (298 K) i  $R$  univerzalnu gasnu konstantu (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

Negativne vrednosti  $\Delta G^0$  ukazuju na činjenicu da se određeni proces odigrava spontano. Kod adsorpcije, Gibsova energija je uvek negativna. Ukoliko su vrednosti  $\Delta H^0 > 0$  radi se o endotermnom procesu adsorpcije, a ako je  $\Delta H^0 < 0$ , proces je egzoterman. Kod vrednosti  $\Delta H^0$  od 20 do 80 kJ mol<sup>-1</sup> u pitanju je fizička adsorpcija. Kod hemisorpcije  $\Delta H^0$  je obično u vrednosti između 100 - 400 kJ mol<sup>-1</sup>, pošto dolazi do vezivanja čestica adsorbata za adsorbent kovalentnim vezama. Merenjem entropije kvantitativno se određuje mera neuređenosti sistema. Porast  $\Delta S^0$  ukazuje na spontane nepovratne procese, a ukoliko je u procesu adsorpcije vrednost  $\Delta S^0 > 0$ , to označava težnju ka većem stepenu neuređenosti između površine adsorbenta i adsorbata tokom procesa.

## 2.11.6. Modelovanje procesa adsorpcije u koloni

Opis dinamičkog ponašanja adsorbenta i adsorbata u koloni je teško precizno opisati, iz razloga što se proces i reakcije ne odigravaju u statičkom stanju, te je izazov odabrati odgovarajući matematički model u protočnom sistemu, koloni sa fiksnom ispunom (eng. *fixed-bed*) [157]. U okviru ovog naučnoistraživačkog rada modeliranje je vršeno uz upotrebu sledećih matematičkih modela, i to Bohart-Adamsovog modela [158], Tomasovog modela [159], Jun-Nelsonovog modela [160], Klarkovog modela [161], kao i uz korišćenje PSDM modela i Gnjelinski jednačine za proračun koeficijenta spoljnog prenosa mase [158–160].

**Bohart-Adamsov** model je u širokoj upotrebi za opis adsorpcije pri dinamičkim uslovima [158]. Pojednostavljena forma modela prikazana je u jednačini 32:

$$C_0/C = 1 / (1 + \exp[k_{BA}(N_0 Z/F - C_0 t)]) \quad (32)$$

Linearizovani oblik jednačine 32 je sledeći (jednačina 33):

$$\ln(C_0/C - 1) = k_{BA}(N_0 Z/F - C_0 t) \quad (33)$$

gde  $C_0$  i  $C$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) predstavljaju ulazne i izlazne koncentracije jona teških metala ili diklofenaka,  $k_{BA}$  ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) je kinetička konstanta,  $F$  ( $\text{cm min}^{-1}$ ) je linearna brzina (odnos protoka i poprečnog preseka kolone),  $Z$  (cm) je debljina ispune kolone i  $N_0$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) je vreme potrebno za 50 % proboja adsorbata, dok  $t$  (min) predstavlja vreme tačke proboja ili uzimanja uzorka.

**Tomasov model** (eng. *Thomas*) [159] se često koristi za evaluaciju adsorpcionog kapaciteta i predviđanje probojnih tačaka, pretpostavljajući kinetiku drugog reda i Lengmirovu adsorpcionu izotermu [162]. Teoretski, model je pogodan za procenu adsorpcionih procesa pri kojima se javlja mali otpor eksternoj i internoj difuziji [163].

Tomasov model predstavljen je sledećom jednačinom:

$$C/C_0 = 1 / (1 + \exp[k_{Th}(q_0 m/Q - C_0 t)]) \quad (34)$$

gde je  $k_{Th}$  Tomasova konstanta protoka ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $q_0$  je ravnotežna adsorpcija po jedinici mase adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $m$  predstavlja masu adsorbenta u koloni (g), i  $Q$  predstavlja protok vodenog rastvora (otpadne vode) kroz kolonu ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ). Vrednost  $t$  određuje vreme protoka kroz kolonu (min).

**Jun-Nelsonov model** (eng. *Yoon-Nelson*) [19] je zasnovana verovatnoći odigravanja adsorpcije za svaki molekul adsorbata i verovatnoći tačke proboja adsorbata (eng. *break-through point*) u koloni pri dinamičnom, kontinualnom procesu [160]. Jednačina modela je uopštena, ne sadrži određene karakteristične podatke o prirodi adsorbata, vrsti adsorbenta, kao ni fizičkim svojstvima adsorpcionog sloja u koloni. Pojednostavljena interpretacija modela je sledeća:

$$C_0/C = 1 / (1 + \exp[k_{YN}(\theta - t)]) \quad (35)$$

Linearizovani oblik jednačine Jun-Nelsonovog modela je sledeći:

$$\ln(C_0/C - 1) = k_{YN}(\theta - t) \quad (36)$$

pri čemu  $C$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) predstavlja izlaznu koncentraciju jona teških metala ili diklofenaka koji se mogu adsorbovati u jedinici zapremine,  $c_0$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) je ulazna koncentracija,  $k_{YN}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) predstavlja Jon-Nelsonovu konstantu protoka,  $\theta$  (min) je koncentracija zasićenja. Ona bliže definiše krivu tačke proboja gde se prikazuje  $C/C_i$  u odnosu na zapreminu ispune kolone.

**Klarkov model** (eng. Clark) [161] je prikazan sledećom jednačinom:

$$C/C_0 = \left(1/1 + A \exp(-rt)\right)^{1/n-1} \quad (37)$$

gde  $A$  i  $r$  predstavljaju Klarkove parametre,  $n$  je Frojndlihov parametar.

**PSDM model** (eng. *Pore Surface Diffusion Model*, PSDM) predstavlja model površinske difuzije kroz pore kojim se vrši analiza eksperimentalnih podataka i vremenski zavisno proučavanje efikasnosti procesa adsorpcije u koloni uz predviđanje krive proboja pomoću različitih modela [164]. Koristeći adsorpcione rezultate dobijene eksperimentalnim putem i Frojndlihov model izoterme, određivanje tačke proboja moguće je nakon verifikacije procesa u laboratorijskoj koloni [73]. PSDM model se primenjuje za opis sistema sa fiksnom ispunom u koloni. On uzima u obzir površinskudifuziju i difuziju kroz pore, i ujedno daje dobru prognozu performansi i tačke proboja i cilju ocene primenljivosti datog adsorbenta u realnim uslovima [165–168].

Izračunavanje koeficijenta masenog protoka,  $k_f$ , iz vodenih rastvora bogatih jonima teških metala i/ili diklofenakom vršeno je preko Gnjelinski (eng. *Gnielinski*) jednačine:

$$k_f = (1 + 1.5(1 - \varepsilon)) \times D_l / d_p \times (2 + 0.644 \times Re^{1/2} \times Sc^{1/3}) \quad (38)$$

gde  $Re$  predstavlja Rejnoldsov broj (bezdimezionna veličina),  $Sc$  je Šmitov broj (eng. *Schmidt*) (bezdimezionna veličina),  $k_f$  je koeficijent masenog protoka u spoljnom okruženju;  $d_p$  je prosečni prečnik čestica adsorbenta (u okviru ovog naučnoistraživačkog rada za određivanje  $d_p$  korišćen je MIRA TESCANA softver: LMS  $d_p = 8,0 \times 10^{-4}$  m);  $D_l$  je slobodni difuzitet adsorbata,  $\varepsilon$  je bezdimezionna veličina koja određuje udeo praznina u punjenju ( $\varepsilon \approx 0,42$  za LMS materijal),  $\mu_l$  je dinamički viskozitet vode na  $20^\circ\text{C}$  ( $\mu_l = 1,002 \times 10^{-3}$  N s  $\text{m}^{-2}$ ),  $\rho_l$  predstavlja gustinu vode na  $20^\circ\text{C}$  ( $\rho_l = 0,9982 \times 10^3$  kg  $\text{m}^{-3}$ ),  $\Phi$  je faktor oblika čestica adsorbenta ( $\Phi = 1$  za sferne čestice), dok  $v_l$  predstavlja površinsku brzinu tečnosti ( $v_l = 2,65 \times 10^{-3}$  m  $\text{s}^{-1}$ ).

Faktor koji definiše vijugavost puteva kroz pore (eng. *tortuosity*) [169] se izračunava preko sledeće jednačine:

$$\tau = (2 - \varepsilon_p)^2 / \varepsilon_p \quad (39)$$

U skladu sa izračunatom poroznošću LMS čestica i imajući u vidu zaključak o faktoru koji ograničava brzinu difuzije na površini adsorbenta, koeficijent difuzije u porama ( $D_p$ ) može se izračunati preko sledeće jednačine [153]:

$$D_p = e_p \times D_l / \tau \quad (40)$$

Relativan značaj otpora unutrašnjem i spoljašnjem prenosu mase procenjen je izračunavanjem Biot broja ( $Bi_p$ ) pora [153]:

$$Bi_p = k_f \times d_p / 2 \times D_p \quad (41)$$

Procena maksimalnog broja korišćenih ispuna za obradu otpadne vode ( $BV_{MAX}$ ) može se odrediti sledećom jednačinom koju je predložio Sontajmer (eng. *Sontheimer*) i saradnici:

$$BV_{MAX} = (q_i \times \rho_{BED} \times 1000) / C_i \quad (42)$$

gde  $\rho_{BED}$  predstavlja gustinu pakovanog sloja ( $\rho_{BED} \approx 0,44 \text{ g cm}^{-3}$  za LMS);  $q_i$  je adsorpcioni kapacitet za određenu  $C_i$ , i faktor 1000 je neophodan zbog konverzije jedinica.

## 2.12. Optimizacija procesa

Optimizacija procesa sinteze adsorbenta i adsorpcije vrši se u cilju što preciznijeg podešavanja vrednosti promenljivih (npr. mase i koncentracije korišćenih reaktanata) i parametara procesa (temperature, vremena reakcije, pH vrednosti i sl.), što je značajno za dobijanje što kvalitetnijeg proizvoda i povećanje efikasnosti sintetisanih adsorbenata, kao i sa aspekta zaštite životne sredine. Moguće je izraditi modele simulacije procesa kojima bi se mogle predvideti najadekvatnije koncentracije i odnosi promenljivih, radi dobijanja što povoljnijih potrebnih osobina sintetisanog proizvoda sa izvođenjem što manjeg broja laboratorijskih eksperimenata. Cilj optimizacije je postizanje maksimalnog iskorišćenja resursa uz unapređenje osobina adsorbenta.

### 2.12.1. Metoda odzivne površine

Metoda odzivne površine (eng. *Response Surface Methodology*, RSM) predstavlja empirijsku statističku metodu za analizu simultanog odnosa između seta eksperimentalnih faktora (količine reaktanata i vremena reakcije) i merenje efekata definisanih faktora na odgovor sistema (npr. LMS funkcionalnost, broj vezanih amino-grupa), pri tome koristeći minimalan broj proba (eksperimenata) [42,170]. RSM se, zbog toga, primenjuje za optimizaciju: sinteze adsorbenta, adsorpcionih eksperimenata, definisanja optimalnih uslova i predviđanja rezultata adsorpcije. Za primenu RSM metode neophodno je odabirati promenljive (varijable) koje imaju najveći uticaj na sintezu LMS adsorbenta sa najboljim adsorpcionim svojstvima ili na sam proces adsorpcije. Za svaku definisanu promenljivu određuje se opseg promene (minimum i maksimum), i broj promena (najčešće od 3 do 5). Nakon toga se izrađuje eksperimentalni plan (dizajn eksperimenta) prema kome se izvode eksperimenti. Definisanim planom dolazi se do unapređenog modela za sintezu LMS adsorbenta uz izvođenje što manjeg broja eksperimenata. Eksperimentalni plan razvijen je uz pomoć softvera Dizajn ekspert (eng. *Design-Expert*, Software Version 9, Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA), kome su zadate vrednosti promenljivih u definisanim opsezima. Rezultat primene RSM metoda je odziv (veza) između ulaznih nezavisno promenljivih varijabli (parametri procesa) i izlazne zavisno promenljive, kao i mogućnost predviđanja minimalnih i maksimalnih vrednosti odziva za bilo koju kombinaciju promenljivih parametara u ispitivanom opsegu. U okviru ovog naučnoistraživačkog rada, korišćena je RSM metoda odziva površina prema Boks-Brenken dizajnu (eng. *Box-Behnken design*, BBD) [171], i ispitivani su uticaji početne koncentracije emulgatora, natrijum-alginata, zatim kopolimerizacionog jedinjenja, kao i količina lignina u polimerizacionoj smeši i vreme kopolimerizacije, na sadržaj amino grupa u sintetisanim LMS adsorbentima.

Primenom RSM metode i BBD eksperimentalnog plana analiziran je uticaj tri izabrana faktora sa tri nivoa vrednosti. Metod je zahtevao 17 proba (eksperimenata) za modelovanje odziva površina pri svim kombinacijama uslova, kako je prikazano u eksperimentalnom delu i rezultatima proisteklim iz disertacije. Dopunska validacija modelovanja izvršena je eksperimentalnim putem, uzimajući tri seta nasumično odabranih vrednosti, čime se osigurava da uslovi iz jednog eksperimenta ne utiču na prethodnu ili buduću probu. Analiza varijansi (eng. *analysis of variance*, ANOVA) je korišćena za proveru adekvatnosti i evaluaciju korišćenih modela u odnosu na eksperimentalne rezultate [91]. Poseban značaj primene RSM/BBD metode ogleda se u izvođenju što manjeg broja laboratorijskih eksperimenata [171], čime se postiže smanjenje stvaranja otpadnih materijala i, samim tim se smanjuje negativan uticaj na životu sredinu.

### 2.12.2. Statistička analiza i funkcija greške

Statistička analiza se često upotrebljava za procenu značajnosti razlika u dobijenim eksperimentalnim podacima i rezultatima, poput analiza varijanse, regresionih analiza, Fišerovog (eng. *Fisher*) testa, uporednog  $t$ -testa, srednje kvadratne greške, nelinearnog Hi-kvadrat ( $\chi^2$ ) testa stepena slaganja dobijenih rezultata, kao i drugih funkcija greške koje se koriste za procenu slaganja

eksperimentalnih podataka sa teorijskim modelima: koeficijent korelacije ( $R^2$ ), aritmetička srednja vrednost relativne kvadratne greške (eng. *Root Mean Squared Relative Error*, RMRSE), prosečna relativna greška (eng. *Verage Relative Error*, ARE), prosečna relativna standardna greška (eng. *Average Relative Standard Error*, ARS), zbir kvadrata grešaka (eng. *Sum Squares Errors*, SSE) i sl.

**Analiza varijanse** (eng. *analysis of variance*, ANOVA) predstavlja statističku metodu koja se koristi za ispitivanje efekta jedne ili više nezavisnih promenljivih (faktora) na jednu zavisnu promenljivu, odnosno za definisanje uticaja promene ulaznih promenljivih na odgovor sistema [170]. Koristi se za poređenje srednjih vrednosti ili za poređenje parametara korišćenih u modelima za analizu. U zavisnosti od broja ispitivanih faktora može biti jednofaktorska ili višefaktorska. Svaki faktor može da sadrži više nivoa, grupa ili parametara. Pomoću ANOVA testa dobijaju se vrednosti parametara kojima se definišu statistički značajni članovi koji predstavljaju ulazne promenljive čija promena utiče na promenu odgovora sistema (izlazna promenljiva). ANOVA analiza koristi zbir kvadrata i statistike  $F$  parametra kako bi se izračunao relativan značaj analiziranih obradivih parametara, grešaka u merenjima i parametara koji se ne kontrolišu [170]. U okviru ove disertacije statistički značaj procenjeni su metodom najmanjih kvadrata korišćen je komercijalni softver Design-Expert, verzija 9.

**Regresiona analiza** predstavlja statističku analizu odnosa zavisne promenljive od jedne ili više nezavisno promenljivih, odnosno daje model procene i predviđa vrednosti zavisne promenljive za određene vrednosti nezavisne promenljive. Koeficijent korelacije,  $R^2$ , je relativna mera reprezentativnosti određenog modela koji pokazuje koliko varijacija jedne zavisno promenljive može da se prikaže nezavisnom promenljivom.  $R^2$  predstavlja odnos određene sume kvadrata (SP) i ukupne sume kvadrata (ST) i ima vrednost između 0 i 1 ( $0 \leq R^2 \leq 1$ ). Što je koeficijent korelacije bliži jedinici, ispitivana metoda je reprezentativnija za uzorak u pitanju. Kada je  $R^2 = 1$  drugi faktori ne utiču na ponašanje zavisno promenljive. tj. zavisna promenljiva se može definisati na osnovu nezavisne promenljive. Ukoliko je  $R^2 = 0$ , može se zaključiti da nezavisno promenljiva ne utiče na zavisno promenljivu (nulta hipoteza). Parametri korišćenih adsorpcionih izoterma analizirani su metodama linearne i nelinearne regresije, u cilju provere slaganja eksperimentalnih podataka i modela adsorpcionih izoterma. Model nelinearne regresije se sve više primenjuje zbog potrebe za kompleksnijom matematičkom analizom u cilju odabira najboljeg modela i kao posledica razvoja odgovarajućih softverskih alata; prednost ovog modela je u minimizaciji grešaka na osnovu kriterijuma konvergencije.

**Fišerov test** predstavlja statistički test apsolutne verovatnoće nulte hipoteze kod analize nepredviđenih slučajeva. Izračunava se vrednost  $F$  parametra (Fišerov parametar) koja se upoređuje sa tabelarnim vrednostima prema nivou značajnosti i broju stepena slobode. Kada je izračunata vrednost  $F$  parametra veća od tablične, nulta hipoteza se ne prihvata pošto nezavisno promenljiva utiče na zavisno promenljivu. Nivo značajnosti definiše se pomoću verovatnoće da je do neke od promena vrednosti zavisno promenljive došlo slučajno, uzi korišćenje  $p$  parametra. Parametar ima vrednost između 0 i 1 ( $0 \leq p \leq 1$ ), čime se određuje gornja granica do koje se smatra da je do promene vrednosti zavisno promenljive došlo slučajno.

**Uporedni t-test** je statistički test za testiranje značajnosti razlike u istraživanjima sa dva različita uzorka ili metode. Koristi se za poređenje srednje vrednosti rezultata dobijenih eksperimentalnim putem (vrednosti adsorpcionih kapaciteta) korišćenjem zavisnosti srednje vrednosti razlike između dve metode ( $\bar{d}$ ) i standardnog odstupanja dobijenih razlika u funkciji od broja eksperimenata. Ukoliko je izračunata vrednost  $t$  parametra manja od kritične vrednosti nema značajne razlike. Vrednost  $t$  parametra veća od kritične vrednosti označava da se  $\bar{d}$  značajno razlikuje od nule, odnosno definiše da je razlika u parovima rezultata statistički značajna.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. Materijali i reagensi

Tokom izrade eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije korišćene su sledeće hemikalije analitičke čistoće:

- kraft lignin - KL (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- epoksihloropropan/epihlor-hidrin - EPC (Merck, Nemačka),
- poli(etilenimin) - PEI, (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- tečno parafinsko ulje i natrijum-alginat, sintetisanu laboratoriji,
- natrijum lauril sulfat (Centrohema, Srbija),
- za sintezu magnetita: gvožđe(II)-hlorid i gvožđe(III)-hlorid u hidratisanom obliku  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Nemačka),
- amonijum– hidroksid (Zorka Pharma, Srbija),
- oleinska kiselina –  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- za sintezu mangan-dioksida: kalijum-permanganat –  $\text{KMnO}_3$  (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- 3-aminopropil-trietoksisilan – APTES (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- za podešavanje pH vrednosti korišćeni su natrijum-hidroksid –  $\text{NaOH}$  i azotna kiselina –  $\text{HNO}_3$  (Sigma-Aldrich, Nemačka),
- za pripremu standardnih rastvora teških metala korišćeni su AAS elementarni standardni rastvori  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  i  $\text{As(V)}$  proizvedeni od nitratnih soli (Karl Rot GmbH, Nemačka),
- za pripremu standardnog rastvora DCF korišćena je natrijumova so diklofenaka (Merck Schuchardt, Nemačka),
- za desorpciju: natrijum-hidroksid –  $\text{NaOH}$  i sirćetna kiselina –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (Sigma-Aldrich),
- dejonizovana voda (Milli-Q, otpornosti manje od  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) korišćena je za ispiranje uzoraka, kao i pripremu rastvora za adsorpcione i desorpcione eksperimente.

Koncentracija jona teških metala i diklofenaka pre i nakon procesa adsorpcije određivana je korišćenjem masene spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) na uređaju Agilent 7500ce ICP-MS system (Waldbronn, Germany). Korišćeni ICP-MS uređaj opremljen je sa reaktivnom ćelijom oktopol CRC (eng. *Collision Reaction Cell*), Agilent 7500 ICP-MS softverom, MicroMist raspršivačem i Skotovom povratnospreg komorom (eng. *Scott-type double pass*) sa Peltie (fran. *Peltier*) hlađenjem. Granica detekcije teških metala i diklofenaka je  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  uz relativnu standardnu devijaciju u opsegu od 1,3 do 5,1 %.



### 3.2. Sinteza i modifikacija lignin mikrosfera – dobijanje A-LMS\_1, A-LMS\_5 i A-LMS\_10 adsorbenata

Lignin mikrosfere sintetisane su modifikovanim postupkom baziranim na inverznoj suspenzionoj kopolimerizaciji [1] kraft lignina sa razgranatim poli(etilen-iminom), PEI, u cilju dobijanja amino funkcionalizovanog adsorbenta, i uz korišćenje epihlor-hidrina kao sredstva za umrežavanje. Tipično, 0,5 g lignina i 10 mL dejonizovane vode dodato je u trogrli balon. Nakon toga, dodato je 2,0 g PEI, 0,1 g natrijum dodecil benzen-sulfonata i 10 mL rastvora emulgatora natrijum-alginata (1,0 mas.%) uz neprekidno mešanje. Mešanje je trajalo 30 min, nakon čega je temperatura povišena na 60 °C. U balon je zatim dodato 80 mL tečnog parafina da bi se dobila suspenzija. Sledeće, kap po kap dodato je 2,0 mL umreživača, epihlor-hidrina, uz neprestano mešanje tokom 120 min kako bi se u potpunosti završio proces kopolimerizacije. Posle centrifugiranja, dobijene kopolimerizovane **A-LMS** su ispirane etrom, etanolom i, na kraju, vodom. Sintetisane amino-modifikovane lignin mikrosfere, **A-LMS**, osušene su postupkom liofilizacije u trajanju od 24 sata na -40 °C, i dalje karakterisane. Svi ostali eksperimenti obuhvaćeni postupkom optimizacije izvedeni su analogno opštem postupku koji se koristio za sintezu **A-LMS**. Takođe, izvršena je optimizacija **A-LMS** sinteze u odnosu na temperaturu (50 i 70 °C) i sekvencijalno sakupljanje proizvoda tokom perioda od 90 - 180 min u intervalima od 10 min. Svim sintetisanim **A-LMS** određen je sadržaj amino grupa i poroznost.

Finalno, u cilju optimizacije oblika i veličine dobijenih **LMS** mikrosfera variran je maseni procenat natrijum-alginata (1,0, 5,0 i 10,0 mas.%). Odabrani sintetizovani materijali korišćeni u daljoj analizi, prikazani na Slici 16, imenovani su na sledeći način:

- 1) A-LMS sa 1,0 mas. % rastvora natrijum-alginata - **A-LMS\_1**,
- 2) A-LMS sa 5,0 mas. % rastvora natrijum-alginata - **A-LMS\_5** i
- 3) A-LMS sa 10,0 mas. % rastvora natrijum-alginata - **A-LMS\_10**.



Slika 16. Prikaz aparature za sintezu sa fotografijom sintetisanih a) **A-LMS\_1**, b) **A-LMS\_5** i c) **A-LMS\_10** adsorbenata

### 3.3. Optimizacija sinteze

Optimizacija sinteze **A-LMS** mikrosfera vršena je primenom RSM metode odzivne površine odabirom tri promenljive (početna koncentracija emulgatora, masa lignina i vreme reakcije) koje značajno utiču na sintezu **A-LSM** adsorbenta i dobijanje adekvatnog odziva (sadržaj  $\text{NH}_2$  grupa). Optimizacija je sprovedena u cilju dobijanja materijala sa visokim adsorpcionim svojstvima, tj. sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetom i povoljnom kinetikom procesa. Operativne vrednosti odabranih promenljivih u eksperimentalnom planu, koji uključuje 17 eksperimenata i po pet ponavljanja u centralnoj tački, prikazane su u Tabeli 8.

Tabela 8. Eksperimentalni plan optimizacije za tri promenljive (početna koncentracija emulgatora, masa lignina i vreme reakcije) prema Boks-Benkenu

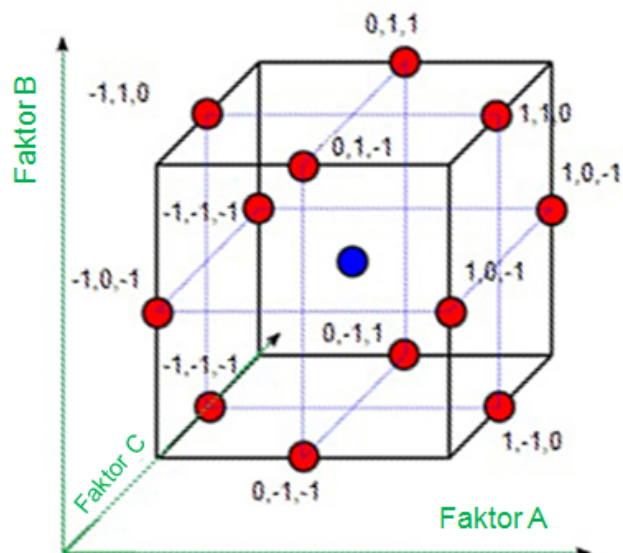
Redni br.	$C_{i\text{ emul}}$ (mol L <sup>-1</sup> )	m lignina (g)	T (min)	Odziv, sadržaj $\text{NH}_2$ grupa (mmol g <sup>-1</sup> )
1.	0	0	0	6,6
2.	0	0	0	6,7
3.	1	-1	0	6,9
4.	1	0	1	5,5
5.	-1	-1	0	6,3
6.	1	0	-1	5,5
7.	-1	1	0	3,4
8.	0	1	-1	3,8
9.	0	-1	-1	6,8
10.	0	0	0	6,6
11.	0	-1	1	7,5
12.	-1	0	-1	4,7
13.	0	0	0	6,6
14.	0	1	1	4,1
15.	0	0	0	6,6
16.	-1	0	1	5,2
17.	1	1	0	3,7

Svi eksperimenti rađeni su u triplicatu. Izlazna promenljiva predstavlja sadržaj amino grupa. Interakcije između promenljivih i odgovora sistema određene su ANOVA analizom varijansi. Dobijeni podaci obrađeni su jednačinom polinoma drugog reda, dok je koeficijent odziva funkcije i statistički značaj određen metodom najmanjih kvadrata uz korišćenje Dizajn ekspert softvera (eng. *Design-Expert*, Software Version 9, Minneapolis, USA).

#### 3.3.1 Eksperimentalni dizajn

U ovom naučnoistraživačkom radu, eksperimenti su planirani i izvedeni prema RSM modelu Boks-Brenken dizajna. Primljeni RSM model odziva površina omogućava procenu interakcija, pa čak i međusobne efekte (kvadratne), i stoga daje ideju o (lokalnom) obliku površine odgovora koja se ispituje. Boks-Brenken dizajn pruža maksimalnu efikasnost za model odziva površina, koji uključuje tri faktora i tri nivoa. Takođe je broj potrebnih izvođenja proba manji u odnosu na centralni kompozitni dizajn (eng. *central composite design*, CCD).

Na Slici 17 prikazan je Boks-Brenken dizajn koji uzima u obzir tri faktora, tj. promenljive. Uočava se kvadratni oblik gde se sve tačke nalaze na sferi  $\sqrt{2}$  radijusa i nema tačaka na vrhovima gornje i donje granice dobijenog regiona oblika kocke.



Slika 17. Prikaz Boks-Brenken dizajna sa tri faktora

U tabeli 9 dat je prikaz procesnih parametara (koncentracija natrijum-alginata, masa lignina i vreme reakcije kopolimerizacije) i njihove vrednosti na tri nivoa.

Tabela 9. Procesni parametri i vrednosti na tri nivoa

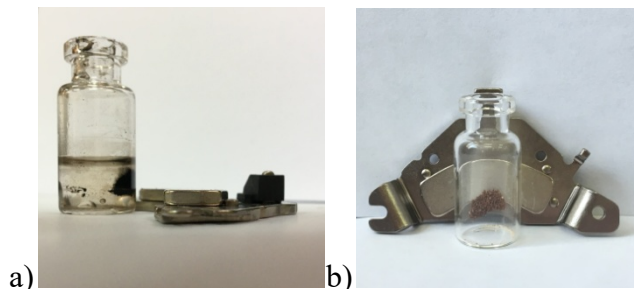
Kodirane vrednosti	Realne vrednosti		
	X <sub>1</sub> C <sub>i</sub> natrijum alginat (%)	X <sub>2</sub> M <sub>lignin</sub> (g)	X <sub>3</sub> Vreme kopolimerizacije t (min)
-1	1	0,5	60
0	5	1	90
1	10	1,5	120

Koncentracija natrijum-alginata varirana je u količinama od 1 mas.%, 5 mas.% i 10 mas.%, masa lignina bila je 0,5 g, 1 g i 1,5 grama, dok je vreme potrebno za kopolimerizaciju u probama iznosilo 60, 90 i 120 minuta. Za proveru adekvatnosti razvijenih modela na nivou pouzdanosti od 95% korišćena je ANOVA tehnika [172].

### 3.4. Sinteza amino-modifikovanih nanočestica magnetita, NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Amino-funkcionalizovane nanočestice oksida gvožđa sa paramagnetičnim svojstvima dobijene su postupkom koprecipitacije [103]. Tipično, 1,5 g gvožđe(II)-hlorid tetrahidrata, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, i 4,1 g gvožđe(III)-hlorid heksahidrata, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, je rastvoreno u 100 mL destilovane vode u troglom balonu u azotnoj atmosferi. Nakon toga, 25 mL 25% NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O je brzo dodato uz mešanje na magnetnoj mešalici, ostavljajući reakciju 15 minuta radi stabilizacije. Do taloženje magnetita dolazi nakon dodavanja NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O u vodeni rastvor hlorida gvožđa. Boja rastvora se menja iz narandžaste u crnu, što ukazuje na stvaranje nanočestica Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nakon toga, rastvor je zagrevan na 80 °C i polako je dodato 1 mL oleinske kiseline kroz levak za ukapavanje u roku od 1 h. Nakon toga, sintetisane NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> su ekstrahovane iz vode sa 30 mL toluena. Nanočestice Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presvučene oleinskom kiselinom, obeležene su kao **NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, i dalje čuvane na 4 °C. Sadržaj suve supstance NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u suspenziji je bio oko 6 mas.% (u toluenu). Da bi se dobile amino-funkcionalizovane super-paramagnetne nanočestice oksida gvožđa, korišćen je 3-aminopropiltritoksi-silan (APTES). 4,2 g NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> su dispergovane u 150 mL etanol/voda smeše (1:1 zapreminski odnos) u ultrazvučnom kupatilu radi dobijanja ravnomerne disperzije. U narednom koraku 16,16 g APTES-a se dodaje u rastvor u azotnoj atmosferi na 40 °C tokom 2 h prema postupku koji su razvili Kan i saradnici [173]. Rastvor se zatim hladi do sobne temperature.

Dobijene amino-funkcionalizovane **NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** nanočestice se temeljno ispiraju etanolom i destilovanom vodom, i na kraju suše na vakuumu na 70 °C. Sintetisani nanomaterijal sa magnetnim svojstvima je korišćen u daljoj modifikaciji **LMS** adsorbenta i prikazan je na Slici 18. gde se jasno mogu videti magnetna svojstva nanočestica i mogućnost magnetne separacije iz vodenog rastvora.



Slika 18. Fotografija sintetisanih a) nanočestica amino-modifikovanog magnetita i b) magnetnih **A-LMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** mikrosfera

### 3.5. Sinteza amino-modifikovanih nanočestica mangan(IV)-oksida, NP-OA-MnO<sub>2</sub>

Pomoću reakcije kalijum-permanganata i etil-alkohola sintetisane su nanočestice mangan(IV)-oksida, u skladu sa procedurom koju su razvili Subramanian i saradnici [83]. Ukratko, 0,5 g kalijum-permanganata, KMnO<sub>3</sub>, je rastvoreno u 300 mL destilovane vode. 10 mL etil-alkohola dodato je ukapavanjem u smešu, uz neprekidno mešanje. Talog tamno braon boje je formiran, filtriran i temeljno ispran.

Prethodno opisana procedura u poglavlju 3.4 za oblaganje oleinskom kiselinom primenjena je i u ovom slučaju. Takođe, analogna procedura je primenjena u cilju amino-funkcionalizacije formiranih nanočestica uz korišćenje APTES-a, i dobijene su amino-modifikovane nanočestice mangan(IV)-oksida obeležene kao: **NP-OA-MnO<sub>2</sub>**. Dobijeni nanomaterijal je korišćen u daljoj modifikaciji **LMS** adsorbenta, što je prikazano u sledećem poglavlju.

### 3.6. Modifikacija lignin mikrosfera sa nanočesticama magnetita i mangan(IV)oksida – dobijanje A-LMS\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ i A-LMS\_ $\text{MnO}_2$ adsorbenata

Prethodno opisana procedura u poglavlju 3.2 za sintezu A-LMS mikrosferainverznom suspenzionom kopolimerizacijom, primenjena je i u ovom slučaju za pripremu polaznog adsorbenta, amino-modifikovanih mikrosfera na bazi lignina sa 5 mas.% natrijum-alginata (na osnovu rezultata prethodnog postupka optimizacije). U cilju dopunske nano-funkcionalizacije A-LMS adsorbenta, u trogrli balon su, uz neprekidno mešanje, dodato 4 g NP-OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ili 4 g NP-OA- $\text{MnO}_2$  (poglavljja 3.4 i 3.5). Reaktanti su neprekidno mešani 30 minuta na magnetnoj mešalici, uz povišenje temperature do 60 °C. Zatim je smeši dodato 80 mL tečnog parafina (uljna faza) kako bi se dobila suspenzija. Nakon toga, dodato je kap po kap 2,0 mL epoksi-hloropropana za umrežavanje. Reakcija je trajala uz neprekidno mešanje 120 minuta, što je omogućilo završetak procesa kopolimerizacije. Nastale mikrosfere su temeljno isprane posebnou etru, etanolu, zatim u vodi, da bi na kraju bile osušene postupkom liofilizacije na -40 °C tokom 24 h.

Odabrani sintetizovani materijali su dalje okarakterisani, prikazani na Slici 19, i imenovani na sledeći način:

- 1) A-LMS funkcionalizovan nanočesticama amino-modifikovanog magnetita: A-LMS\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i
- 2) A-LMS sa nanočesticama amino-modifikovanog mangan(IV)-oksida: A-LMS\_ $\text{MnO}_2$ .



Slika 19. Fotografija sintetisanih a) A-LMS, b) A-LMS\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i c) A-LMS\_ $\text{MnO}_2$  adsorbenata

### 3.7. Karakterizacija sintetisanih adsorbenata

Sintetisani A-LMS adsorbenti, A-LMS\_1, A-LMS\_5, A-LMS\_10, A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> (Slika 20), okarakterisani su određivanjem sadržaja amino grupa, teksturalnih svojstva adsorbenata, pH<sub>pzc</sub>, analizom rezultata SEM, XPS, TGA, FT-IR analize i sl. Sadržaj amino grupa određen je prema proceduri opisanoj u poglavlju 2.5.1. Analiza specifične površine, zapremine pora i raspodela veličine određena je prema BET metodi na Micrometrics ASAP 2020 instrumentu korišćenjem linearnog prikaza adsorpciono/desorpcione izoterme. Uzorci su degazirani u vakuumu, na temperaturi od 100 °C u trajanju od 7 h pri smanjenom pritisku. Ukupna zapremina pora ( $V_{tot}$ ) i zapremina mezopora određena je iz desorpcione grane izoterme pri  $p/p_0 = 0,98$ , na osnovu desorpcione izoterme po BJH metodi (eng. *Barrett-Joyner-Halenda*).

pH vrednost nultog naelektrisanja (pH<sub>pzc</sub>) određena je pomoću pH-metra (tip: WTW Multi 340i/Set instrument, Veilhajm, Nemačka) sa preciznošću od  $\pm 0,01$ . pH vrednost rastvora podešena je na 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, i 10,0, uz korišćenje 0,6 M rastvora HCl ili 0,1 M rastvora NaOH, po potrebi. U 20 mL rastvora podešenih početnih pH vrednosti (pH<sub>in</sub>), dodato je po 1 mg adsorbenta. Rastvori su ostavljeni 48 h u cilju dostizanja revnoteže, nakon čega je izmerena krajnja pH vrednost rastvora (pH<sub>fin</sub>). pH<sub>pzc</sub> vrednost je određena iz dijagrama zavisnosti početne vrednosti pH (pH<sub>in</sub>) i krajnje vrednosti pH (pH<sub>fin</sub>), i tačke preseka sa pravom pH<sub>fin</sub> = pH<sub>in</sub> koja prolazi kroz koordinatni početak [86].



Slika 20. Okarakterisani A-LMS adsorbenti: a) A-LMS\_1, b) A-LMS\_5, c) A-LMS\_10 d) A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i e) A-LMS\_MnO<sub>2</sub>

Primenom spektroskopije fotoelektrona rendgenskim zracima, XPS, izvršena je analiza strukture LMS adsorbenta na Kratos Axis Ultra XPS sistem instrumentu. Izvor rendgenskih zraka je monohromatski aluminijumski K-alpha X-Ray izvor, ulazne naponske snage i energije od 15 kV i 10 mA. Kalibracija je vršena na osnovu C1s pika na 284,5eV.

Primenom rendgenske difrakcione analize, XRD, izvršeno je merenje strukturne i fazne analize na instrumentu Bruker D8 Advance Enraf Nonius FR590 XRD (Bruker AXS, USA) sa Vario 1 monohromatorom (tip:  $\text{Cu}\alpha_1$  radiation,  $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ ). Podaci su prikupljeni u rasponu  $2\theta$  ugla od  $10$  do  $80^\circ$ , sa korakom od  $0,05^\circ$  i vremenom od  $8$  sekundi.

Primenom skenirajuće elektronske mikroskopije, SEM, na TESCAN MIRA3 FEG elektronskom mikroskopu određena su morfološka svojstva **LMS** adsorbenata, kao i veličina dobijenih mikrosfera i distribucija pora. Uzorci su prethodno napareni tankim slojem zlata na uređaju tipa Polaron SC502 Sputter Coater. Uzorci **LMS** mikrosfera su analizirani uz pomoć elektronskog mikroskopa pri radnom naponu od  $20 \text{ keV}$ .

FT-IR analiza spektara **LMS** uzoraka urađena je na matičnom Tehnološko-metalurškom fakultetu uz pomoć Nicolet™ iS™ 10 FT-IR spektrometra (Thermo Fisher SCIENTIFIC) sa Smart iTR™ opremom za uzorkovanje (eng. *Attenuated Total Reflectance (ATR)*), u opsegu od  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , sa rezolucijom od  $4 \text{ cm}^{-1}$  i skenirajućem modu od  $20$  prelaza. Snimanje FT-IR spektara **LMS** uzoraka vršeno je pre i posle adsorpcije, u cilju praćenja promena.

Termogravimetrijska analiza, TGA, **A-LMS** izvršena je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, korišćenjem Setaram TG/DSC 111 uređaja sastavljenog od kvarcnog mikoreaktora koji se zagreva u vertikalnoj peći, od  $30$  do  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , sa stepenom zagrevanja od  $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  do  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  u atmosferi helijuma, sa brzinom protoka od  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Analiza morfološkog sastava i veličine sintetisanih nanočestica magnetita i mangan(IV)-oksida vršena je na Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu, uz pomoć transmisiona elektronske mikroskopije, TEM, sprovedene na JEOL JEM-1400 Electron Plus TEM mikroskopu.

### 3.8. Određivanje poroznosti

Analiza poroznosti sintetisanih **LMS** adsorbenata sprovedena je prema postupku opisanom u literaturi [174]. Količina od  $100 \text{ mg}$  suvog **LMS** uzorka potpuno je navlažena etanolom u staklenoj menzuri kako bi se ovim rastvaračem popunile sve unutrašnje pore **LMS** mikrosfera. Gustina materijala i **LMS** mikrosfera,  $Q_M$  i  $Q_P$ , izračunati su iz jednačina 39 i 40, na osnovu eksperimentalno utvrđene razlike u masi i zapremini između suvog i vlažnog uzorka.

$$Q_M = \frac{m_M}{V - \left(\frac{m_w - m_M}{q_s}\right)} \quad (39)$$

$$Q_P = m_M / V \quad (40)$$

gde  $m_M$  predstavlja masu suvog **LMS** uzorka;  $m_w$  je masa vlažnog **LMS** uzorka;  $V$  predstavlja zapreminu vlažnog **LMS** uzorka i  $q_s$  gustinu etanola.

Poroznost **LMS** adsorbenta,  $\epsilon_P$ , se računa preko gustine ukupnog materijala i gustine suvog uzorka pomoću jednačine 41 [174]:

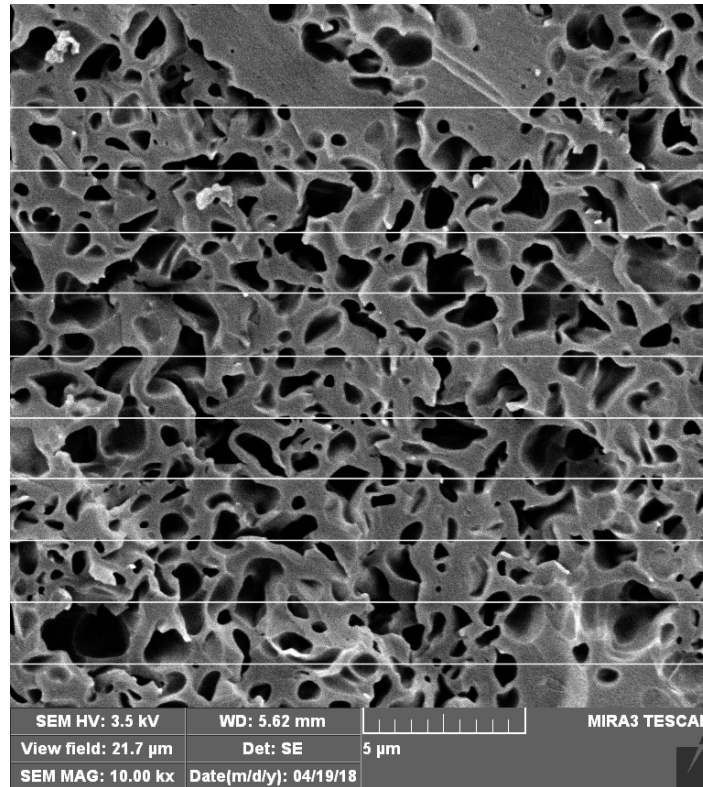
$$\epsilon_P = Q_M - Q_P / Q_P = 1 - Q_P / Q_M \quad (41)$$

Analiza SEM mikrografskog poprečnog preseka **LMS** uzorka (Slika 21) vršena je u cilju određivanja minimalnog i maksimalnog prečnika **LMS** pora pomoću KVI Popovac softvera [175] za kvantifikaciju vizualnih podataka. Koeficijent uvećanja mikrografija uzoraka izračunava se pomoću skale prikazane u rezultatima dobijenim tokom SEM mikrografske analize.

Uzimajući u obzir cilindričnu strukturu pora, prosečni prečnik pora izračunat je iz odnosa površine adsorbenta i zapremine pora [122,176] (jednačina 42):

$$2/r_{pore} = A_{ad}/V_{ad} \quad (42)$$

gde je  $r_{pore}$  prosečni prečnik pora (m);  $A_{ad}$  je površina adsorbenta ( $m^2$ ) i  $V_{ad}$  predstavlja zapreminu pora adsorbenta ( $m^3$ ). Mezoporozna priroda **LMS** materijala je potvrđena izračunavanjem  $r_{pore}$ .



Slika 21. Mikrografski prikaz preseka A-LMS\_5 adsorbenta



### 3.9. Adsorpcioni i kinetički eksperimenti uklanjanja jona teških metala, oksianjona i diklofenaka

Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja jona  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , oksianjona  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  i DCF-arađeni su u šaržnom sistemu u laboratorijskim uslovima. U cilju radi ispitivanja kinetike reakcije, eksperimenti su izvođeni na 25, 35 i 45 °C. Vrednosti početnih koncentracija,  $C_i$ , iznosile su: 10 mg L<sup>-1</sup> za  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  i 27 mg L<sup>-1</sup> za DCF. Ispitivani su uticaji promena u masi adsorbenta, vremenakontakta, brzine mešanja i pH vrednost rastvora u cilju određivanja efikasnosti i definisanja optimalnih uslova za adsorpciju na LMS materijalima.

Početne mase ispitivanih LMS adsorbenata iznosile su: 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 i 10 mg, merene na analitičkoj vagi (Radwag model mza 5.3y, Poljska). U 10 mL pripremljenog standardnog rastvora stavljeni su uzorci, sa pH rastvora podešenim na 5,5 za DCF, 6,0 za oksianjone, i na 6,5 za jone teških metala. pH vrednosti najpogodnije za adsorpciju određene su u skladu sa rezultatima  $\text{pH}_{pzc}$  metode, gde je utvrđen  $\text{pH}_{pzc}$  od 6,2. Podešavanje pH vrednosti vršeno je primenom rastvora HCl ili NaOH koncentracije 1 mol L<sup>-1</sup>. Kako bi se ispitao uticaj vremena kontakta na efikasnost adsorpcije, eksperimenti su izvođeni u trajanju od 5 do 90 min, uz neprekidno mešanje. Kinetika adsorpcije ispitivana je na temperaturama od 25, 35 i 45 °C i uzorkovanje je vršeno na 5, 10, 15, 30 i 60 min od početka procesa adsorpcije. Po završetku procesa adsorpcije suspenzija je filtrirana na membranskom filteru prečnika pora od 0,22 µm.

Koncentracije jona teških metala, oksianjona i diklofenaka, pre i nakon procesa adsorpcije, određivane su uz pomoć ICP-MS masene spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom, sa 0.030 µg L<sup>-1</sup> granicom detekcije i relativnom standardnom devijacijom od 1,3–5,1 %. Proračun adsorpcionih kapaciteta vršen je primenom jednačine 1, opisane u uvodnom poglavlju.

### 3.10. Uticaj pH vrednosti

Modelovanje uticaja pH vrednosti na efikasnost adsorpcije, prisutnost jonskih vrsta, nastanak kompleksa na površini LMS adsorbenta, kao i analiza procesa adsorpcije rađena je korišćenjem programskog paketa Vizual Mintek (eng. *Visual MINTEQ*). Programski paket kombinuje najbolje karakteristike dva modela: matematički model iz programa Mintek i termodinamičku bazu podataka, temperaturnu korekciju ravnotežnih konstanti, Van Hofovu (eng. *Van't Hoff*) jednačinu i korekciju jonske jačine korišćenjem Debaj-Hiklove jednačine (eng. *Debye-Hückel*) ili jednačine Dejvisa (eng. *Davies*).

### 3.11. Desorpcija LMS adsorbenata i ponovna upotreba

Eksperimenti desorpcije vršeni su sa ciljem ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe adsorbenta u ponovljenim procesima adsorpcije, pri čemu je varirana koncentracija, vreme i način desorpcije adsorbenata. Uspešna regeneracija adsorbenta i mogućnost primene u više adsorpcionih ciklusa pospešuje primenu procesa adsorpcije, doprinosi ekonomičnosti procesa adsorpcije, i utiče na smanjenje stvaranja otpadnog materijala od iskorišćenog adsorbenta. Nakon eksperimenata konstatovano je da se korišćenjem određenih desorpcionih sredstava uspešno ostvaruje proces desorpcije LMS adsorbenta. Proces desorpcije vršen je upotrebom NaOH, NaCl i NaHCO<sub>3</sub> rastvora različitih koncentracija: 1%, 2% i 3%.

### 3.12. Adsorpcioni procesi u koloni

Za ispitivanje adsorpcije u koloni i njeno adekvatno modelovanje korišćena je staklena kolona dimenzija  $0,8 \times 12$  cm. **A-LMS** adsorbent je postavljen na staklenu vunu i prekriven istom, kako bi se obezbedio ravnomeran protok. Kako bi se zanemario uticaj zidova kolone, odnos prečnika kolone ( $d_{kolona}$ ) i prečnika česica ( $d_p$ ) je bio  $d_{kolona} / d_p > 40$ , kako sugeriše relevantna literatura [130]. Korišćen je ulazni vodeni rastvor početne koncentracije jona teških metala/diklofenaka  $C_i = 1 \text{ mg L}^{-1}$  i odnos koncentracije u tački proboja na izlazu ( $C_e$ ) bio je  $C_e / C_i > 95 \%$ , kako se preporučuje u literaturi [131].

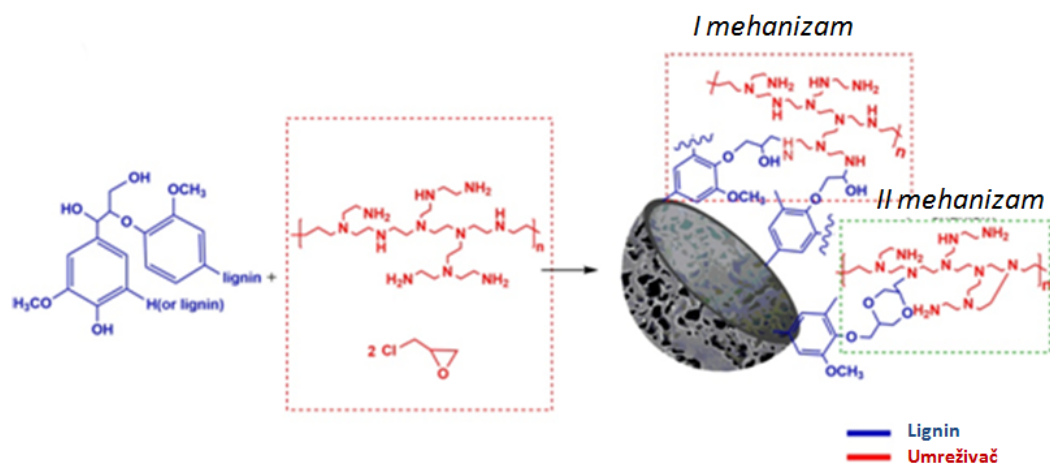
Brzina protoka  $Q$ , zapremina praznog sloja/ispune u koloni (eng. *empty bed volume*, EBV), pH i masa **A-LMS** adsorbenta, podešeni su da bi se dobilo optimalno vreme kontakta vode sa praznim slojem (eng. *empty bed contact time*, EBCT). Brzina ulaznog protoka je varirana:  $Q = 1,0, 3,0$  i  $5,0 \text{ mL min}^{-1}$  za jone teških metala i  $Q = 0,5, 1,0$  i  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$  za DCF. Svi eksperimenti su izvedeni na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vreme zadržavanja u koloni, EBCT, izračunato je prema odnosu dubine ispune u koloni i brzine protoka:  $EBCT = H / \gamma$ , gde je  $H$  dubina sloja u koloni (cm), a  $\gamma$  linearna brzina protoka ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Studija adsorpcije sa fiksnom ispunom izvedena je kako bi se ispitalo ponašanje **A-LMS** adsorbenata u dinamičkom sistemu.

Vremenski zavisno proučavanje efikasnosti procesa adsorpcije u koloni vršeno je analizom eksperimentalnih podataka, kao i uz predviđanje probojnekrive pomoću modela površinske difuzije kroz pore (eng. *Pore Surface Diffusion Model*, PSDM) uz pomoć AdDesignS™ softvera, razvijenog na Tehnološkom Univerzitetu u Mičigenu, SAD [164]. Pri tome, poroznost adsorbenta procenjena je piknometrijskom analizom [176]. Koristeći prethodne eksperimentalne adsorpcione rezultate i Frojndlihov model izoterme, određivanje tačke proboja je bilo moguće nakon verifikacije procesa u koloni. PSDM je model koji se primenjuje za opis sistema sa fiksnom ispunom u koloni, koji uzima u obzir površinsku i difuziju kroz pore, i ujedno daje dobru prognozu performansi i tačke proboja. Sve ove karakteristike definišu moguću primenljivost adsorbenta u realnim uslovima [165–168].

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Sinteza A-LMS mikrosfera i optimizacija procesa

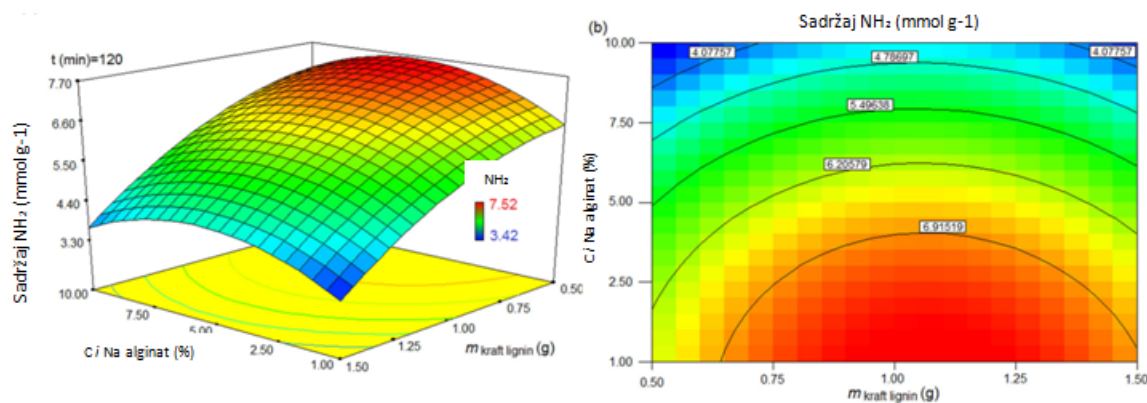
Prema proceduri opisanoj u eksperimentalnom delu, modifikovane mikrosfere na bazi lignina sintetisane su postupkom inverzne suspenzije kopolimerizacije sa razgranatim poli(etileniminom) uz korišćenje epihlor-hidrina za umrežavanje. Dobijeni adsorpcioni materijali korišćeni u daljoj analizi rezultata su: A-LMS sa 1,0 mas.% rastvora natrijum-alginata - **A-LMS\_1**, 5,0 mas.% - **A-LMS\_5** i 10,0 mas.% - **A-LMS\_10**. Ispitivanje mehanizma reakcije u toku formiranja A-LMS mikrosfera i stvaranje hemijskih veza prema dva moguća mehanizma su prikazani na Slici 22.



Slika 22. Mogući mehanizmi sinteze A\_LMS mikrosfera

Pretpostavljeni mehanizam umrežavanja (eng. *cross-linking*) je složen proces. On uključuje učešće reakcija nukleofilne supstitucije: otvaranje epoksidnog prstena epihlor-hidrina i razmenu dva atoma hlora čime se stvara 1,4-dioksan-2,5-diil u vidu mosta/mreže (prema mehanizmu I) i naknadno otvaranje epoksidnog prstena sa supstitucijom jednog atoma hlorastvarajući 2-hidroksi-1,3-diil segment (mehanizam II), što je šematski predstavljeno na Slici 22. Ge i saradnici su pretpostavili da mehanizam II predstavlja glavni mehanizam umrežavanja pri sintezi mikrosfera na bazi lignina [1].

Za optimizaciju predstavljenog procesa sinteze uzeti su u obzir svi parametri sinteze koji utiču na geometriju, morfologiju, poroznost i adsorptivnost (kvantifikacija funkcionalnosti). Odvajanje faza, kao i njihova svojstva, sol-gel prelaz i sl. zavise od reaktivnosti sistema, rastvorljivosti reaktanata, fazne kompatibilnosti i međumolekularnih interakcija, što sve značajno utiče na strukturu sintetisanog adsorbenta. Najuticajniji operativni parametri koji utiču na strukturu, sadržaj amino grupa i poroznost **A-LMS** adsorbenta su masa lignina, sadržaj emulgatora, temperatura i vreme reakcije, te su oni varirani u postupku optimizacije. Grafik zavisnosti sadržaja amino grupa u odnosu na sadržaj lignina i koncentraciju natrijum-alginata prikazan je na Slici 23.



Slika 23. 3D (a) i 2D (b) grafik zavisnosti sadržaja amino-grupa u odnosu na sadržaj lignina i koncentraciju natrijum-alginata

Prema rezultatima RSM modelovanja, utvrđeno je da su 0,5 g kraft lignina i 5%-tni rastvor natrijum-alginata optimalne vrednosti korišćene pri sintezi **A-LMS** adsorbenta. Početna količina emulgatora u polimerizacionoj smeši formulisana je u skladu sa tim, da bi se dobila željena veličina i poroznost **A-LMS** mikrosfera. Takođe je praćena uniformnost (raspodela veličine čestica) i sferičnost. Izvršena je dodatna optimizacija u odnosu na temperaturu i vreme reakcije. Sinteza izvedena na nižoj temperaturi (50 °C) zahtevalaje duži vremenski period trajanja reakcije (>150 min), a suprotno je važno za više temperature od 70 °C (<100 min). U svim slučajevima dobijena je niža uniformnost i sferičnost **A-LMS** adsorbenta, sa izraženim nižim sadržajem amino grupa za **A-LMS** sintetisan na 70 °C. Tako su izabrani operativni parametri od 60 °C i 120 min. Da bi se postupak sinteze dodatno optimizovao, primenjene su dve metodologije sušenja adsorbenta **A-LMS**: vakuumsko i liofilizacijom. Prema preliminarnom određivanju parametara adsorpcije i većem kapacitetu liofilizovanog **A-LMS**<sub>5</sub> za 7-15%, ovaj materijal je korišćen u adsorpcionim eksperimentima. Povoljne adsorpcione performanse **A-LMS**<sub>5</sub> adsorbenta gel-tipa, rezultat su velike poroznosti (68%) i velikog broja amino grupa (7,7 mmol g<sup>-1</sup>).

Rezultati optimizacije sinteze **A-LMS** adsorbenta korišćenjem Boks-Brenken metode i ANOVA analize varijanse prikazani su u Tabeli 10. Verovatnoća, *p* vrednost, označava najmanji nivo značajnosti koji omogućava odbacivanje nulte hipoteze da su efekti definisanih faktora beznačajni. Kada je *p* vrednost < 0,0500, model ili uslovi modela imaju statistički značaj za interval poverenja od 95 %, a kada je *p* vrednost < 0,0100 model ima 99 % statistički značaj pouzdanosti. U poglavlju 3.3 koji se odnosi na eksperimentalni deo ove disertacije, u Tabeli 8, dat je eksperimentalni plan optimizacije za tri promenljive prema Boks-Brenken. Odabrane ispitivane promenljive bile su: početna koncentracija emulgatora (*A-C<sub>i</sub>*), masa lignina (*B-m*) i vreme reakcije (*C-t*). Za proveru adekvatnosti razvijenih modela korišćena je ANOVA tehnika sa intervalom poverenja od 95 % [172].

*F*-vrednost modela od 360,189 ukazuje na značajnost modela. Postoji samo 0,01% šanse da je ovako visoka *F*-vrednost posledica šuma. Kako je *p* vrednost značajno manja od 0,0500, to upravo ukazuje da su promenljive modela značajne. U našem slučaju, *A*, *B*, *C*, *AC*, *A*<sup>2</sup>, *B*<sup>2</sup>, *C*<sup>2</sup> su značajne promenljive modela. Nedostatak *F* vrednosti od 1,2583 znači da nedostatak uklapanja nije značajan u odnosu na čistu grešku. Postoji 47,31% šanse da se tako visoka vrednost može dogoditi usled šuma. Provera korišćenog modela data je u Tabeli 11. Vrednost *R*<sup>2</sup> od 0,9668 u razumnom je skladu sa *Adj. R*<sup>2</sup> od 0,9951. Adekvatnost preciznosti govori o odnosu signal/šum, pri čemu je odnos veći od 4 poželjan. U našem slučaju, odnos od 58,147 ukazuje na adekvatnost signala. Zaključak je da se upotrebljeni model može koristiti za navigaciju prostorom optimizacije.

Tabela 10. Analiza varijanse (ANOVA) za površinski kvadratni model odgovora [Parcijalna suma kvadrata - Tip III]

Izvor	Suma kvadrata	df	Srednji kvadrat	F vrednost	p-vrednost verovatnoća >F	Značajnost modela
<b>Model</b>	89,830	9	9,9811	360,189	< 0.0001	značajan
<b>A-Ci</b>	1,5051	1	1,5051	54,3152	0,0002	značajan
<b>B-m</b>	64,809	1	64,809	2338,78	< 0,0001	značajan
<b>C-t</b>	1,0513	1	1,0513	37,937	0.0005	značajan
<b>AB</b>	0,0702	1	0,0702	2,5342	0,1554	
<b>AC</b>	0,25	1	0,25	9,0218	0,0198	značajan
<b>BC</b>	0,1225	1	0,1225	4,4208	0,0736	
<b>A<sup>2</sup></b>	12,258	1	12,258	442,36	< 0,0001	značajan
<b>B<sup>2</sup></b>	4,9225	1	4,9225	177,64	< 0,0001	značajan
<b>C<sup>2</sup></b>	2,7882	1	2,7882	100,62	< 0,0001	značajan
<b>Rezidual</b>	0,1940	7	0,0278			
<b>Ned.Fit</b>	0,0360	3	0,0052	1,2583	0,4731	značajan
<b>Greška</b>	0,008	4	0,002			
<b>Kor.Total</b>	90,024	16				

Tabela 11. Provera korišćenog modela

Parametri	Dobijene vrednosti
<b>Std. Dev.</b>	0,1665
<b>Srednja vrednost</b>	10,325
<b>CV %</b>	1,6122
<b>PRESS</b>	2,9881
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9978
<b>Adj R<sup>2</sup></b>	0,9951
<b>Pred R<sup>2</sup></b>	0,9668
<b>Adekv. Preciznost</b>	58,147

Na osnovu dobijenih koeficijenata ANOVA analize pokazano je da izabrane promenljive, početna koncentracija emulgatora (A-C<sub>i</sub>), masa lignina (B-m) i vreme reakcije (C-t), imaju značajan uticaj na izlaznu promenljivu (sadržaja NH<sub>2</sub> grupa) i da one učestvuju u dobijanju statistički značajnog regresionog modela. Predviđeni modeli jednačina prikazani su grafički u obliku 2-D i 3-D dijagrama uticaja zavisnosti ulaznih promenljivih i izlazne promenljive (odziva) na Slici 23.

## 4.2. Karakterizacija A-LMS\_1, A-LMS\_5 i A-LMS\_10 adsorbenata

Sintetisani A-LMS adsorbenti okarakterisani su određivanjem sadržaja amino grupa, teksturalnih svojstva, vrednosti  $pH_{pzc}$ , analizom rezultata SEM, XPS, TGA, i FT-IR analize što je predstavljeno su u narednim poglavljima. Ukratko, A-LMS predstavlja visoko porozni adsorbent, u obliku pravilnih sfera, posmatrano kroz SEM analizu, sa izračunatom poroznošću od 54 – 68% (Tabela 13) i srednjeg prečnika od  $800 \pm 80 \mu\text{m}$  reprezentativnog A-LMS\_5 uzorka (Slika 19). Minimalni i maksimalni prečnik pora A-LMS mikrosfera su približno  $0,12 \mu\text{m}$  i  $3,06 \mu\text{m}$ , respektivno, sa standardnim odstupanjem od  $0,04 \mu\text{m}$ . A-LMS adsorbenti poseduju visok sadržaj amino-grupa, od  $6,5 \text{ mmol g}^{-1}$  kod A-LMS\_10 do  $7,7 \text{ mmol g}^{-1}$  kod A-LMS\_5 (Tabela 12). Specifična površina ( $S_{\text{BET}}$ ) A-LMS\_5 adsorbenta od  $7,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  je 4,27 puta veća od  $S_{\text{BET}}$  lignina (BET / BJH dijagrami dati su na Slikama 15-17), što ukazuje na dobijenu mnogostruko veću slobodnu, aktivnu površinu koja doprinosi povećanju efikasnosti adsorpcije.

### 4.2.1. Sadržaj amino grupa

Prema proceduri povratne (indirektne) titracije opisanoj u eksperimentalnom delu, poglavlje 2.5.1, dobijene su visoke vrednosti sadržaja funkcionalnih amino grupa sintetisanih A-LMS mikrosfera što je prikazano u Tabeli 12. Uzorak sa najvišim sadržajem amino grupa je A-LMS\_5 ( $7,7 \text{ mmol/g}$ ), što u kombinaciji sa najvišom specifičnom površinom,  $S_{\text{BET}}$ , od  $7,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i poroznošću od 68% (Tabela 13) daje najotimalniji rezultat među sintetisanim A-LMS mikrosferama i ukazuje na najviši potencijal za adsorpciju.

Tabela 12. Sadržaj funkcionalnih amino grupa LMS adsorbenata, u zavisnosti od sadržaja natrijum-alginata

LMS uzorci	Sadržaj funkcionalnih amino grupa (mmol/g)
A-LMS_1	6,7
A-LMS_5	7,7
A-LMS_10	6,5

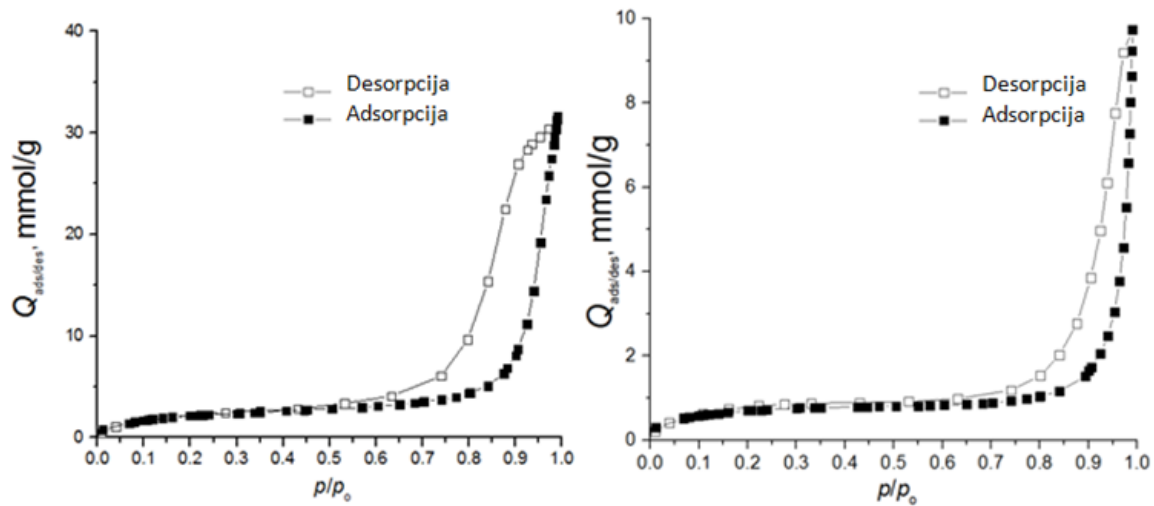
### 4.2.2. Teksturalna svojstva – BET/BJH analiza i poroznost

Teksturalna svojstva LMS adsorbenata određena BET/BJH analizom, kao što su specifična površina ( $S_{\text{BET}}$ ), zapremina pora ( $V_{\text{pora}}$ ) i međupora ( $V_{\text{mezo-pora}}$ ), srednji ( $D_{\text{sr}}$ ) i maksimalni ( $D_{\text{max}}$ ) prečnik pora predstavljeni su u Tabeli 13.

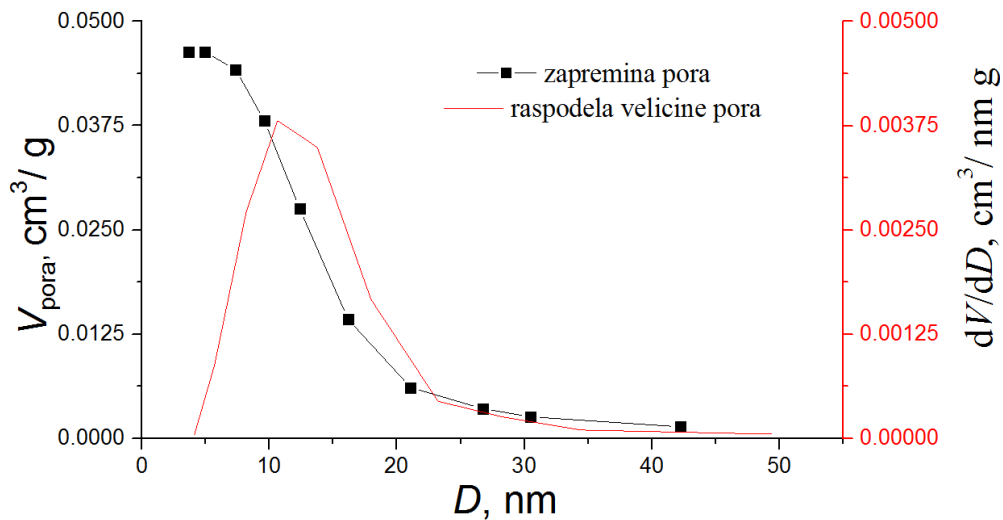
Tabela 13. Teksturalna svojstva A-LMS\_1, A-LMS\_5 i A-LMS\_10 adsorbenata

LMC uzorci	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{ukupno}}, \text{mL g}^{-1}$	$V_{\text{mezo-pora}}, \text{mL g}^{-1}$	$D_{\text{sr}}$ mezipora, nm	$D_{\text{max}}, \text{nm}$	Poroznost, $\epsilon_p, \%$
A-LMS_1	1,36	–	0,000151	1,80	–	62
A-LMS_5	7,68	0,0471	0,0464	12,36	10,63	68
A-LMS_10	2,38	0,0142	0,0134	22,22	20,32 - 59,77	54

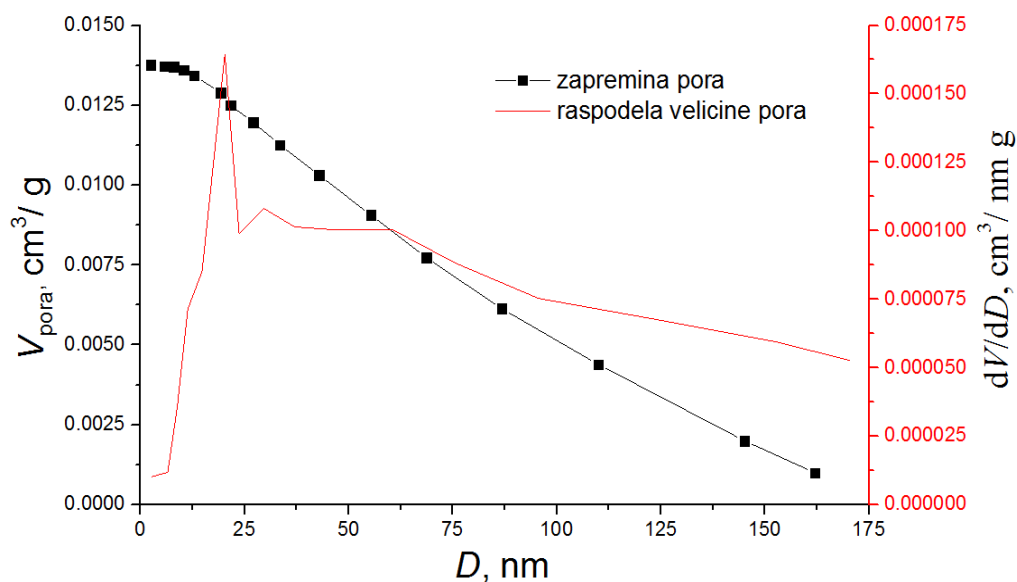
Najviše vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora utvrđene su za **A-LMS\_5** adsorbent,  $7,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i  $0,0471 \text{ mL g}^{-1}$ , respektivno, dok je srednji prečnik pora za **A-LMS\_5** iznosio  $12,36 \text{ nm}$ . Znatno niže vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora za **A-LMS\_10** od  $2,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i  $0,0142 \text{ mL g}^{-1}$ , respektivno, ukazuju na manju dostupnost površinski aktivnih mesta na **A-LMS\_10** adsorbentu. Kod **A-LMS\_1** adsorbenta vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora su bile znatno manje. Adsorpciona/desorpciona izoterma, zapremina i raspodela mezopora za **A-LMS\_5** i **A-LMS\_10** prikazane su na Slikama 24, 25 i 26.



Slika 24.  $\text{N}_2$  adsorpciona/desorpciona izoterma za a) **A-LMS\_5** i b) **A-LMS\_10**



Slika 25. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za **A-LMS\_5**



Slika 26. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za **A-LMS\_10**

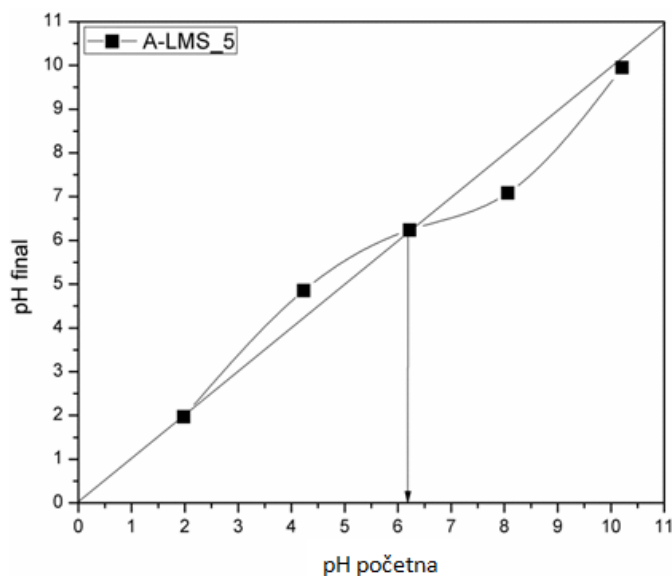
Visoka poroznost **A-LMS** adsorbenta,  $\epsilon_p$ , izračunata u skladu sa procedurom opisanom u poglavlju 3.7, prikazana je u Tabeli 13. Takođe, izračunata vrednost prečnika pora,  $r_{\text{pore}}$ , u skladu sa jednačinama datim u poglavlju 3.7, za **A-LMS\_5** je bila 3,1 nm, nešto niža od one izračunate preko BET/BJH adsorpcionih izoterma. Oba rezultata su jasno ukazala na mezoporoznu strukturu **A-LMS** adsorbenata (Prema UPAC metodologiji, kada je  $r_{\text{pore}} \approx 2\text{-}50$  nm reč je o mezoporama [116]).



### 4.2.3. $pH_{pzc}$ adsorbenata

Vrednosti tačke nultog naelektrisanja ( $pH_{pzc}$ ) određene su prema proceduri opisanoj u poglavlju 2.5.3 ove disertacije, i dobijena je  $pH_{pzc}$  vrednost od 6,2 za **A-LMS\_5**. Površinsko naelektrisanje adsorbenta, odnosno električni naboj na površini adsorbenta kao posledicu ima različite vrednosti  $pH_{pzc}$ . Dakle, pri vrednosti pH od 6,2 naelektrisanje površine dispergovanih **A-LMS** čestica je neutralno, a iznad ove vrednosti pH površina ispitivanog materijala je negativno naelektrisana [86]. Slika 27 daje prikaz određivanja  $pH_{pzc}$  vrednosti za **A-LMS\_5** uzorak.

Negativno naelektrisana površina adsorbenta veoma pogoduje uklanjanju katjona. Niže vrednosti od  $pH_{pzc}$  ukazuju da pozitivno naelektrisana površina adsorbenta može biti pokretačka sila za povećanje interakcije adsorbat/adsorbent sa negativno naelektrisanim oksianjonima As(V),  $H_2AsO_4^-$  i  $HAsO_4^{2-}$ , kao i oksianjonima Cr(VI),  $HCrO_4^-$  i  $CrO_4^{2-}$ . Imajući u vidu složenost mehanizma procesa adsorpcije, uz prisustvo određenog stepena elektrostatičkih interakcija, vrednost  $pH_{pzc}$  ne mora da bude ključan faktor za određivanje efikasnosti adsorpcije, međutim može da utiče na poboljšanje efikasnosti i kao takva se uzima u obzir pri određivanju pH vrednosti adsorpcije.



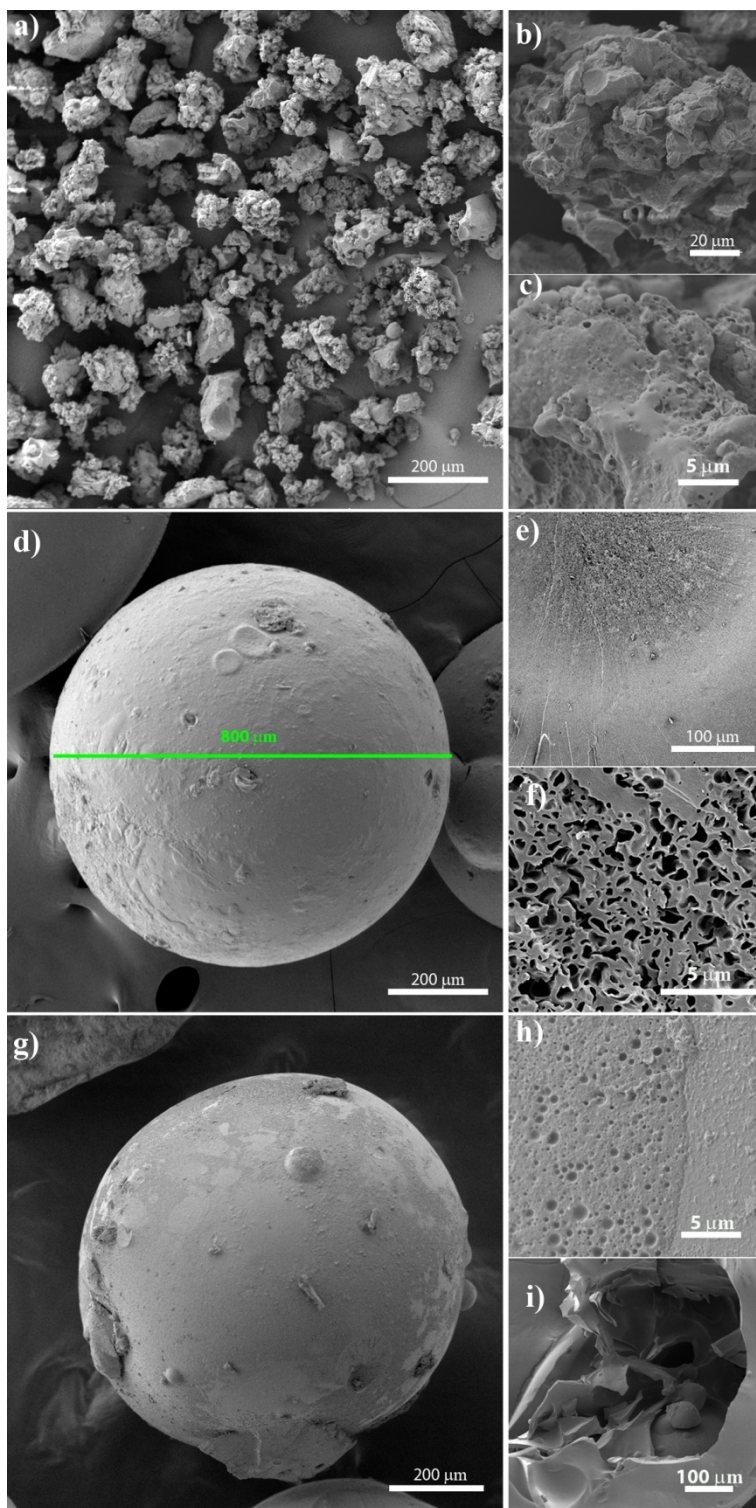
Slika 27. Određivanje vrednosti  $pH_{pzc}$  **A-LMS\_5** adsorbenta

#### 4.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM adsorbenata

Imajući u vidu da formulacija emulzijske smeše ima veliki uticaj na teksturalna i morfološka svojstva kopolimerizovanih uzoraka [177], analiziran je uticaj koncentracije emulgatora, u našem slučaju rastvora natrijum-alginata, na morfologiju, teksturna svojstva, veličinu i oblik sintetisanih **A-LMS\_1-10**. Kako emulgator stabilizuje rastuću površinu mikrosfera, koncentracija emulgatora u polimerizacionoj smeši određuje nukleaciju novih čestica [145], sprečava agregaciju/flokulaciju i koalescenciju.

SEM mikrografije uzoraka **A-LMS\_1-10** su prikazane na Slici 28. Sitne čestice, nepravilnog oblika nalik na strukturu korala, uz vidne aglomeracije zapažene su kod **A-LMS\_1** adsorbenta (Slika 28, a do c), prečnika od 20-80  $\mu\text{m}$ . To bi se moglo objasniti nestabilnošću suspenzije usled niske koncentracije emulgatora ( $\leq 1,0$  mas.%). Uz to, odvajanje kapljica pod izvedenim uslovima mešanja [178] rezultiralo je sitnim, nepravilnim česticama. Štaviše, niža stopa polimerizacije uzrokuje stvaranje delimično porozne površine (22%) **A-LMS\_1** adsorbentasa uglavnom zatvorenim sistemom pora (Slika 28c). Sa povećanjem koncentracije emulgatora primećuje se povećanje brzine polimerizacije i stvaranje visoko poroznog adsorbenta sa česticama pravilnog sfernog oblika (**A-LMS\_5**, Slika 28, d do f). Uzorak **A-LMS\_5** takođe pokazuje najveću poroznost (68%) što ukazuje na optimalne uslove kopolimerizacije i sadržaj emulgatora, koji omogućavaju visok nivo polimerizacije. To se može pripisati povećanju stabilnosti suspenzije i trajanju nukleacije sa povećanjem koncentracije emulgatora [145,146]. Pojava se objašnjava činjenicom da viši sadržaj emulgatora stvara veći broj lanaca monomera (lignin, PEI i epoksi-hloropropan) koji se mogu inicirati i zato što se koncentracija monomera smanjuje razređivanjem alginatnog emulgatora [178,179].

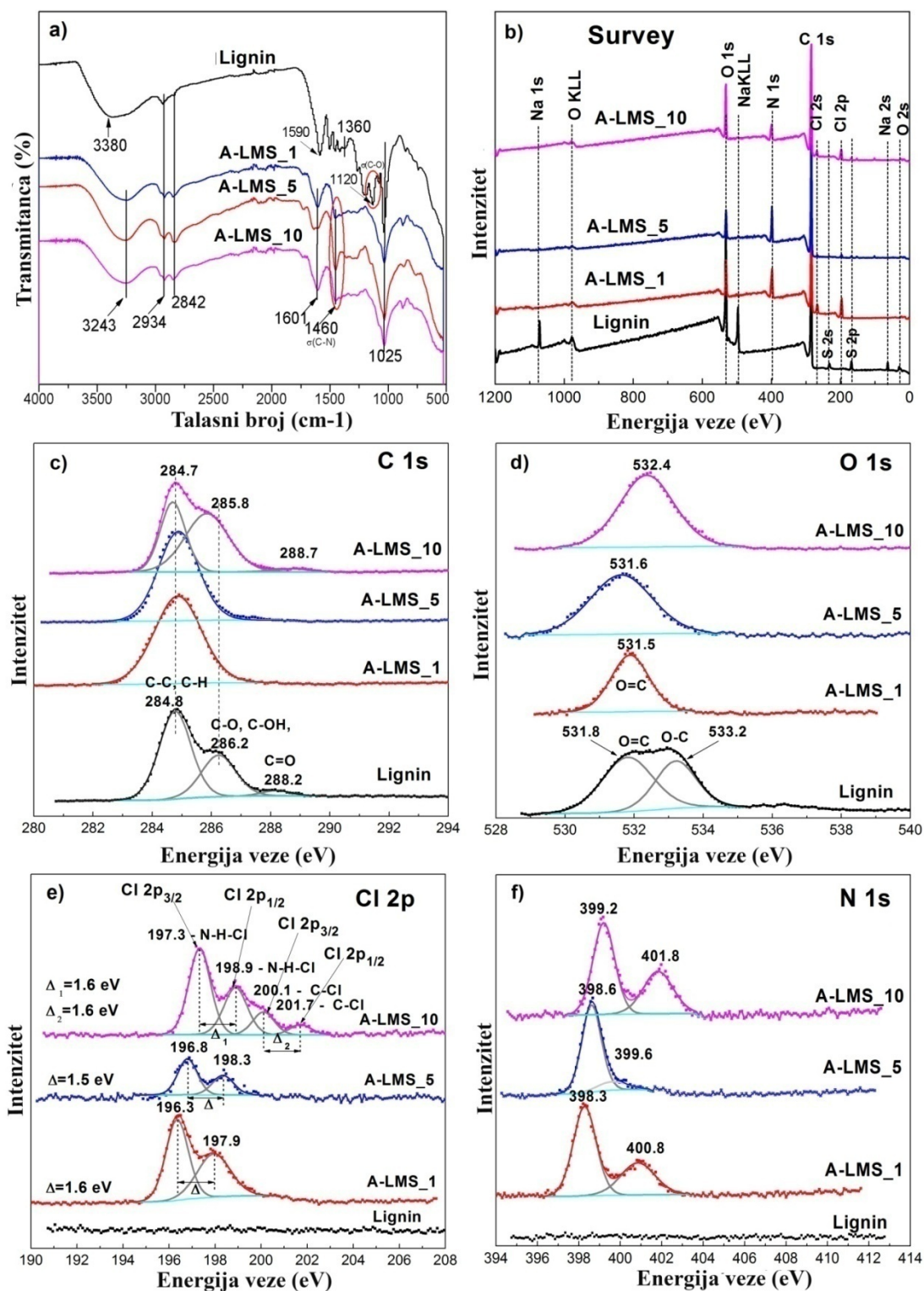
Srednja vrednost prečnika **A-LMS\_5** mikrosfera, određena upotrebom KVI Popovac softvera [137], približno je  $800 \pm 80 \mu\text{m}$ . U poređenju sa sličnim prečnikom **A-LMS\_10** mikrosfera, očigledno je da upotreba 5,0 mas.% ili 10,0 mas.% emulgatora ne doprinosi značajno obliku i veličini sintetisanih **A-LMS** mikrosfera. Suprotno je kod poroznosti. Niža poroznost uzorka **A-LMS\_10**, 54%, u odnosu na 68% kod **A-LMS\_5** adsorbenta potvrđuje negativan efekat neadekvatne količine alginatnog emulgatora u smeši kopolimerizacije. Minimalni i maksimalni prečnik pora uzorka **A-LMS\_5** su približno  $0,12 \mu\text{m}$  i  $3,06 \pm 0,04 \mu\text{m}$ , respektivno.



Slika 28. SEM mikrografije A-LMS<sub>1</sub> (a, b, c), A-LMS<sub>5</sub> (d, e, f) i A-LMS<sub>10</sub> (g, h, i) adsorbenata

#### 4.2.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom– FT-IR adsorbenata

Uzorak čistog lignina i sintetisani A-LMS\_1, A-LMS\_5 i A-LMS\_10 su okarakterisani primenom FT-IR i XPS spektroskopije (Slika 29).



Slika 29. FT-IR i XPS spektri lignina, A-LMS\_1, A-LMS\_5 i A-LMS\_10: a) FT-IR, b) Survey, c) C 1s, d) O 1s, e) Cl 2p, f) N 1s (oznaka Δ označava razliku: BE (2p<sub>1/2</sub>) – BE (2p<sub>3/2</sub>))

Široka traka na  $3380\text{ cm}^{-1}$  FT-IR spektra lignina odgovara hidrosilnim i fenolnim vibracijama istezanja O–H veza [22,180]. Trake na talasnim dužinama od  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$  i u opsegu između  $1410 - 1450\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na doprinos vibracija aromatične structure lignina [22,180]. Pik slabog intenziteta na  $1360\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati vibracijama siringil prstenova lignina i vibracijama istezanja C–O, dok intenzivne vibracije od  $1220-1260\text{ cm}^{-1}$  poreklom su od gvajacilnih prstenova lignina [22,147]. Traka na  $1120\text{ cm}^{-1}$  potiče od deformacionih vibracija C–O veza u primarnim alkoholnim i fenolnim grupama [180]. Trake na  $2842$  i  $2934\text{ cm}^{-1}$  pripisane su simetričnim i asimetričnim C–H vibracijama istezanja metilenske grupe [181]. Međutim, nakon kopolimerizacije lignina sa PEI i epoksi-hloropropanom, primećene su neke promene povezane sa pojavom novih apsorpcionih traka u FT-IR spektrima.

U poređenju sa ligninom, glavna razlika u FT-IR spektrima **A-LMS\_1-10** mikrosfera bila je na  $1460-1025\text{ cm}^{-1}$ , što je pripisano vibracijama istezanja C–N veza [1]. Traka koja potiče od vibracija istezanja O–H pomerena je na nižu talasnu dužinu ( $3243\text{ cm}^{-1}$ ) i preklapa se sa trakom koja je dodeljena vibracijama istezanja N–H veza, koje obuhvataju primarne i sekundarne amine. Pored toga, traka koja potiče od N–H vibracija istezanja poreklom od PEI segmenta, dovodi do promene oblika pika poreklom od istezanja O–H veza u **A-LMS\_1-10** uzorcima (oštar pik). Kao posledica PEI kopolimerizacije kod **A-LMS\_1-10** mikrosfera, nova apsorpciona traka koja se pojavljuje na  $1460\text{ cm}^{-1}$  dodeljena je vibracijama istezanja C–N veza [1]. Traka na  $1120\text{ cm}^{-1}$  poreklom od C–O veza primarnih alkohola i fenola nestala je istovremeno sa pojavom nove C–N grupe (pik na  $1025\text{ cm}^{-1}$ ), što odgovara uspešnoj kopolimerizaciji između lignina, PEI i epoksi-hloropropana. Trake na nižim talasnim dužinama povezane su sa deformacionim vibracijama C–H veza u aromatičnim prstenovima i vibracijama savijanja N–H veza van ravni (opseg primećen na  $856$  i  $740\text{ cm}^{-1}$ ) [22,180].

#### 4.2.6. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zracima - XPS adsorbenata

Nakon rezultata FT-IR analize, XPS spektri čistog lignina, **A-LMS\_1**, **A-LMS\_5** i **A-LMS\_10** adsorbenata prikazani su na Slici 25, b)-e). U tabeli 14 izvršen je prikaz poređenja procentnog udela pojedinih elemenata kod uzoraka čistog lignina, **A-LMS\_1**, **A-LMS\_5** i **A-LMS\_10** (na osnovu Survey spektara). U tabeli 15 su prikazani položaji pojedinih pikova (nakon fitovanja), kao i površine svih pikova.

Tabela 14. Poređenje procentnog udela pojedinih elemenata u uzorcima čistog lignina, **A-LMS\_1**, **A-LMS\_5** i **A-LMS\_10** (bazirano na Survey spektrima)

Sistem	LIGN	A-LMS_1	A-LMS_5	A-LMS_10
C (at %)	73,27	73,08	78,67	76,55
O (at %)	20,71	7,89	6,51	11,52
Na (at %)	3,69	-	-	-
N (at %)	-	13,79	12,63	7,54
Cl (at %)	-	4,89	0,63	2,82
S (at %)	2,33	0,35	0,57	0,7
Si (at %)	-	-	0,99	0,86
C/O	3,54	9,26	12,08	6,64

Prikaz promena u C 1s spektru lignina (Slika 25c) pokazuje dva jasno izražena pika na 284,8 i 286,2 eV koji odgovaraju ugljeniku iz C-C ili C-H veza [182–184], kao i iz C-O ili C-OH veza [182,184]. Manje izražen pik primećen na 288.2 eV poreklom je od karbonilne C=O ili O-C-O grupe. Intenziteti pikova, koji se odnose na grupe koje sadrže kiseonik u spektrima C1s, u velikoj meri su smanjeni u **A-LMS\_1-5** uzorcima, što ukazuje na niži sadržaj C-O veza. Pojava istaknute komponente na 285,8 eV u spektru **A-LMS\_10** može biti posledica pojačanog stvaranja C-N veza [147,148].

Pikovi dobijeni dekonvolucijom O1s spektra (Slika 25d) za uzorak lignina, sa položajima na 531,8 i 533,2 eV, odgovaraju C=O i C-O vezama [145]. Analiza O1s spektra svih uzoraka potvrđuje zaključke izvedene iz C1s spektra: doprinos C-O veza očigledno opada kod **A-LMS\_1-5** uzoraka, dok se povećava kod **A-LMS\_10**.

Pojava pikova u Cl 2p spektru (Slika 25e) primećena je samo za uzorke **A-LMS\_1-10**. Primećeno je spin-orbitalno cepanje (eng. *spin-orbital splitting*) na komponente Cl 2p<sub>3/2</sub> i Cl 2p<sub>1/2</sub>, pri čemu razlika između komponentata 2p<sub>1/2</sub> i 2p<sub>3/2</sub> svake od razmatranih veza ostaje blizu očekivane vrednosti od 1,6 eV. Na Slici 25e  $\Delta_1$  vrednost predstavlja razliku između položaja komponentata 2p<sub>1/2</sub> i 2p<sub>3/2</sub> prve vrste veze (Cl 2p<sub>3/2</sub> pripada regionu od 196,3-197,3 eV), dok  $\Delta_2$  predstavlja razliku između pozicija 2p<sub>1/2</sub> i 2p<sub>3/2</sub> komponenti druge vrste veze (Cl 2p<sub>3/2</sub> ima vrednost od ~ 200.1 eV). Prema literaturnim podacima, pik 2p<sub>3/2</sub> komponente na 196,3-197,3 eV može se pripisati hloridnom anjonu [148], ili N-H-Cl vezi, dok pik 2p<sub>3/2</sub> komponente na 200,1 eV može poticati od hlora koji je kovalentno vezan za sp<sup>2</sup> hibridizovan ugljenik [149]. Može se primetiti da su poslednji pomenuti pik

i analogno  $2p_{1/2}$  komponenta na 201,7 eV istaknuti samo u uzorku sa najvećim procentom prisutnog natrijum-alginata.

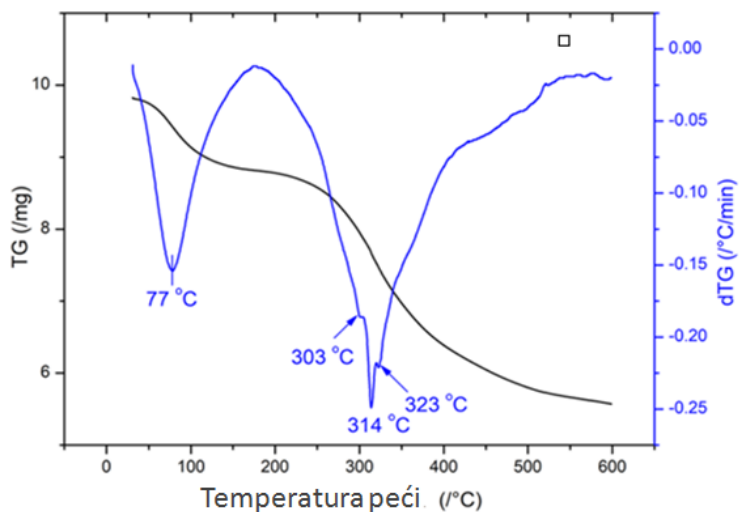
Dobijeni N 1s spektri (Slika 25f) ukazuju na postojanje nekoliko tipova azotnih stanja u uzorcima **A-LMS\_1-10**, pri čemu prvi pik (398,3 - 399,2 eV) može poticati iz doprinosa azota sa imin (-N=) i amin (-NH-) tipom veza, dok se vrhovi na 400,8 - 401,8 eV mogu tumačiti kao oksidisani amin i protonirani amin/iminski tip azota [150].

Tabela 15. Vrednosti položaja (eV) i površina (%) pojedinih elemenata XPS pikova, nakon fitovanja XPS spektra visoke rezolucije u različitim regionima (eV)

pik	sist.	LIGN	A-LMS_1	A-LMS_5	A-LMS_10
		Položaji (eV)			
C1s	C-I	284,8	284,9	284,9	284,7
	C-II	286,2	-	-	285,8
	C-III	288,2	-	-	288,7
O 1s	O-I	531,8	531,5	531,6	532,4
	O-II	533,2	-	-	-
N1s	N-I	-	398,3	398,6	399,2
	N-II	-	400,8	399,6	401,8
Na1s	Na1s	1071,9	-	-	-
Cl 2p	Cl-I	-	196,3	196,8	197,3
	Cl-II	-	197,9	198,3	198,9
	Cl-III	-	-	-	200,1
	Cl-IV	-	-	-	201,7
		Površina (%)			
C1s	C-I	63,73	100	100	39,3
	C-II	32,74	-	-	57,7
	C-III	3,53	-	-	3
O 1s	O-I	58,83	100	100	100
	O-II	41,17	-	-	-
N1s	N-I	-	65,04	86,65	61,13
	N-II	-	34,96	13,35	38,87
Cl 2p	Cl-I	-	55,77	62,67	50,50
	Cl-II	-	44,23	37,33	29,99
	Cl-III	-	-	-	13,49
	Cl-IV	-	-	-	6,02

#### 4.2.7. Termogravimetrijska analiza

Rezultati termogravimetrijske analize **A-LMS\_5** mikrosfera (TGA i DTG krive) prikazani su na Slici 30. Kao što se može uočiti, termička razgradnja **A-LMS\_5** mikrosfera je proces koji se odvija u dva koraka. Gubitak mase **A-LMS\_5** mikrosfera koji se javlja ispod 150 °C (vrh DTG krive se opaža na 77 °C) pripisuje se oslobađanju i gasifikaciji fragmenata isparljivih sastojaka na nižoj temperaturi, kao što je voda ili ostatak rastvarača (etanol). Razgradnja KL polimera uzrokuje gubitak mase u regionu od 200-350 °C (vrh DTG krive na 323 °C) [185]. Pik DTG krive na 303 i 314 °C pokazuje degradaciju KL-PEI mreže [185].



Slika 30. TGA i DTG krive **A-LMS\_5** mikrosfera



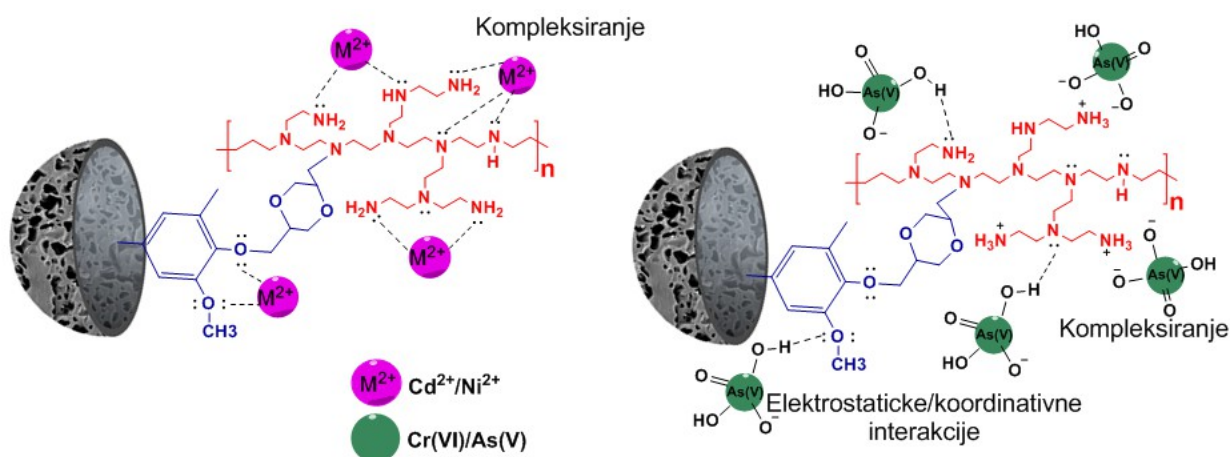
### 4.3. Adsorpcioni mehanizmi uklanjanja jona teških metala, oksianjona i diklofenaka na A-LMS adsorbentu

Nakon određivanja morfologije i sadržaja amino-grupa sintetisanih mikrosfera na bazi lignina, **A-LMS\_5** je izabran kao najprikladniji za adsorpcione eksperimente uklanjanja jona teških metala, oksianjona i DCF. Mogući mehanizmi kompleksiranja između jona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ , oksianjona  $\text{Cr(VI)}$  i  $\text{As(V)}$  na površinskim funkcionalnim grupama **A-LMS\_5** adsorbenta prikazani su na Slici 31, dok je mehanizam uklanjanja DCF na **A-LMS\_5** adsorbentu prikazan na Slici 32.

U ranijim istraživanjima pokazano je da joni  $\text{Cd}^{2+}$  formiraju ciklične i neciklične komplekse sa molekulima koji sadrže amino grupe korišćenjem analize efektivnih potencijala jezgra [186]. Druge studije pokazale su da je procesom adsorpcije jona teških metala na amino-modifikovanom, hibridnom adsorbentu dominiralo stvaranje jakog površinskog kompleksa sa atomom azota, kao i elektrostatičke/koordinativne interakcije sa atomom kiseonika [60]. Najvažnije, različite studije potvrđuju da joni teških metala prolaze kroz process kompleksiranja i hidrolize tokom adsorpcije [61,62]. Formiranje cikličnih i necikličnih kompleksa između jona  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  sa površinskim funkcionalnim grupama **A-LMS\_5** adsorbenta se odvija prema mehanizmu sličnom kao što je prikazano na Slici 33. Međutim, analiza adsorpcionog mehanizma oksianjona je kompleksnija, i umnogome zavisi od operativne pH vrednosti [61,62]. Pri operativnom pH 6, protonovane amino grupe kao što je  $-\text{NH}_3^+$ , na površini **A-LMS\_5** adsorbenta su u velikoj meri zaslužne za adsorpciju  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  oksianjonskih vrsta [187]. Protonovane amino grupe grade komplekse sa  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  oksianjonima (najzastupljenije vrste u vodenom rastvoru) preko mehanizma elektrostatičke privlačnosti [187] u skladu sa sledećim jednačinama:

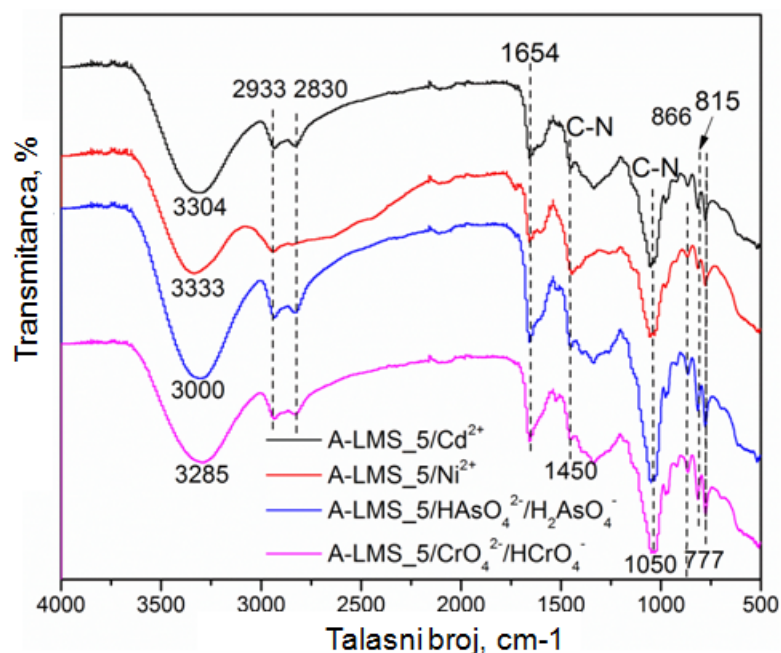


Pored toga, mogle bi se uspostaviti različite interakcije sa amino grupama koje ili doniraju protone ili ih prihvataju (N–H proton ili usamljeni elektronski par) sa pH zavisnim, jonizovanim vrstama: dihidrogen- i hidrogen arsenatom i hromatom. Pri pH 6,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  vrste su prisutne u rastvoru, što ukazuje na mogućnosti izgradnje različitih vodoničnih veza, kao što je prikazano na Slici 31.



Slika 31. Prikaz mehanizma adsorpcije (a)  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  jona i (b)  $\text{Cr(VI)}$  i  $\text{As(V)}$  oksianjona na **A-LMS**

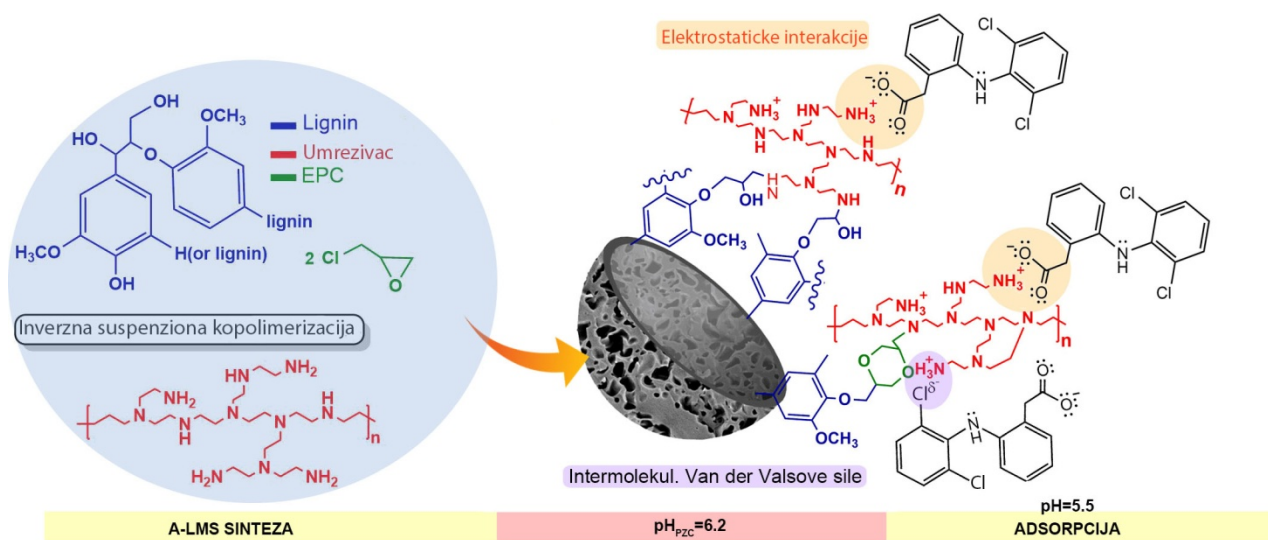
FT-IR analiza **A-LMS\_5** uzoraka urađena je pre i nakon procesa adsorpcije jona  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{As(V)}$  i  $\text{Cr(VI)}$  oksianjona, što je prikazano na Slici 32. Razlike u položajima pikova koje nastaju nakon adsorpcije u odnosu na situaciju pre adsorpcije ukazuju na interakcije između površinskih funkcionalnih grupa adsorbenta i adsorbovanih jona/oksidanona teških metala. Nakon procesa adsorpcije može doći do promena intenziteta i položaja pikova, pojavljivanja novih i nestajanja originalnih pikova. Promena talasne dužine ukazuje na postojanje elektrostatičke interakcije, pomeranje pikova ka nižim frekvencijama može ukazati na slabljenje veza, dok pomeranje pikova ka višim frekvencijama ukazuje na potencijalno jačanje veza.



Slika 32. FT-IR spektri pre i nakon adsorpcije jona  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As(V)}$  i  $\text{Cr(VI)}$  na **A-LMS\_5** adsorbentu

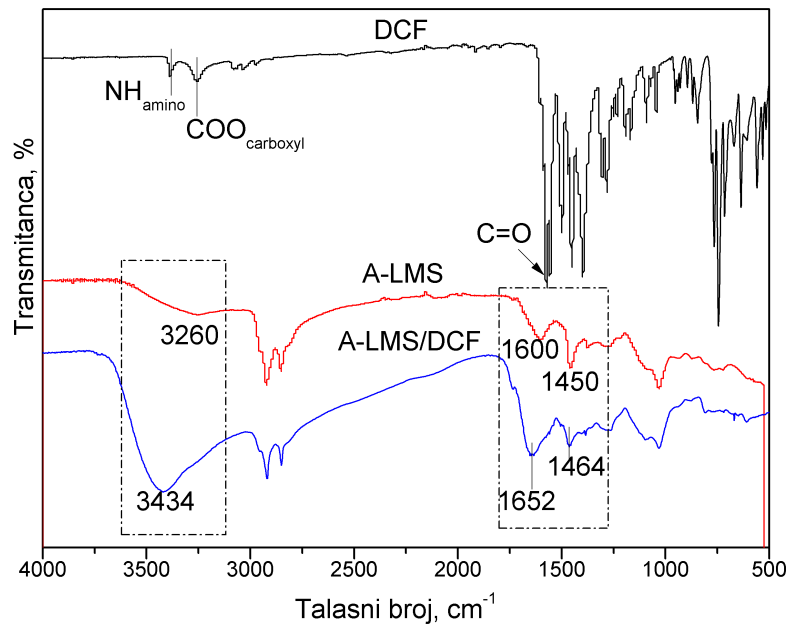
Upoređujući FT-IR spektre **A-LMS\_5** pre i posle adsorpcije, primećuje se da je signal trake pripisane C–N vezi u području od  $1460\text{ cm}^{-1}$  smanjen, dok se traka na  $1025\text{ cm}^{-1}$  pomerila u pravcu više talasne dužine nakon adsorpcije, što ukazuje da su amino veze oslabljene tokom procesa adsorpcije. Generalno, u celom regionu od  $1650\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  značajne promene strukture pikova (promena u intenzitetu i pomeranje u položaju) ukazuju na to da funkcionalne grupe ligina i dodate amino grupe učestvuju u vezivanju katjona i oksijanona. Štaviše, primećuje se značajan porast vibracija savijanja N–H veza van ravni (region  $866\text{--}777\text{ cm}^{-1}$ ), što odgovara elektrostatičkoj interakciji sa katjonima ili oksijanjonima i **A-LMS\_5** adsorbentom. Povećani intenzitet ovih vibracija nastaje usled interakcija usamljenog elektronskog para u slučaju katjona i vodonika u slučaju oksijanona, što dovodi do promene jačine veze, pa je posledica toga promena u vibracijama van ravni amino grupe.

U slučaju ispitivanja mehanizma adsorpcije DCF-a, u prvom koraku, kako bi se dobio maksimalni adsorpcioni kapacitet za uklanjanje DCF-a, odabrana je operativna pH vrednost od 5,5. Pod ovim uslovima, dominacija obe anjonske vrste, kako DCF-a, tako i protoniranih amino grupa **A-LMS** ( $pH_{PZC}$  6,2), pruža dobar potencijal za adsorpciju usled privlačnosti. Veoma pokrivena struktura **A-LMS** mikrosfera funkcionalnim grupama u kojima dominiraju amino grupe obično donira elektron zbog prisustva usamljenih elektronskih parova. Pod operativnim pH od 5,5, značajna količina protoniranih amino grupa ( $-NH_3^+$ ) na površini **A-LMS** adsorbentau najvećoj meri je odgovorna za efikasnu adsorpciju DCF-a u anjonskom obliku [188]. Štaviše, interakcije nižeg intenziteta poreklom od amino grupa koje doniraju protone pružaju dodatnu podršku vezivanju DCF-a u anjonskoj formi. Katjon natrijuma iz DCF-a može se lako razmeniti tamo gde anjonske vrste DCF-a stvaraju komplekse ili putem elektrostatičkog privlačenja  $-NH_3^+$ , takođe i sa anjonskom formom DCF-a preko interakcija između amino grupa vodoničnom vezom. Van der Valsove interakcije takođe deluju, samo u najmanjoj meri. Imajući sve navedeno u vidu, moguća interakcija/koordinacija između protonirane amino grupe i DCF-a u anjonskom obliku pri operativnom pH od 5,5 predstavljena je na Slici 33.



Slika 33. Prikaz mehanizma adsorpcije DCF-a u anjonskoj formi pri pH 5,5 i protonizovane **A-LMS** površine

FT-IR spektri pre i nakon adsorpcije DCF-a na **A-LMS\_5** adsorbentu, prikazani na Slici 34, su takođe analizirani. Pik na  $1450\text{ cm}^{-1}$  zabeležen na FT-IR spektru **A-LMS\_5** pre adsorpcije pripisuje se vibracijama istezanja veze C–N [1] i pomera se na viši talasni broj nakon adsorpcije DCF-a ( $1464\text{ cm}^{-1}$ ). Pik koji potiče od vibracija istezanja O–H veza takođe se pomera na višu talasnu dužinu ( $3434\text{ cm}^{-1}$ ) nakon DCF adsorpcije. Pored toga, traka se preklapa sa N–H vibracijama istezanja poreklom od od primarnih i sekundarnih amina PEI i DCF. Ovo preklapanje uzrokuje izraženiji i oštrij oblik pika. Trake na nižim talasnim dužinama potiču od deformacionih vibracija C–H veza aromata i N–H vibracija savijanja izvan ravni (talasna dužina  $856\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ ) [180]. Povećani intenzitet vibracija i pomereni položaji pikova proizilaze iz kompleksiranja DCF-a sa  $-NH_3^+/NH_2$  grupama preko elektrostatičkih privlačnih sila i međumolekularnih Van der Valsovih interakcijak koje izazivaju promenu jačine veze.



Slika 34. FT-IR spektri pre i nakon adsorpcije DCF-a na **A-LMS\_5** adsorbentu

#### 4.4. Adsorpcione izoterme za uklanjanje jona teških metala i oksianjona na A-LMS\_5 adsorbentu

Modeli nelinearne Langmirove, Frojndlihove, Temkinove i Dubinin-Raduškevičeve adsorpcione izoterme prikazane su u Uvodnom poglavlju 2.11. Rezultati fitovanja sa navedenim modelima izotermi na 298, 308 i 318 K za jone Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> i oksianjone Cr (VI) i As(V) prikazani su u Tabeli 16 i na Slici 35.

Tabela 16. Parametri Lengmir, Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič adsorpcionih izotermi za uklanjanje Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr (VI) i As(V) pri 298, 308 i 318 K na A-LMS\_5

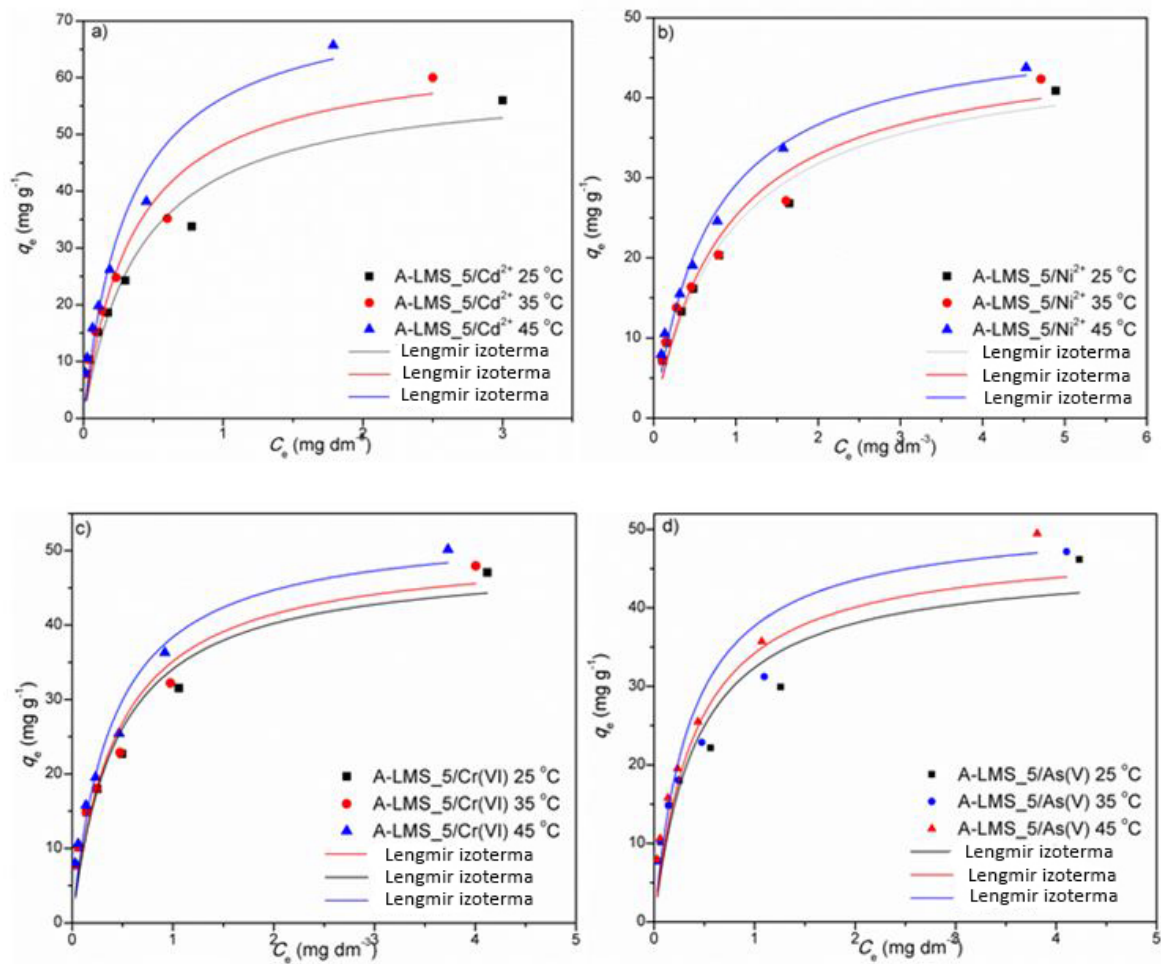
<b>Lengmir</b>									
Cd <sup>2+</sup>					Ni <sup>2+</sup>				
	T(K)	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K (1 mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K (1 mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		
A-LMS_5	298	60,15	2,45	0,93	46,35	1,09	0,96		
	308	65,37	2,79	0,94	47,28	1,15	0,94		
	318	74,84	3,07	0,95	49,40	1,44	0,98		
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>					HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
	T(K)	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		
A-LMS_5	298	46,14	2,35	0,88	48,99	2,29	0,93		
	308	48,36	2,42	0,92	50,59	2,27	0,93		
	318	51,53	2,72	0,95	53,49	2,54	0,95		
<b>Frojndlih</b>									
Cd <sup>2+</sup>					Ni <sup>2+</sup>				
	T(K)	K <sub>f</sub> (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	1/n	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	1/n	R <sup>2</sup>		
A-LMS_5	298	37,32	0,40	0,99	21,24	0,45	0,99		
	308	42,85	0,41	0,99	22,20	0,44	0,99		
	318	52,63	0,44	0,99	25,42	0,44	0,98		
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>					HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
	T(K)	K <sub>f</sub> (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	1/n	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	1/n	R <sup>2</sup>		
A-LMS_5	298	27,92	0,36	0,99	29,38	0,38	0,99		
	308	29,48	0,37	0,99	30,29	0,38	0,99		
	318	32,80	0,38	0,99	33,49	0,39	0,99		
<b>Temkin</b>									
Cd <sup>2+</sup>					Ni <sup>2+</sup>				
	T(K)	A (L g <sup>-1</sup> )	b	B (J mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	A (L g <sup>-1</sup> )	b	B (J mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
A-LMS_5	298	58,61	256,97	9,65	0,94	16,04	285,6	8,68	0,97
	308	68,92	247,75	10,34	0,93	17,75	293,25	8,74	0,96
	318	80,68	228,80	11,56	0,92	20,51	282,45	9,36	0,98
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>					CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				
	T(K)	A (L g <sup>-1</sup> )	b	B (J mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	A (L g <sup>-1</sup> )	b	B (J mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
A-LMS_5	298	55,88	328,63	7,82	0,94	49,45	304,16	8,15	0,96
	308	55,48	323,25	7,78	0,95	52,69	311,11	8,23	0,95
	318	55,52	303,76	7,67	0,97	53,33	295,36	8,96	0,96

**Dubinjin-Raduškevič**

<b>Dubinjin-Raduškevič</b>									
$\text{Cd}^{2+}$					$\text{Ni}^{2+}$				
	$T(\text{K})$	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{ad}$ ( $\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$ )	$E_a$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{ad}$ ( $\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$ )	$E_a$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$R^2$
<b>A-LMS_5</b>	298	36,28	8,04	7,89	0,87	27,99	7,65	8,08	0,87
	308	39,12	7,96	7,92	0,88	28,90	7,62	8,10	0,88
	318	43,68	7,85	7,98	0,89	32,35	7,50	8,16	0,89
$\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$					$\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$				
	$T(\text{K})$	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{ad}$ ( $\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$ )	$E_a$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{ad}$ ( $\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$ )	$E_a$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$R^2$
<b>A-LMS_5</b>	298	30,21	7,82	7,99	0,86	31,68	7,40	8,22	0,87
	308	31,38	7,78	8,02	0,86	31,88	7,40	8,22	0,86
	318	34,86	7,67	8,07	0,89	35,11	7,30	8,27	0,88

Visok adsorpcijski kapacitet ( $q_e$ ), dobijen korišćenjem Lengmirovog modela adsorpcione izoterme (Tabela 16), povećava se sa porastom temperature. Štaviše, dobijene su nešto više vrednosti Langmuirove konstante ( $K$ ), koje odražavaju afinitet sorpcije, za jone  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  na svim temperaturama. To se može pripisati neznatno nižem atomskom radijusu jona  $\text{Cd}^{2+}$  ivećoj verovatnoći površinskog kompleksiranja  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  oksianjona, u poređenju sa  $\text{Ni}^{2+}$  jonima. Takođe, upoređivanje adsorpcionih performansi lignina ukazuje na korist sinteze **A-LMS\_5**: 46,2, 31,4, 12,6 i 14,3  $\text{mg g}^{-1}$  za jone  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , redom. Nastanak koordinacionih kompleksa između jona teških metala i **A-LMS** je potvrđen i sa FT-IR spektroskopskom analizom prikazanom u poglavlju 4.4.5.

Takođe, Lengmirova izoterma pretpostavlja da se mehanizam adsorpcije jona na amino-funkcionalizovanom **A-LMS\_5** adsorbentu može pripisati jednoslojnoj adsorpciji sa jednakom entalpijom i energijom za sve adsorpcione reaktivne centre. Prema Lengmiru, energija adsorpcije je generalno znatno viša pri jednoslojnoj adsorpciji, nego kod drugog ili viših slojeva, kao i da je nastajanje višeslojne adsorpcije manje moguće [189]. Vrednosti Frojndlihovog parametra ( $1/n$ ) su niže od 1 i neznatno se razlikuju za sve proučavane jone, što podrazumeva da dolazi do hemisorpcije [137]. Grafički prikaz Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  jona na 298, 308 i 318 K pomoću **A-LMS\_5** adsorbenta dat je na Slici 35.



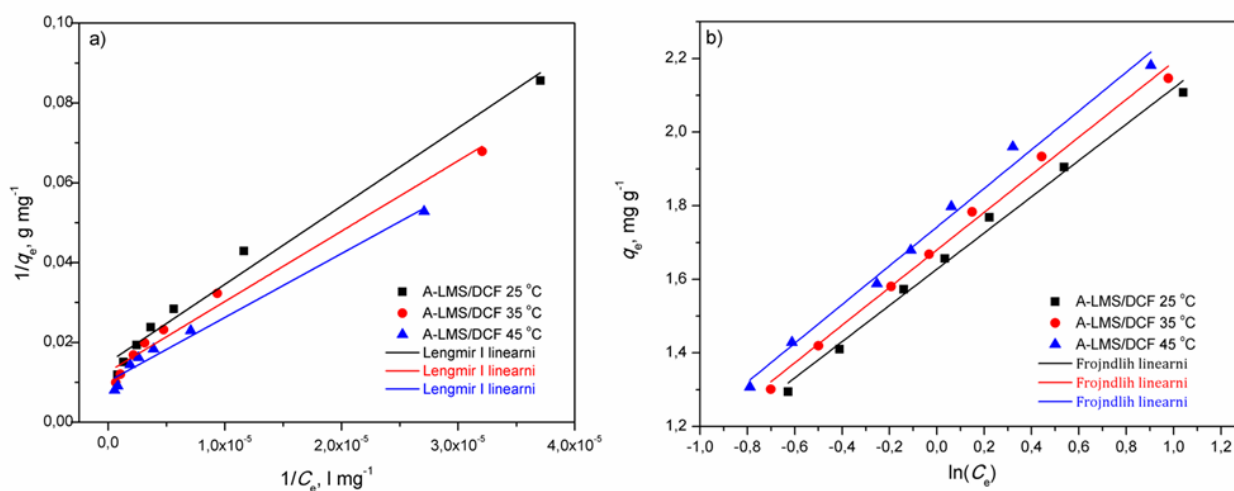
Slika 35. Grafički prikaz Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> jona na 298, 308 i 318 K pomoću A-LMS\_5 adsorbenta

#### 4.5. Adsorpcione izoterme za uklanjanje diklofenaka na A-LMS\_5 adsorbentu

Izračunate vrednosti rezultata fitovanja Langmirove, Frojndlihove, Temkinove i Dubinin-Raduškevičeve adsorpcione izoterme na 298, 308 i 318 K za diklofenak su prikazani u Tabeli 17 i na Slici 36.

Tabela 17. Parametri Lengmir, Frojndlih, Temkin i Dubinin-Raduškevič adsorpcionih izotermi za uklanjanje DCF-a pri 298, 308 i 318 K na **A-LMS\_5**

Adsorpciona izoterma		Parametri modela			
Lengmir	$T$ (K)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	
	298	151,13±4,95	0,44	0,98	
	308	168,01±5,04	0,47	0,98	
	318	184,93±5,92	0,53	0,98	
Frojndlih	$T$ (K)	$K_f$ (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	$1/n$	$R^2$	
	298	42,44±1,97	0.49	0,99	
	308	47,87±2,95	0.51	0,99	
	318	55,23±3,05	0.53	0,99	
Dubinin-Raduškevič	$T$ (K)	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{ad}$ (mol <sup>2</sup> KJ <sup>-2</sup> )	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	
	298	75,96±3,55	8,27	7,78	
	308	81,26±3,84	8,20	7,81	
	318	86,90±4,63	8,13	7,84	



Slika 36. Grafički prikaz linearne Lengmirove (a) i Frojndlihove (b) adsorpcione izoterme za adsorpciju DCF-a na 298, 308 i 318 K pomoću **A-LMS\_5** adsorbenta

Slično adsorpciji jona i oksianjona teških metala na **A-LMS**, pretpostavljena visoka adsorpciona sposobnost ( $q_e$ ) DCF-a na **A-LMS** adsorbentu, izračunata preko Lengmirovog izoternog modela (Tabela 17) prati trend povećanja  $q_e$  sa porastom temperature. Lengmirova konstanta ( $K$ ) se takođe povećava sa porastom temperature, što odražava veći afinitet adsorpcije **A-LMS** adsorbenta na višim temperaturama. Model Lengmirove izoterme pretpostavlja da se mehanizam adsorpcije DCF-a na **A-LMS** adsorbentu može pripisati jednoslojnoj adsorpciji koja ima jednaku entalpiju i energiju za sva adsorpciona reaktivna mesta [63]. Prema Lengmirovom modelu, energija adsorpcije je generalno znatno veća kod adsorpcije u monosloju, nego za drugi ili više slojeve, dok formiranje višeslojnog sloja nije toliko verovatno [189]. Vrednosti Frojndlihovog



$I/n$  parametra su niže od 1 kod adsorpcije DCF-a, isto kao i kod proučavanih jona/oksianjona teških metala, što i u ovom slučaju podrazumeva hemisorpciju [63,137]. Na slici 36 prikazani su Lengmirovi (1) i Frojndlihoivi izotermni modeli adsorpcije DCF-a pomoću **A-LMS** adsorbenta dobijeni pri 298, 308 i 318 K.

Takođe, vrednosti adsorpcione konstante ( $K_{ad}$ ) određene putem Dubinin-Raduškevič modela su gotovo nezavisne od temperature. Vrednosti energije aktivacije ( $E_a$ ) za adsorpciju DCF-a dobijene putem Dubinin-Raduškevič modela ukazuju na dominantan mehanizam razmene jona, koji je procenjen prema literaturnim vrednostima od 8–16 kJ mol<sup>-1</sup> [190].

#### 4.6. Statistička analiza

Statistička analiza podataka, odnosno ispitivanje hipoteza o značajnostiprimenjenih izotermnih modela izvršeno je analizom varijanse ANOVA u softverskom paketu Origin 8. Na osnovu  $P$ -vrednosti, tj. verovatnoće, (eng. *probability*) dobija se uvid o tome koji primenjeni model ima najveći značaj.  $P$ -vrednost ukazuje na to da je dobijeni rezultat tačan ili netačan. Ukoliko je  $P$ -vrednost manja od 0,05, to znači da je verovatnoća slučajnih i netačnih rezultata manja od 5%, a ukoliko je  $P$ -vrednost manja od 0,01, verovatnoća slučajnih rezultata je manja od 1%. Najniže  $P$ -vrednosti su uočene kod Frojndlihovog modela izoterme, što je ukazalo na činjenicu da upravo ovaj model ima najmanju verovatnoću slučajnih i netačnih rezultata, odnosno da su dobijene vrednosti u korelaciji sa eksperimentalnim podacima. Vrednost „Pred R-kvadrata“ i „Adj R-kvadrata“ u razumnoj je skladu sa  $P$ -vrednošću dobijenom analizom varijanse ANOVA.

Detaljna analiza odstupanja modela adsorpcionih izoterme za jone Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> na **A-LMS\_5** prikazana je u Tabeli 18, sa naznačenim najnižim vrednostima dobijenim za Frojndlihov model što je ukazalo na najviši stepen korelacije sa eksperimentalnim rezultatima.

Tabela 18. Analiza odstupanja modela adsorpcijskih izoterma za jone  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  na **A-LMS\_5**

Uzorci	Modeli izoterma	DF	Suma kvadrata	Srednji kvadrat	F vrednost	P vrednost > F	
A-LMS_5/As(V)	<b>Lengmir</b> 25 °C	Regresija	2	4122,12429	2061,06215	100,19352	1,70157 E-4
		Rezidual	5	102,85407	20,57081		
		Total, nekorigovan	7	4224,97836			
		Total, korigovan	6	1054,09371			
	<b>Frojdlih</b> 25 °C	Regresija	2	4223,04638	2111,52319	5464,65476	<b>8,58116 E-9</b>
		Rezidual	5	1,93198	0,3864		
		Total, nekorigovan	7	4224,97836			
		Total, korigovan	6	1054,09371			
	<b>Temkin</b> 25 °C	Regresija	2	4164,22564	2082,11282	171,35963	4,64253 E-5
		Rezidual	5	60,75272	12,15054		
		Total, nekorigovan	7	4224,97836			
		Total, korigovan	6	1054,09371			
A-LMS_5/Cr(VI)	<b>Lengmir</b> 25 °C	Regresija	2	4362,94871	2181,47435	162,00454	5,32334 E-5
		Rezidual	5	67,32757	13,46551		
		Total, nekorigovan	7	4430,27627			
		Total, korigovan	6	1129,78012			
	<b>Frojdlih</b> 25 °C	Regresija	2	4423,79664	2211,89832	1706,80938	<b>1,56718 E-7</b>
		Rezidual	5	6,47963	1,29593		
		Total, nekorigovan	7	4430,27627			
		Total, korigovan	6	1129,78012			
	<b>Temkin</b> 25 °C	Regresija	2	4384,30159	2192,15079	238,40845	2,06861 E-5
		Rezidual	5	45,97469	9,19494		
		Total, nekorigovan	7	4430,27627			
		Total, korigovan	6	1129,78012			
A-LMS_5/Cd <sup>2+</sup>	<b>Lengmir</b> 25 °C	Regresija	2	5517,77559	2758,88779	148,01774	6,63111 E-5
		Rezidual	5	93,1945	18,6389		
		Total, nekorigovan	7	5610,97008			
		Total, korigovan	6	1675,7139			
	<b>Frojdlih</b> 25 °C	Regresija	2	5608,39218	2804,19609	5438,90905	<b>8,68299 E-9</b>
		Rezidual	5	2,5779	0,51558		
		Total, nekorigovan	7	5610,97008			
		Total, korigovan	6	1675,7139			
	<b>Temkin</b> 25 °C	Regresija	2	5504,51309	2752,25654	129,26612	9,20985 E-5
		Rezidual	5	106,45699	21,2914		
		Total, nekorigovan	7	5610,97008			
		Total, korigovan	6	1675,7139			

A-LMS_5/Ni <sup>2+</sup>	<b>Lengmir</b> 25 °C	Regresija	2	3352,20028	1676.10014	328,80274	9,37382E-6
		Rezidual	5	25,48793	5,09759		
		Total, nekorigovan	7	3377,68821			
		Total, korigovan	6	815,39302			
	<b>Frojndlih</b> 25 °C	Regresija	2	3373,97025	1686.98512	2268,69479	<b>7,70575E-8</b>
		Rezidual	5	3,71796	0,74359		
		Total, nekorigovan	7	3377,68821			
		Total, korigovan	6	815,39302			
	<b>Temkin</b> 25 °C	Regresija	2	3351,91236	1675,95618	325,10205	9,63934E-6
		Rezidual	5	25,77585	5,15517		
		Total, nekorigovan	7	3377,68821			
		Total, korigovan	6	815,39302			

#### 4.7. Termodinamika adsorpcije za jone teških metala, oksianjona i diklofenaka na A-LMS\_5 adsorbentu

U skladu sa termodinamičkim parametrima adsorpcije prikazanim u uvodnom delu, Poglavlje 2.11.5, uticaj temperature na proces adsorpcije za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  jone, kao i za DCF, na A-LMS\_5 adsorbentu ispitan je na temperaturama od 298, 308 i 318 K. Dobijeni termodinamički parametri predstavljeni su u Tabelama 19 i 20. Negativna vrednosti Gibsove energije  $\Delta G^\circ$  u opsegu od -45,08 do -37,56  $\text{kJ mol}^{-1}$  ukazuje da je proces adsorpcije spontan, rezultat odigravanja procesa fizisorpcije i hemisorpcije [62,71,86,132]. Neznatno povećanje  $\Delta G^\circ$  (u apsolutnoj vrednosti) sa povećanjem temperature ukazuje da su procesi desolvatacije i difuzije izvodljiviji pri višim temperaturama [62]. Endotermna priroda adsorpcije za sve ispitivane jone teških metala potvrđena je pozitivnom promenom entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) [139]. Više vrednosti  $\Delta H^\circ$ , dobijene za adsorpciju  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  oksianjona, ukazuju na veći doprinos hidratacije na  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HCrO}_4^-/\text{A-LMS}_5$  površini, i na niži doprinos difuzionih procesa [62].

Tabela 19. Termodinamički parametri za uklanjanje jona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  pri 298, 308 i 318 K na A-LMS\_5 adsorbentu

	$\text{Cd}^{2+}$				$\text{Ni}^{2+}$		
	$T$ (K)	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
A-LMS_5	298	-41,42	13,23	183,28	-37,56	11,03	162,73
	308	-43,23			-38,95		
	318	-45,08			-40,82		
	$\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$			$\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$			
	$T$ (K)	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
A-LMS_5	298	-39,90	8,34	161,74	-39,12	5,79	150,51
	308	-41,46			-40,52		
	318	-43,14			-42,13		

Slaba endotermna priroda adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  katjona je posledica niske energije koja se oslobađa desolvacijom  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  katjona i uspostavljanjem interakcija  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{A-LMS}_5$  [62]. Povećanje slučajnosti (poremećaja) na graničnoj površini čvrsto-tečno [62] i drugih procesa, poput hidratacije/dehidratacije i razmene jona na površini adsorbenta, mogli bi biti faktori koji doprinose pozitivnim vrednostima promene entropije ( $\Delta S^\circ$ ). Više vrednosti  $\Delta S^\circ$  za adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  katjona su posledica ispuštanja vode iz pravilne strukture  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  jona u hidratacionoj ljusci [62]. U toku procesa adsorpcije, povećanje koncentracije adsorbata na površini je praćeno opadanjem konfiguracione entropije vezanih vrsta. Ovaj fenomen je od većeg značaja kod oksianjona.

Interakcije jona/oksidaniona/A-LMS\_5 i formiranje koordinacionih kompleksa (Slika 33) dovodi do odgovarajućeg smanjenja svih vrsta pomeraja (translacionih, rotacionih i vibracionih), koji doprinose smanjenju entropije. Vrednost promene  $\Delta S^\circ$  zavisi od stepena interakcije jona i amino grupa, tj. od naelektrisanja u odnosu na radijus jona i svojstava amino grupa koje doniraju/prihvataju protone. Generalno, način i obim koordinacije katjona na A-LMS\_5 i konformacioni efekat, doprinose povećanju uređenosti sistema katjon/A-LMS\_5, što se ogleda i u dobijenoj većoj  $\Delta S^\circ$  vrednosti.

Spontana adsorpcija DCF-a praćena mehanizmima fizisorpcije i hemisorpcije potvrđena je negativnim vrednostima slobodne promene energije,  $\Delta G^\circ$ , od -42,27 do -39,17 kJ mol<sup>-1</sup> (Tabela 25) [62,132]. Temperatura koja odgovara blagom porastu apsolutne vrednosti  $\Delta G^\circ$  ukazuje da su difuzija i rastvorljivost izvodljiviji pri višim temperaturama i igraju važnu ulogu u DCF/A-LMS\_5 vezivanju [62]. Pozitivna promena entalpije,  $\Delta H^\circ$  (Tabela 20), potvrđuje endotermnu prirodu adsorpcije DCF-a [139].

Tabela 20. Termodinamićki parametri za uklanjanje DCF-a pri 298, 308 i 318 K na A-LMS\_5

Adsorbent	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
A-LMS_5	298	-39,17	7,00	154,76
	308	-40,64		
	318	-42,27		

Tokom procesa adsorpcije, koncentracija adsorbata na površini praćena je smanjenjem konfiguracione entropije vezanih vrsta kao i vrednosti promene entropije,  $\Delta S^\circ$ . Promena se određuje obimom interakcija DCF anjona (-COO<sup>-</sup>)/amino grupa, odnosno elektrostatićke interakcije između -COO<sup>-</sup> i protonovane amino grupe (amonijum jona), kao i međumolekularne van der Valsove sile i vodonićne veze [126]. U poređenju sa adsorpcijom katjona/oksianjona na A-LMS\_5, koordinacije sa A-LMS\_5 i njegovog konformacionog efekta, viša vrednost  $\Delta S^\circ$  do 183,28 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> je dobijena kroz sistem katjon/A-LMS [63] u odnosu na nižu vrednost kod DCF/A-LMS\_5 sistema od 154,76 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

#### 4.8. Kinetika adsorpcije jona teških metala i oksianjona na A-LMS\_5 adsorbentu

Studija adsorpcije u zavisnosti od vremena izvedena je u šaržnom sistemu i dobijeni eksperimentalni podaci su obrađeni upotrebom različitih jednačina za određivanje brzine reakcije [191], kao što je predstavljeno u teorijskom delu, Poglavlje 2.11. Rezultati kinetičke studije adsorpcije jona i oksianjona teških metala na A-LMS\_5 primenom sledećih modela: i) Pseudo drugi red (PSO), ii) Roginski-Zeldovič-Elovič (Elovič), (iii) Dunvald-Vagner (D-V), iv) model difuzije na homogenoj čvrstoj površini (HSDM), su predstavljeni u Tabelama 21 i 22. Rezultati Veber-Moris (V-M) modela unutarčestične difuzije prikazani su u Tabeli 23.

Kinetički parametri pokazuju da A-LMS\_5 adsorbent poseduje visok afinitet u odnosu na proučavane jone i oksianjone teških metala i zadovoljavajuću brzinu kojom sistem postiže ravnotežu, kao i da se PSO kinetički model može koristiti za predviđanje kinetike adsorpcije proučavanih jona na A-LMS adsorbentima. Uzimajući u obzir kinetičke zakonitosti PSO modela, korak koji određuje brzinu reakcije povezan je sa hemijskom adsorpcijom koja uključuje kohezione sile koje se javljaju usled deljenja ili razmene elektrona između reaktivnih mesta adsorbenata i metalnih katjona [46,192] (kompleksiranje/koordinativna veza sa atomom azota aminofunkcionalnih A-LMS\_5 adsorbenata i elektrostatičkih/koordinativnih interakcija sa atomom kiseonika). Analiza kinetičkih podataka na različitim temperaturama, koristeći PSO model, rezultirala je neznatnim povećanjem  $k_2$  vrednosti sa porastom temperature.

Tabela 21. Fitovani kinetički parametri adsorpcije ispitivanih jona pri T od 298, 308 i 318 K na A-LMS\_5 [ $C_{i[Cd^{2+}, Ni^{2+}]}$  = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,5;  $C_{i[As(V), Cr(VI)]}$  = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,0,  $m/V$  = 1 g L<sup>-1</sup>]

Kinetički model	T (K)	Konstante	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PSO	298	$k_2 \cdot 10^2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,477	0,969	1,735	0,753
		$R^2$	0,997	0,997	0,999	0,997
	308	$k_2 \cdot 10^2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,566	1,028	1,951	0,858
		$R^2$	0,997	0,998	0,999	0,994
	318	$k_2 \cdot 10^2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,668	1,134	2,173	0,975
		$R^2$	0,998	0,998	0,999	0,996
Elovič	298	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	4,781	6,167	8,452	10,133
		$\alpha^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2,56	1,45	3,97	1,29
		$\beta^*$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,57	0,58	0,67	0,48
		$R^2$	0,94	0,98	0,97	0,96
D-V	298	$K^* \cdot 10^2$	1,92	1,63	2,09	1,50
		$R^2$	0,81	0,95	0,91	0,87
HSDM	298	$D_s^* \cdot 10^{11}$	2,30	2,06	2,43	1,95
		$R^2$	0,79	0,93	0,89	0,85

\* $\alpha$  - početna brzina adsorpcije;  $\beta$  - konstanta desorpcije;  $K$  – konstanta brzine adsorpcije,  $D_s$  – međučestični difuzioni koeficijent;

Najviše vrednosti konstante  $k_2$  i  $q_e$  dobijene su pri 318 K. To ukazuje na činjenicu da veći unos energije doprinosi efikasnijem kompleksiranju proučavanih katjona, u odnosu na anjone, sa reaktivnim mestima adsorbenta (povećani doprinos hemisorpcije) i intenzivnijim, tj. efikasnijim difuzionim prenosom jona na višim temperaturama. Niske vrednosti energije aktivacije ( $E_a$ ) ukazuju da je adsorpcija proces kontrolisan difuzionim transportom [193]. Veća  $E_a$  kod adsorpcije

oksianjona odražava značaj morfologije, poroznosti i jonskog radijusa adsorbenta na veću potražnju za energijom.

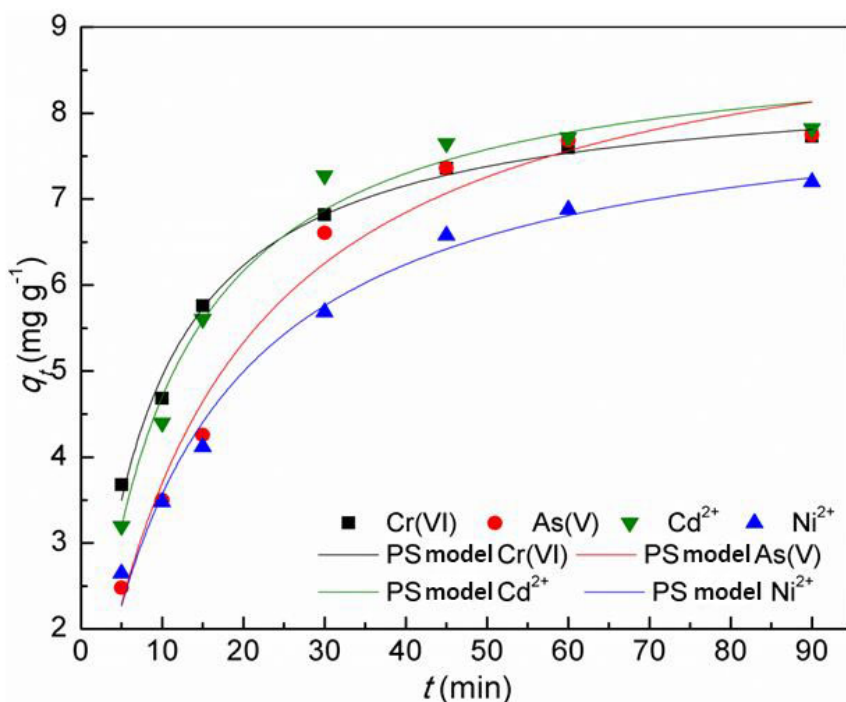
Niži statistički koeficijenti korelacije  $R^2$ , dobijeni primenom D-V i HSDM modela, ukazuju na veću pogodnost PSO modela za opis kinetike adsorpcije. Empirijska PSO jednačina je vrlo primenljiv matematički model za fitovanje/uklapanje kinetičkih podataka. Drugim rečima, konstanta brzine je funkcija početne koncentracije adsorbata, dajući ukupnu vremenski zavisnu promene koncentracije bez razmatranja koraka koji ograničava brzinu reakcije. Procena stepena koji najviše utiče na brzinu reakcije i koeficijenta difuzije su najznačajniji pokazatelji za projektovanje sistema za prečišćavanje vode. Prepoznavanje doprinosa spoljnog i unutrašnjeg prenosa mase, uz određivanje specifičnog doprinosa difuzionih procesa unutar pora, predstavljaju ključne rezultate dobijene kinetičkim modeliranjem podataka.

Površinski koeficijent difuzije  $D_s$ , i koeficijenti difuzije unutar pora  $D_p$ , predstavljaju najvažnije faktore koji utiču na osnovni mehanizam difuzije unutar sistema pora adsorbenta. Vrednosti oba koeficijenta zavise od prirode adsorbenta, umreženosti i strukture pora, kao i od metode sinteze, prirode i veličine adsorbata. Prema rezultatima korelacije HSDM kinetičkih podataka, moglo bi se pretpostaviti da doprinos oba efekta: unutarčestični (glavni) i površinski (sa manjim učešćem) utiču na ukupnu kinetiku uklanjanja adsorbata. HSDM model uzima u obzir površinsku difuziju kao glavnog stupnja koji određuje brzinu adsorpcije, tako da bi se HSDM model mogao koristiti za procenu unutarčestične difuzije samo onda kada je površinska difuzija glavni stupanj koji ograničava brzinu ukupnog procesa. D-V model se obično koristi za modeliranje procesa adsorpcije u ili izvan sfere, na osnovu Fikovog drugog zakona difuzije. U našoj analizi, model je pokazao nisku statističku validnost i nezadovoljavajuće podudaranje sa PSO rezultatima, tako da se nije mogao upotrebiti za procenu mehanizma **A-LMS** adsorpcije.

Rezultati kinetičkih parametara pseudo-prvog, pseudo-drugog i drugog reda za uklanjanje  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}/HCrO_4^-$  i  $HAsO_4^{2-}/H_2AsO_4^-$  jona na **A-LMS\_5** adsorbentu predstavljeni su u Tabeli 22 i na Slici 37. Prema vrednostima koeficijenata determinacije,  $R^2$ , eksperimentalni podaci najbolje odgovaraju PSO modelu, i pokazuju dobro slaganje vrednosti sa eksperimentalnim vrednostima, tako da se pouzdano može zaključiti da se kinetika adsorpcije za sve ispitivane jone odvija prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda.

Tabela 22. Kinetički parametri pseudo-prvog, pseudo-drugog i drugog reda adsorpcije ispitivanih jona [ $C_i [Cd^{2+}, Ni^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 6,5$ ;  $C_i [As(V), Cr(VI)] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 6,0$ ,  $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ ]

Kinetički model	Parametri	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$HAsO_4^{2-}/H_2AsO_4^-$	$HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$
Pseudo-prvi	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	4,220	6,453	6,312	4,001
	$k$ ( $k_1, k_2$ )	0,0471	0,0494	0,0511	0,0374
	$R^2$	0,919	0,996	0,955	0,954
Pseudo-drugi	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	8,652	8,282	9,239	8,372
	$k$ ( $k_1, k_2$ )	0,0147	0,0093	0,0075	0,0175
	$R^2$	<b>0,997</b>	<b>0,997</b>	<b>0,992</b>	<b>0,999</b>
Drugi red	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	8,652	8,282	9,239	8,372
	$k$ ( $k_1, k_2$ )	0,0528	0,0104	0,0389	0,0337
	$R^2$	0,991	0,994	0,952	0,985



Slika 37. Model pseudo-drugog reda (PS) za adsorpciju Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> jona na 298 K na A-LMS\_5 adsorbentu

Generalno, prepoznavanje i adekvatan opis doprinosa kako spoljašnjeg tako i unutrašnjeg procesa prenosa mase je od velike važnosti za razumevanje kinetike i mehanizma adsorpcije, odnosa između ograničenja uprocesu difuzije i teksturalnih svojstava adsorbenta, kao i operativnih difuzionih procesa. U tom smislu, Veber-Morisov model je korišćen za procenu doprinosa procesa prenosa mase, kao i procenu koraka koji određuje ukupnu brzinu celokupnog procesa adsorpcije [86,154].

Prema grafičkom prikazu difuzije unutar čestica,  $q_t$  u odnosu na  $t^{0.5}$ , bilo je evidentno da se adsorpcija Cd<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> katjona na A-LMS\_5 odvija u dva koraka, dok adsorpcija CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> i HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> oksianjona sledi trostepeni mehanizam. Prvo linearno područje V-M grafikona predstavlja proces difuzije kroz granični sloj [154]. Ovaj režim je praćen dopunskim linearnim segmentom koji predstavlja unutarčestičnu difuziju kroz mrežu pora [154]. Korelaciona V-M kriva ne prolazi kroz koordinatni početak, i visoke vrednosti V-M konstante  $C_1$  i za katjone i oksianjone (Tabela 23) ukazuju na činjenicu da međučestična difuzija nije jedini stupanj koji određuje brzinu reakcije. Površinska difuzija kroz film takođe igra značajnu ulogu u kontroli brzine procesa difuzije [154].

U početnoj fazi adsorpcije, difuzija iz mase rastvora ka spoljnoj površini odvija se velikom brzinom (difuzioni transport unutar velikih pora (0,1 - 1 mm)). Drugi linearni deo zavisi od poroznosti materijala i odnosi se na difuziju unutar mezo i mikropora [62], dok se ovaj režim difuzije značajno razlikuje za katjone i oksianjone. Veći oksianjoni su slabije pokretljivosti u porama nižeg prečnika, pa se stopa adsorpcije (odnosno brzina difuzije) usporava stalnim postizanjem ravnoteže. Takvo ponašanje, protumačeno V-M modelom, ukazuje na činjenicu da poroznost materijala, struktura hidratacione ljuske, naelektrisanje i difuziona svojstva, kao i atomski i jonski radijusi, igraju određenu ulogu u ograničenju brzine difuzionih procesa. Manji atomski radijusi jona Cd<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> (149, odnosno 161 pm) u poređenju sa dva do tri puta većim CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> i HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> (358 i 306, respektivno) ukazuju na difuziona ograničenja zbog unutarčestične difuzije, posebno u drugoj i trećoj fazi kod oksianjona. Brzo zasićenje u prvoj fazi (difuzioni



transport u velikim porama) je u suprotnosti sa sporim transportom u trećoj fazi, kao rezultat difuzionog transporta u mreži mezopora i mikropora **A-LMS\_5** sistema.

Tabela 23. Veber-Moris model adsorpcije ispitivanih jona na **A-LMS\_5** [ $C_{i[Cd^{2+}, Ni^{2+}]}$  = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,5;  $C_{i[As(V), Cr(VI)]}$  = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,0,  $m/V$  = 1 g L<sup>-1</sup>]

<b>Unutarčestična difuzija</b>	<b>Konstante</b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>
Veber-Moris (stupanj 1)	$k_{p1}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	1,267	0,940	1,261	1,087
	$C_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,449	0,518	0,810	0,054
	$R^2$	0,991	0,999	0,991	0,999
Veber-Moris (stupanj 2)	$k_{p2}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	0,062	0,220	0,441	0,610
	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,234	5,127	4,399	3,265
	$R^2$	0,999	0,983	1	1
Veber-Moris (stupanj 3)	$k_{p3}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	-	-	0,074	0,037
	$C_3$ (mg g <sup>-1</sup> )	-	-	7,027	7,398
	$R^2$	-	-	0,999	1

\*  $k_p$ - Veber-Morisova konstanta unutarčestične difuzije;

#### 4.9. Kinetika adsorpcije diklofenaka na A-LMS\_5 adsorbentu

Slične analize, primenjenje za evaluaciju brzine adsorpcije jona i oksianjona teških metala, su preduzete za procenu kinetike adsorpcije DCF-a na A-LMS adsorbentu. Dobijeni eksperimentalni podaci fitovani su primenom jednačina za određivanje kinetike reakcije [191], prikazanih u Poglavlju 2.11. dok su se najviše vrednosti koeficijenta korelacije,  $R_2$ , koristile za procenu usaglašenosti između eksperimentalnih i izračunatih podataka kako bi se definisao odgovarajući kinetički model koji adekvatno opisuje adsorpciju DCF-a. Rezultati kinetičke studije DCF-a na A-LMS\_5 adsorbentu su predstavljeni u Tabeli 24, izračunati primenom sledećih modela: i) Pseudo drugi red (PSO), ii) Roginski-Zeldovič-Elovič (Elovič), (iii) Dunvald-Vagner (D-V), iv) model difuzijena homogenoj čvrstoj površini (HSDM). Rezultati Veber-Moris (V-M) modela unutarčestične difuzije prikazani su u Tabeli 25.

Prema adsorpcionim i kinetičkim parametrima, A-LMS adsorbent pokazuje visok afinitet u odnosu na DCF i zadovoljavajuću brzinu kojom sistem postiže ravnotežu. Elovičev kinetički model pokazao se odgovarajućim za predviđanje kinetike adsorpcije u slučaju adsorpcije DCF-a na A-LMS (Tabela 24). Niži koeficijenti korelacije  $R^2$  dobijeni su korišćenjem PSO, D-V i HSDM modela ukazujući na veću pogodnost Elovič modela za opis kinetike adsorpcije, međutim u realnim sistemima prečišćavanja otpadnih voda, korak koji definiše brzinu odigravanja reakcije i koeficijenti difuzije ostaju najznačajniji pokazatelji pri dizajniranju sistema za prečišćavanje vode i sticanju uvida u kinetiku i mehanizam adsorpcije. Kod adsorpcije DCF-a najviši koeficijenti korelacije dobijen je korišćenjem Elovič modela (0,97). Ovaj model je pogodan i za opisivanje hemijske adsorpcije, kao i za sisteme heterogenih adsorbujućih površina [150], uključujući širok dijapazon veza i različite vrste interakcija adsorbenta i adsorbata, u skladu sa predloženom interakcijom između A-LMS adsorbenta i DCF adsorbata (Slika 34).

Utvrđivanje specifičnog doprinosa difuzionih procesa unutar pora, kao i prepoznavanje doprinosa spoljnog i unutrašnjeg prenosa mase, predstavljaju cilj kinetičkog modeliranja podataka. Zbog različitih nezavisnih parametara i međusobnih odnosa ciljanih funkcija, u cilju detaljne analize potrebno je angažovanje višestrukih kinetičkih modela kako bi se pronašao odgovarajući sistem. Zadovoljavajuće podudaranje pomoću PSO modela nije moglo biti postignuto za opis adsorpcije DCF-a. Međutim, uprkos manje preciznijim statističkim rezultatima PSO modeliranja adsorpcije DCF-a, izvršeno je određivanje parametara brzine i energije aktivacije kako bi se dobila indikacija odgovarajućeg mehanizma adsorpcije. Koristeći kinetički model PSO, analizirani su kinetički podaci DCF-a u opsegu temperatura, što je rezultiralo zanemarljivim vrednostima  $k_2$  nakon povećanja temperature. Najviše vrednosti  $k_2$  i  $q_e$  dobijaju se pri 318 K. Niža energija aktivacije,  $E_a$ , dobija se za jone teških metala/oksianjone u opsegu od 6,27 – 7,90 kJ mol<sup>-1</sup> [63], što označava da je adsorpcija jona teških metala proces kontrolisan difuzijom [193], u poređenju sa  $E_a$  DCF-a od 12,28 kJ mol<sup>-1</sup> (Tabela 24).

Tabela 24. Fitovani kinetički parametri adsorpcije DCF-a pri T od 298, 308 i 318 K na **A-LMS\_5**  
 $[C_{i[DCF]} = 27 \text{ mg L}^{-1}, \text{pH} = 5,5, m/V = 1 \text{ g L}^{-1}]$

Kinetički model	T (K)	Konstante	DCF
PSO	298	$k_2 \cdot 10^2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,14
		$R^2$	0,763
	308	$k_2 \cdot 10^2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,17
		$R^2$	0,738
	318	$k_2 \cdot 10^2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,19
		$R^2$	0,708
Elovič	298	$E_a (\text{KJ mol}^{-1})$	12,28
		$\alpha^* (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	10,99
		$\beta^* (\text{mg g}^{-1})$	0,035
D-V	298	$R^2$	0,97
		$K^* \cdot 10^2$	0,43
		$R^2$	0,85
HSDM	298	$D_s^* \cdot 10^{11}$	5,29
		$R^2$	0,82

\*  $\alpha$  - početna brzina adsorpcije;  $\beta$  - konstanta adsorpcije;  $K$  – konstanta brzine adsorpcije,  $D_s$  – međučestični difuzioni koeficijent;

Zbog ograničenih rezultata uklapanja PSO modela, Veber-Morisova kinetička jednačina (Tabela 25) je korišćena za procenu koraka koji ograničava i time određuje brzinu proučavanog procesa adsorpcije [86,154]. Prema grafičkoj zavisnosti difuzije unutar čestica,  $q_t$  od  $t^{0,5}$ , adsorpcija  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  katjona na **A-LMS** adsorbentu sledi dva koraka; međutim, adsorpcija DCF-a, kao i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  jona, sledi mehanizam u tri koraka. Prvi linearni region V-M grafikona predstavlja proces difuzije u graničnom sloju, praćen još jednim linearnim korakom koji predstavlja unutarčestičnu difuziju kroz mrežu pora adsorbenta [154]. Visoke vrednosti V-M konstante  $C_1$  za uklanjanje DCF i jona teških metala (Tabele 23 i 25) ukazuju da unutarčestična difuzija nije jedini korak koji ograničava brzinu reakcije, već je difuzija kroz film takođe igrala odgovarajuću ulogu za kontrolu difuzionog transporta [154].

Kod adsorpcije DCF-a, katjona i oksianjona, početna faza adsorpcije je ista i predstavlja difuziju iz mase rastvora na spoljnoj površini koja se odvija velikom brzinom uz difuzioni transport unutar velikih pora (0,1 – 1  $\mu\text{m}$ ). Druga linearna faza zavisi od poroznosti materijala i odnosi se na difuziju unutar mezo/mikropora [62]. Ovaj režim difuzije se značajno razlikuje za DCF, katjone i oksianjone. Veći oksianjoni i DCF najvećeg prečnika imaju smanjenu pokretljivost u porama manjeg prečnika, a samim tim i stopa adsorpcije i brzina difuzije opadaju kako se sistem približava postizanju ravnoteže. Brzo zasićenje pora u prvoj fazi (difuzioni transport u velikim porama) suprotno je sporom transportu u trećoj fazi koja je rezultat difuzionog transporta u mreži mezopora i mikropora **A-LMS** sistema. U drugom, a naročito u trećem stadijumu, viši atomski radijus DCF-a može biti faktor koji doprinosi difuzionom ograničenju, tj. posebno specifičnoj difuziji. Izračunata geometrija DCF-a u anjonskom obliku: 11,29, 8,73, 9,85 (x,y,z koordinata po Angstromu ili 1129, 873 i 985 pm), čija je površina 271,3  $\text{Å}^2$ , a zapremina 230  $\text{Å}^3$ , to potvrđuje. Takvo ponašanje protumačeno V-M modelom ukazuje na činjenicu da svi faktori igraju određenu ulogu u ograničenjima difuzije, a to su: poroznost materijala, struktura hidratacione ljuske, naelektrisanje jona/molekula, difuziona svojstva, kao i geometrija molekula i jonski radijusi.

Tabela 25. Veber-Morisov model adsorpcije DCF-a na A-LMS\_5 adsorbentu

$$[C_{i[\text{DCF}]} = 27 \text{ mg L}^{-1}, \text{pH} = 5,5, m/V = 1 \text{ g L}^{-1}]$$

Unutarčestična difuzija	Konstante	DCF
Veber-Moris (stupanj 1)	$k_{p1}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	11,946
	$C_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	2,322
	$R^2$	0,991
Veber-Moris (stupanj 2)	$k_{p2}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	9,182
	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	16,959
	$R^2$	1,000
Veber-Moris (stupanj 3)	$k_{p3}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	0,754
	$C_3$ (mg g <sup>-1</sup> )	123,5
	$R^2$	0,997

\*  $k_p$  - Veber-Morisova konstanta unutarčestične difuzije;

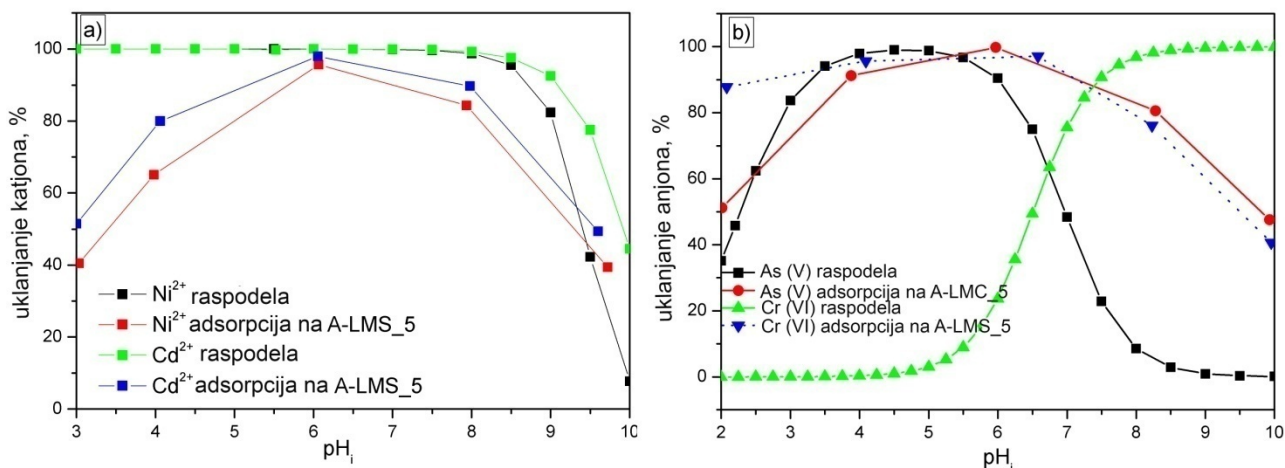
#### 4.10. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju

Osim morfoloških i teksturalnih karakteristika **A-LMS** adsorbenata, operativni uslovi, kao što su kisela ili bazna sredina, elektronegativnost i sposobnost davanja/prihvatanja protona mogu biti odgovorni za efikasnost uklanjanja teških metala [56]. pH vrednost utiče na stanje ravnoteže jonskih i oksijanjonских vrsta teških metala, jonske oblike DCF-a i protonacije/deprotonacije **A-LMS** površinskih grupa [62]. Vrednost elektrostatičkih privlačnih sila između jona teških metala/oksijaniona, DCF-a u jonskom obliku i površinskog naelektrisanja uz funkcionalne grupe **A-LMS**-a utiče na efikasnost adsorpcije [74,194].

U vodenom rastvoru, unutrašnja i spoljna površina **A-LMS** adsorbenta prekrivena je amino ( $-\text{NH}_2$ ) grupama koje se mogu protonovati ili deprotonovati i tako postoje oblici kao što su  $-\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2$  ili  $-\text{NH}-$ . Njihovo ponašanje zavisno od pH definisano je pH zavisnim graničnim naelektrisanjima i  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  vrednošću, kao tačkom u kojoj se odvija ravnoteža procesa protonacije/deprotonacije [56], tj. kada su površinske koncentracije  $-\text{NH}_3^+$  i  $-\text{NH}-$  grupa jednake.

Primeru radi, dobijeni  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  za **A-LMS\_5** bio je 6,2 (Poglavlje 2.9). Kao početni korak, izračunate su pH-zavisne jonske vrste  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  jona i As (V) i Cr (VI) oksijaniona korišćenjem MINTEK 3.0 softvera [195], a dobijeni rezultati ukazali su na činjenicu da se visoke efikasnosti uklanjanja očekujuu području pH od 6-8 (Slika 15). Da bi se proverila takva pretpostavka, proučavan je stepen uklanjanja ciljanih jona oksijaniona u odnosu na početni/inicijalni pH ( $\text{pH}_i$ ). Pri pH nižem od  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , površina **A-LMS\_5** je pozitivno naelektrisana i uglavnom je prekrivena  $-\text{NH}_3^+$  oblicima amino grupa. Stoga **A-LMS\_5** pokazuje nižu efikasnost adsorpcije za bivalentne pozitivno naelektrisane katjone  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  zbog odbojnih elektrostatičkih sila.

Suprotno tome, interakcije višestrukog vezivanja mono- i divalentnih As(V) i Cr(VI) oksijaniona sa amino grupama ukazuju na značajan potencijal sintetisanih **A-LMS** koje se koristeza adsorpciju pri ovojoperativnoj pH vrednosti. Procenat adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ katjonaraste sa povećanjem pH od 4 na 8. U opsegu pH od 6-8 primećuje se maksimalna adsorpcija (blizu 100%)  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  katjona. Dalje, adsorpcione mogućnosti pri  $\text{pH} > 8$  mogu proisteći iz dodatnog doprinosa taloženja nerastvornih hidroksida metala [196]. Dakle, adsorpcione krive za ispitivane katjone predstavljaju samo adsorpciju ne uključujući proces taloženja pri  $\text{pH} > 8$ . Prema tome, pri  $\text{pH} < 8$ , moglo bi se prihvatiti sa visokim stepenom sigurnosti da uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona nije bilo pod uticajem taloženja hidroksida i soli, i tako dajući odgovarajuće rezultate i zaključke [196]. U tom smislu, odabir pH 6,5 za uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  katjona i pH 6,0 za Cr (VI), uzimajući u obzir  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  oksijanione i As (V), uzimajući u obzir  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , bio je opravdan izbor parametara adsorpcije za postizanje visokih adsorpcionih kapaciteta. Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja katjona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i oksijaniona  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  pomoću **A-LMS\_5** prikazan je na Slici 38.



Slika 38. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  jona sa **A-LMS\_5** ( $C_i = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $m/V = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 308 \text{ K}$ )

#### 4.11. Desorpcija i ponovna upotreba adsorbenata

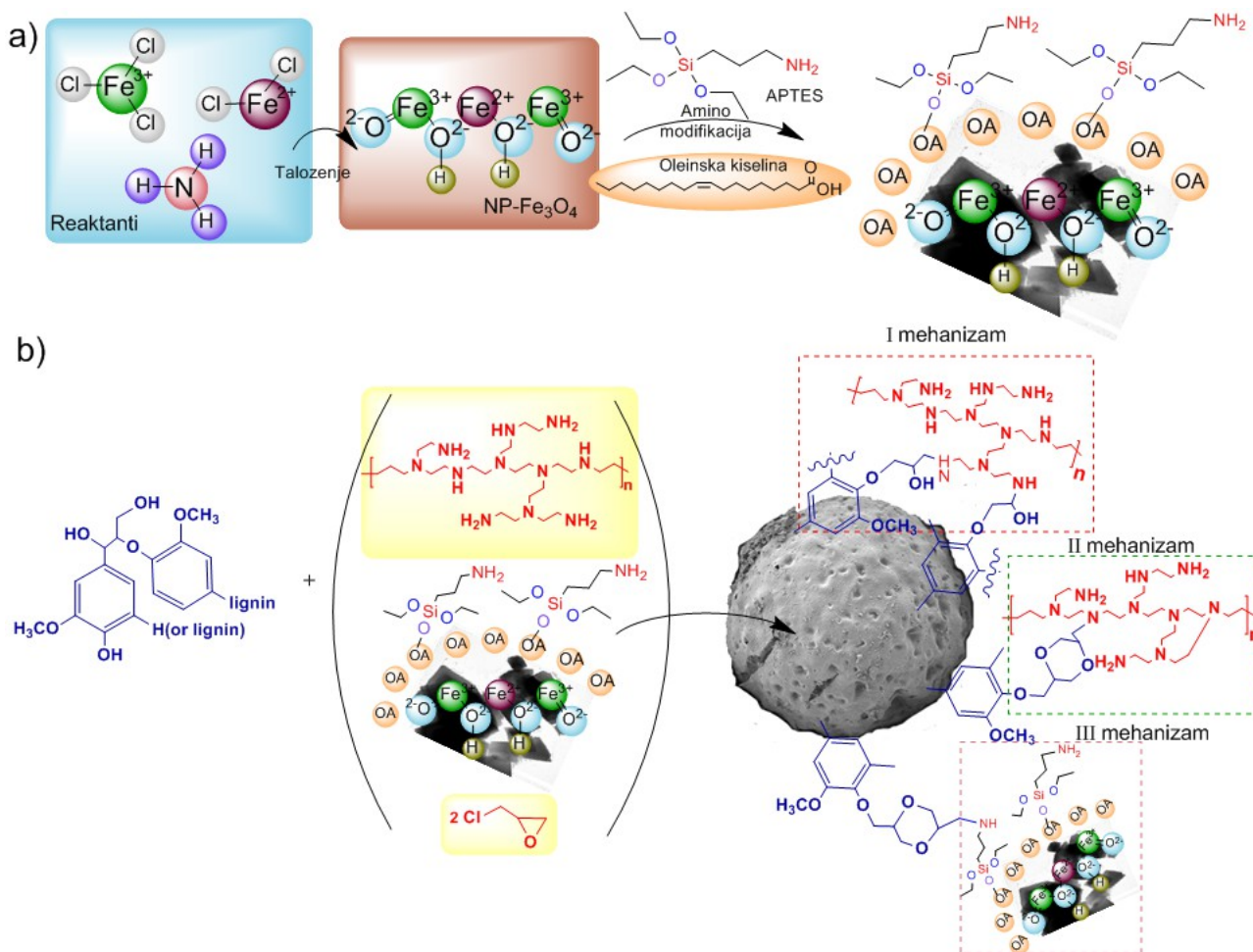
Preliminarna studija optimizacija procesa desorpcije izvršena je primenom različitih koncentracija i tipovarastvora za regeneraciju na **A-LMS\_5** adsorbentu. Sinteza adsorbenta visokih performansi i razvoj optimalnog procesa desorpcije doprinosi smanjenju stvaranja adsorbenta iscrpljenog adsorpcionog kapaciteta, kao i smanjenju nastanka otpada. Efikasnost desorpcije katjona raste sa porastom pH, tako da je primenom natrijum-hidroksida i natrijum-bikarbonata obezbeđeno oslobađanje  $> 92\%$  vezanih katjona. Studija desorpcije izvedena pomoću različitih kiselina, npr. hlorovodonične, oksalne ili limunske kiseline takođe je pokazala visoku efikasnost desorpcije ( $> 90\%$ ). Sposobnost doniranja protona iz kiseline uzrokuje istovremenu protonaciju amino-grupe; aktiviranje adsorbenta pomoću osnovnog rastvora bilo je neophodno za obnavljanje adsorpcionog potencijala **A-LMS\_5** nakon desorpcionog ciklusa. Slični rezultati su dobijeni i za oksianjone.

Nakon preliminarne studije, proces desorpcije vršen je upotrebom  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaHCO}_3$  rastvora različitih koncentracija: 1%, 2%, 3% i 4%. Nakon eksperimenata konstatovano je da se korišćenjem navedenih desorpcionih sredstava uspešno ostvaruje proces desorpcije. Na osnovu dobijenih rezultata, kao najefikasnije desorpciono sredstvo pokazao se 2% rastvor  $\text{NaOH}$ , pošto omogućava ostvarenje 90% efikasnosti desorpcije DCF-a i do 96% efikasnosti desorpcije jona teških metala, za razliku od 2% rastvora  $\text{NaHCO}_3$  gde je ostvarena uspešnost od 92%. Nakon tri ponovljena ciklusa adsorpcije/desorpcije uspešnost adsorpcije je smanjena na oko 74 % za jone teških metala, odnosno na 79 - 80 % za DCF.

Dobijeni rezultati ukazuju da je primenjena metoda sinteze **A-LMS** mikrosfera obezbedila adsorbent sa visokim stepenom efikasnosti uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  jona i DCF-a iz vodenog rastvora, koji se može koristiti u tri ponovljena ciklusa (adsorpcija / desorpcija), pružajući time optimalnu tehnologiju za prečišćavanje vode.

#### 4.12. Sinteza nanočestica magnetita i nastanka A-LMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenta

Prema procedurama opisanim u eksperimentalnom delu, Poglavlja 3.4 i 3.6, izvršena je sinteza amino-modifikovanih nanočestica magnetita (NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), i tako modifikovane nanočestice magnetita ugrađene su u prethodno sintetisane A-LMS mikrosfere u cilju dobijanja A-LMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenta. Mogući mehanizam nastajanja NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i kasnijeg ugrađivanja u A-LMS i formiranja A-LMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenta i stvaranje hemijskih veza prema tri moguća mehanizma su prikazani na Slici 39.



Slika 39. Sinteza NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanočestica (a) i mogući mehanizmi nastanka A-LMS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbenta (b)

Kao što je prikazano na Slici 39a, oleinska kiselina (OA) formira neku vrstu obloge oko sintetisanih nanočestica magnetita, NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nakon čega je dodat 3-aminopropiltrioksilan (APTES) radi uvođenja funkcionalne amino-grupe silanizacijom [72]. Paralelno, modifikovane mikrosfere na bazi lignina sintetisane su postupkom inverzne suspenzione kopolimerizacije sa razgranatim poli(etilen-iminom) uz korišćenje epihlor-hidrina za umrežavanje prema proceduri opisanoj u eksperimentalnom delu. Amino-modifikovanim mikrosferama su dodate sintetizovane nanočestice NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prema mogućim mehanizmima prikazanim na Slici 39b.

Pretpostavljeni mehanizam umrežavanja je složen proces. On uključuje učesne reakcije nukleofilne supstitucije: otvaranje epoksidnog prstena epihlor-hidrina i razmenu dva atoma hlora

čime se stvara most, odnosno mreža (prema mehanizmu I) i naknadno otvaranje epoksidnog prstena sa supstitucijom jednog atoma hlora stvarajući 2-hidroksi-1,3-diil segment (mehanizam II). Ge i saradnici su pretpostavili da mehanizam II predstavlja glavni mehanizam umrežavanja pri sintezi mikrosfera na bazi lignina [1]. Prema mehanizmu III se najverovatnije odvija dopunsko ugrađivanje sintetizovanih nanočestica **NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** preko epoksidnog prstena sa supstitucijom jednog atoma hlora i vezivanjem uz pomoć amino-grupe uvedene modifikacijom sa APTES-om (Slika 39b).

Analogno, prateći iste pretpostavljene mehanizme, sintetisane su i amino-modifikovane čestice mangan-dioksida (**NP-OA-MnO<sub>2</sub>**), koje su ugrađene prema opisanom mehanizmu III u prethodno sintetisane **A-LMS** mikrosfere u cilju dobijanja **A-LMS\_ MnO<sub>2</sub>** adsorbenta.



### 4.13. Karakterizacija nanočestica magnetita (NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) i nanočestica mangan-dioksida (NP-OA-MnO<sub>2</sub>)

#### 4.13.1. Sadržaj amino grupa

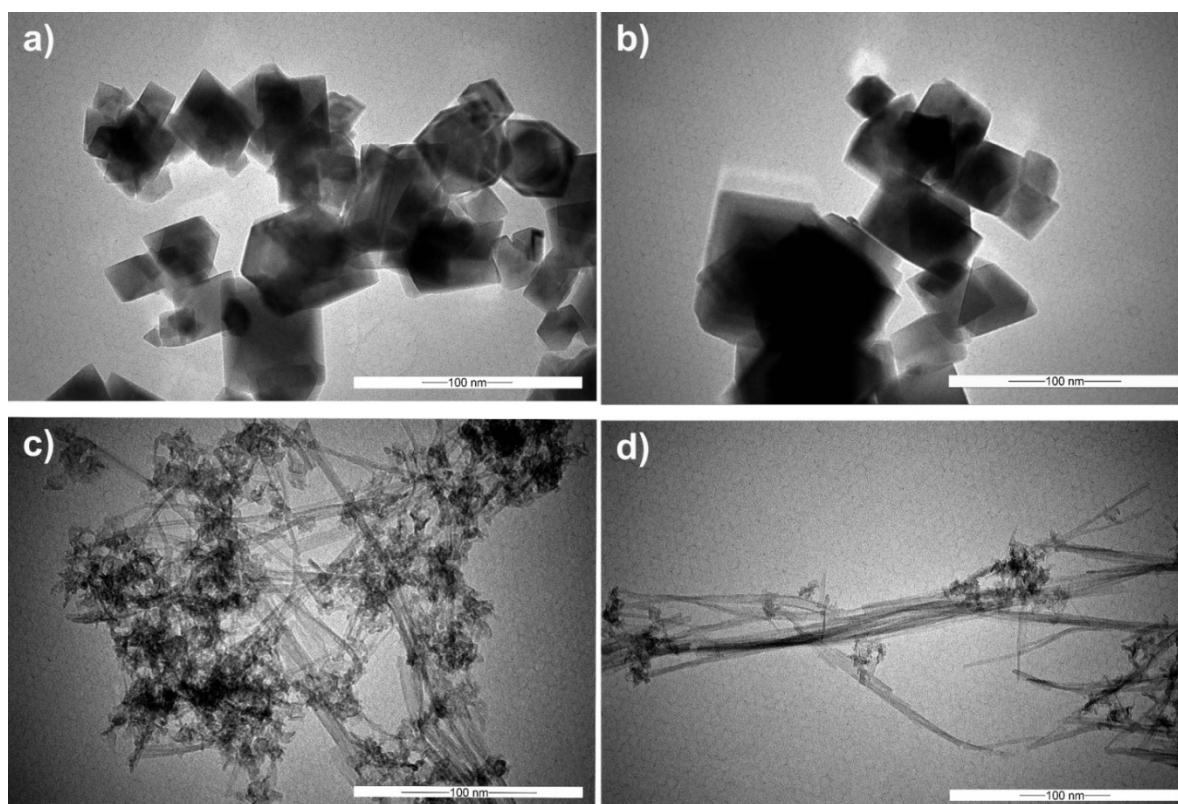
Prema proceduri povratne (indirektne) titracije opisanoj u eksperimentalnom delu, poglavlje 2.5.1, određene su vrednosti funkcionalnih amino grupa sintetisanih nanočestica magnetita i mangan-dioksida, date u Tabeli 26. Može se zaključiti da je proces amino-modifikacije nanočestica magnetita, kao i nanočestica mangan(IV)-oksida uspešno ugradio amino grupu u strukturu nanomaterijala, 4,7 i 4,3 mmol/g redom, što ima za cilj da dodatno pomogne u povećanju efikasnosti procesa adsorpcije.

Tabela 26. Sadržaj funkcionalnih amino grupa sintetisanih nanočestica

Uzorci nanočestica	Sadržaj funkcionalnih amino grupa (mmol/g)
Amino-modifikovane nanočestice magnetita (NP-OA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	4,7
Amino-modifikovane nanočestice mangan(IV)-oksida (NP-OA-MnO <sub>2</sub> )	4,3

#### 4.13.2. TEM analiza

Rezultati TEM analize sintetisanih amino-modifikovanih nanočestica magnetita i mangan(IV)-oksida prikazani su na Slici 40.



Slika 40. TEM mikrografski prikaz nanočestica NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a, b), i NP-OA-MnO<sub>2</sub> (c, d)

Nanočestice **NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** su relativno pravilnih kvadratnih oblika 20-40 nm u prečniku, kao što se uočava na Slici 40 (a) i (b), dok se na Slici 40 (c) i (d) može videti veliki broj nanočestica **NP-OA-MnO<sub>2</sub>** igličastog oblika različitih dužina, od 50 do 250 nm.

#### 4.14. Karakterizacija A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbenata

U narednim poglavljima prikazani su rezultati karakterizacije A-LMS mikrosfera sa nanočesticama amino-modifikovanog magnetita, **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i A-LMS-a sa nanočesticama amino-modifikovanog mangan(IV)-oksida, **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>**.

##### 4.14.1. Sadržaj amino grupa

Prema proceduri povratne (indirektne) titracije opisanoj u eksperimentalnom delu, poglavlje 2.5.1, dobijene su relativno visoke vrednosti sadržaja funkcionalnih amino grupa sintetisanih LMS mikrosfera sa nanočesticama magnetita i amino-modifikovanog mangan(IV)-oksida, date u Tabeli 27.

Tabela 27. Sadržaj funkcionalnih amino grupa A-LMS adsorbenata sa amino-modifikovanim nanočesticama magnetita i mangan(IV)-oksida

LMS uzorci	Sadržaj funkcionalnih amino grupa (mmol/g)
LMS sa nanočesticama magnetita ( <b>A-LMS_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> )	6,0
LMS sa nanočesticama mangan(IV)-oksida ( <b>A-LMS_MnO<sub>2</sub></b> )	5,5

##### 4.14.2. Teksturalna svojstva – BET/BJH adsorbenata i poroznost

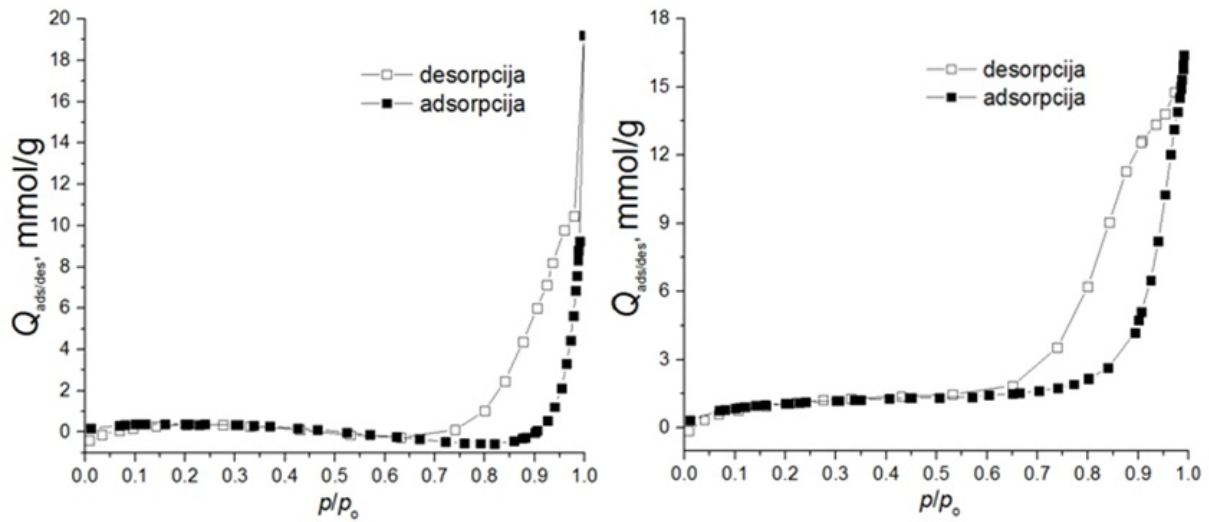
U Tabeli 28 prikazana su teksturalna svojstva **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbenta, dobijena BET/BJH analizom, prema proceduri opisanoj u Poglavlju 2.5.2. Poroznost **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbenta,  $\epsilon_p$ , izračunata u skladu sa procedurom opisanom u poglavlju 3.7, takođe je prikazana u Tabeli 28.

Tabela 28. Teksturalna svojstva **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>**

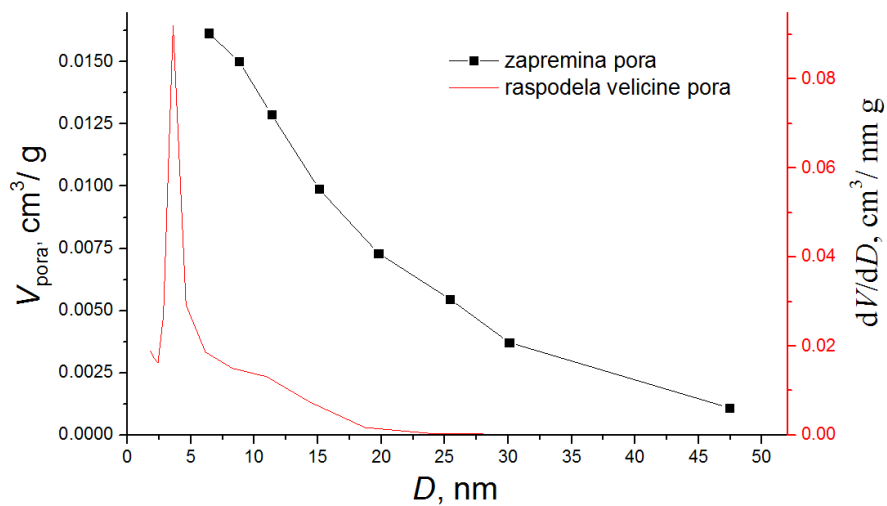
Uzorak	$S_{BET}$ , $m^2 g^{-1}$	$V_{ukupno}$ , $mL g^{-1}$	$V_{mezo-pora}$ , $mL g^{-1}$	$D_{sr}$ mezopora, nm	$D_{max}$ , nm	Poroznost, $\epsilon_p$ , %
<b>A-LMS_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	3,81	0,0228	0,0224	10,95	20,25	59
<b>A-LMS_MnO<sub>2</sub></b>	3,53	0,0229	0,0227	11,43	7,84-10,41	63,5

Veća specifična površina **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbenta  $S_{BET}$  od 3,81 i 3,53  $m^2 g^{-1}$ , je dobijena u odnosu na **A-LMS\_1** adsorbent od 1,36  $m^2 g^{-1}$ , **A-LMS\_10** od 2,38  $m^2 g^{-1}$ , što ukazuje na mogućnost većeg adsorpcionog kapaciteta usled veće aktivne površine. Takođe, to označava i veću dostupnost površinski aktivnih mesta za interakciju sa oksianjonima Cr(VI) i As(V), i time doprinosi povećanju sposobnosti adsorbenta za uklanjanje zagađujućih materija, posebno oksianjona, kako je i potvrđeno adsorpcionim eksperimentima.

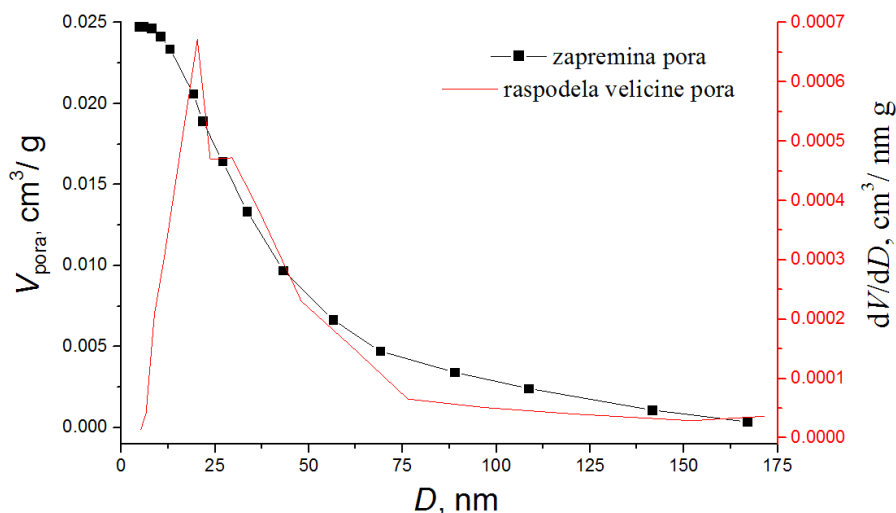
Adsorpciono/desorpciona izoterma A-LMS\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i A-LMS\_ $\text{MnO}_2$  uzoraka prikazana je na Slici 41, dok je BJH grafik zapremine i raspodele mezopora predstavljen na Slikama 42 i 43.



Slika 41.  $\text{N}_2$  adsorpciono/desorpciona izoterma za a) A-LMS\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i b) A-LMS\_ $\text{MnO}_2$



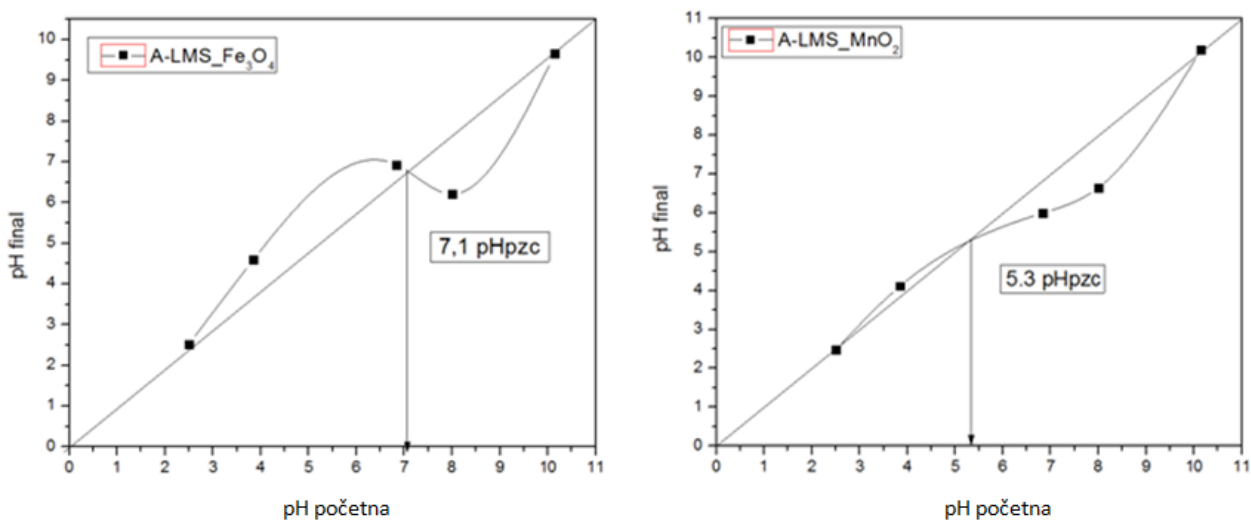
Slika 42. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za A-LMS\_ $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Slika 43. BJH grafik zapremine i raspodele mezopora za A-LMS\_MnO<sub>2</sub>

#### 4.14.3. pH<sub>pzc</sub> adsorbenata

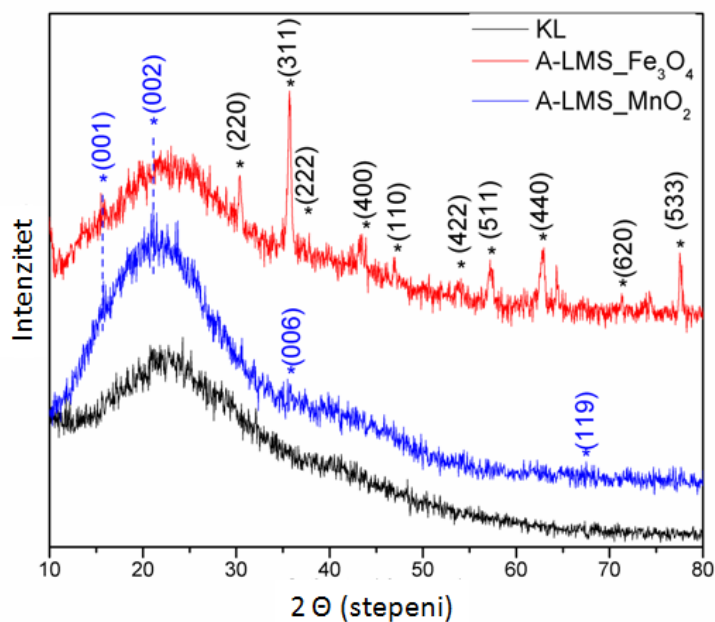
Vrednosti tačke nultog naelektrisanja (pH<sub>pzc</sub>) određene su prema proceduri opisanoj u poglavlju 2.5.3 ove disertacije. Slika 44. daje prikaz određivanja pH<sub>pzc</sub> vrednost za A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbente. Pri vrednosti pH većoj od određene pH<sub>pzc</sub> naelektrisanje površine dispergovanih A-LMS je negativno, dok je pri nižoj vrednosti pozitivno naelektrisano.



Slika 44. Određivanje pH<sub>pzc</sub> vrednosti za A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbente

#### 4.14.4. Rendgenska difrakciona analiza – XRD adsorbenata

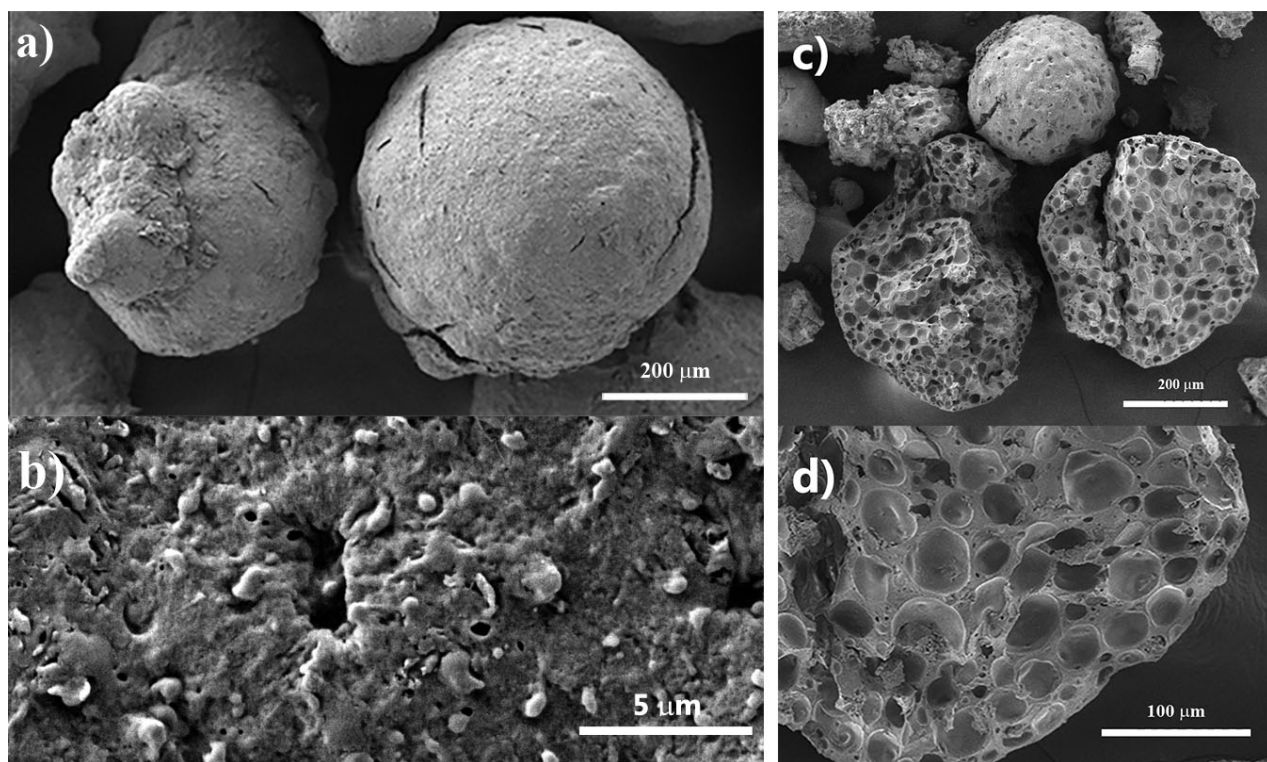
Razlike u kristalnoj strukturi uzoraka kraft lignina (KL), **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbenata prema analizi difrakcije X-zraka prikazane su na Slici 34. Analiza difraktograma ukazuje da postoje promene između polaznog kraft lignina i modificovanih uzoraka [72,83]. Spektri XRD analize pokazuju da sva tri uzorka imaju heterogenu strukturu, da pretežno sadrže lignin (pik na  $2\theta$  vrednostima uglova oko 22 stepena, u skladu sa literaturnim podacima [93]), **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** uzorak sadrži magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) prema ICCD kartici 88-0315 [197], a **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** sadrži mangan(IV)-oksid nešto slabijeg signala u XRD spektru sa pikovima na  $2\theta$  vrednostima uglova oko 37 i 67 stepeni [82].



Slika 45. XRD spektri kraft lignina (KL), **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbenata

#### 4.14.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM adsorbenata

Na Slici 46. dat je mikrografski prikaz sintetisanih uzoraka **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** (a, b) i **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** (c, d). Kao što se može videti, sintetisani hibridni adsorbenti su malo nepravilnijih sfernih oblika nego što je bio slučaj sa **A-LMS<sub>5</sub>** i **A-LMS<sub>10</sub>** mikrosferama. Uočavaju se porozne sfere oba slučaja, posebno kod **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** čestica, gde je uočljivija mezoporozna struktura, dok je kod **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** uzoraka primećena veća učestalost mikropora. Do nepravilnosti u oblicima sintetisanih mikrosfera moguće da dolazi zbog dodatne funkcionalizacije sa nanočesticama magnetita ili mangan(IV)-oksida. Srednja vrednost prečnika **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** mikrosfera približno je  $400 \pm 40 \mu\text{m}$ , dok je kod **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** nešto niža, približno  $350 \pm 35 \mu\text{m}$ .

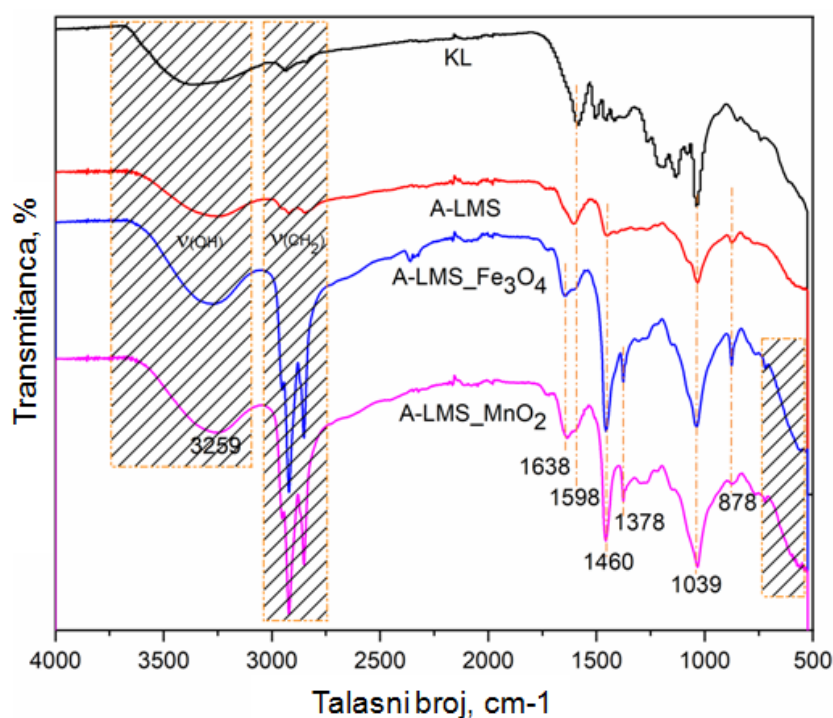


Slika 46. SEM mikrografski prikazi uzoraka **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** (a, b) i **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** (c, d)

#### 4.14.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FT-IR adsorbenata

Dobijeni FT-IR spektrikraft lignina (KL), **A-LMS** adsorbenta i sintetizovanih **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** i **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** mikrosfera prikazani su na Slici 34. Široka traka na  $3380 \text{ cm}^{-1}$  FT-IR spektra KL odgovara hidroksilnim i fenolnim vibracijama istezanja O–H veza [22,180]. Trake na talasnim dužinama od  $1590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1500 \text{ cm}^{-1}$  i u opsegu između  $1410 - 1450 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na doprinos vibracija aromatične strukture lignina [22,180]. Pik slabog intenziteta na  $1360 \text{ cm}^{-1}$  može se pripisati vibracijama siringil prstenova lignina i vibracijama istezanja C–O, dok intenzivne vibracije od  $1220-1260 \text{ cm}^{-1}$  poreklom su od gvajacilnih prstenova lignina [22,147]. Traka na  $1120 \text{ cm}^{-1}$  potiče od deformacionih vibracija C–O veza u primarnim alkoholnim i fenolnim grupama [180]. Trake na  $2842$  i  $2934 \text{ cm}^{-1}$  pripisane su simetričnim i asimetričnim C–H vibracijama istezanja metilenske grupe [181]. Kopolimerizacija KL sa PEI i epoksi-hloropropanom unela je promene povezane sa pojavom novih apsorpcionih traka u FT-IR spektrima **A-LMS** mikrosfera. Pik u opsegu od  $1460-1025 \text{ cm}^{-1}$ , pripisan je vibracijama istezanja C–N veza [1]. Traka koja potiče od

vibracija istežanja O–H pomerena je na nižu talasnu dužinu ( $3243\text{ cm}^{-1}$ ) i preklapa se sa trakom koja je dodeljena vibracijama istežanja N–H veza, koje obuhvataju primarne i sekundarne amine. Traka na  $1120\text{ cm}^{-1}$  poreklom od C–O veza primarnih alkohola i fenola nestala je istovremeno sa pojavom nove C–N grupe (pik na  $1025\text{ cm}^{-1}$ ), što odgovara uspešnoj kopolimerizaciji između lignina, PEI i epoksi-hloropropana. Trake na nižim talasnim dužinama povezane su sa deformacionim vibracijama C–H veza u aromatičnim prstenovima i vibracijama savijanja N–H veza van ravni (opseg primećen na  $856$  i  $740\text{ cm}^{-1}$ ) [22,180]. Nisu uočene značajne promene između **A-LMS** adsorbenta i sintetizovanih **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>**, osim u nekoliko opsega. Traka koja potiče od vibracija istežanja O–H pomerena je na talasnu dužinu od  $3259\text{ cm}^{-1}$ . U opsegu između  $\sim 527$  i  $670\text{ cm}^{-1}$  krive se nešto razlikuju i označavaju prisustvo nanomagnetita ili nanomangan(IV)-oksida. Na primer, dominantni opseg od  $\sim 530$  i  $669\text{ cm}^{-1}$  na FT-IR spektru za **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** adsorbent odgovara vibraciji faze magnetita Fe–O/Fe–OH [198]. Opseg između  $598\text{ cm}^{-1}$  i  $527\text{ cm}^{-1}$  na FT-IR spektru **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbenta odgovara karakterističnoj vibraciji Mn–O veze [78].



Slika 47. FT-IR spektri kraft lignina i sintetizovanih **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>**

#### 4.15. Adsorpcione izoterme uklanjanja oksianjona na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentima

Adsorpcionim izotermama opisane se interakcije ispitivanog sistema između A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbenata i adsorbata (oksianjona) u vodenom rastvoru u stanju ravnoteže, kao i uslovi na kojima se ostvaruju najveći adsorpcioni kapaciteti. Parametri adsorpcionih izoterma za opisivanje procesa adsorpcije dobijeni su fitovanjem eksperimentalnih podataka primenom Lengmirovog i Frojndlihovog modela (Tabela 29). Uslovi za određivanje parametara za uklanjanje As(V) i Cr(VI) oksianjona na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> su  $C_i$  (As(V)) = 10,00 mg L<sup>-1</sup>,  $C_i$  (Cr(VI)) = 10,00 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,0,  $m/V = 1$  g L<sup>-1</sup> i početne mase ispitivanih adsorbenata iznosile su: 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 i 10 mg. Najveći adsorpcioni kapacitet uklanjanja As(V) oksianjona na A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentu je 81,86 mg g<sup>-1</sup>, dobijen na 318 K, izračunat primenom Lengmirove izoterme. Najveći adsorpcioni kapaciteti uklanjanja Cr(VI) oksianjona na A-LMS\_MnO<sub>2</sub> i A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentima od 75,03 i 70,75 mg g<sup>-1</sup> redom, dobijeni su na 318 K, izračunati primenom Lengmirove izoterme. Rezultati ukazuju na poboljšanje efikasnosti u odnosu na početni A-LMS\_5 adsorbent (Tabela 16), kao posledica dopunske ugradnje amino-modifikovanih nanočestica magnetita i mangan-dioksida u hibridnu strukturu A-LMS adsorbenta.

Tabela 29. Parametri adsorpcionih izoterma uklanjanja As(V) i Cr(VI) oksianjona na LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> dobijeni na 298, 308 i 318 K [ $C_i$  [As(V), Cr(VI)] = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,0,  $m/V = 1$  g L<sup>-1</sup>]

<i>Lengmir</i>							
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
	<i>T</i> (K)	$q_e^*$ (mg g <sup>-1</sup> )	<i>K</i> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$q_e^*$ (mg g <sup>-1</sup> )	<i>K</i> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>A-LMS_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	298	47,78	0,44	0,99	62,92	0,15	0,99
	308	48,64	0,48	0,99	66,91	0,15	0,99
	318	49,17	0,53	0,99	70,75	0,16	0,99
<b>A-LMS_MnO<sub>2</sub></b>	298	62,49	0,45	0,99	73,91	0,13	0,99
	308	70,85	0,40	0,99	74,90	0,15	0,99
	318	81,86	0,35	0,99	75,03	0,18	0,99
<i>Frojndlih</i>							
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
	<i>T</i> (K)	$k_f^{**}$ (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	<i>l/n</i>	R <sup>2</sup>	$k_f^{**}$ (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	<i>l/n</i>	R <sup>2**</sup>
<b>A-LMS_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	298	13,44	0,66	0,99	7,93	0,77	0,99
	308	14,52	0,66	0,99	8,57	0,78	0,99
	318	15,71	0,66	0,99	9,25	0,78	0,99
<b>A-LMS_MnO<sub>2</sub></b>	298	18,11	0,71	0,97	8,22	0,78	0,99
	308	18,75	0,71	0,99	9,41	0,77	0,99
	318	19,44	0,72	0,99	10,76	0,75	0,98

\*  $q_e$  – količina adsorbovanih oksianjona po jedinici mase A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbenta u ravnoteži; \*\*  $k_f$  – Frojndlihov indikator adsorpcionog kapaciteta u ravnotežnom stanju;

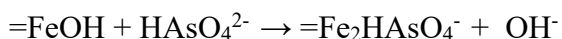
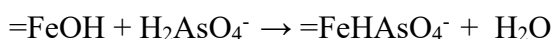
Lengmirova izoterma pretpostavlja da se mehanizam adsorpcije oksianjona na amino-funkcionalizovanim A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentima može pripisati jednoslojnoj adsorpciji, slično kao i kod adsorpcije katjona i oksianjona na A-LMS\_5 adsorbentu [63], sa jednakom entalpijom i energijom za sva reaktivna mesta adsorpcije. Prema Lengmirovom modelu izoterme, energija adsorpcije je generalno znatno veća u prvom sloju, nego kod drugog ili viših slojeva, dok je formiranje višeslojne adsorpcije najmanje moguće [189]. Vrednost Frojndlihovog



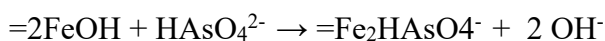
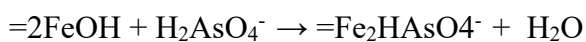
parametra ( $1/n$ ) je niža od 1 i blago varira za sve jone  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  što ukazuje na proces hemisorpcije [137]. Dobro slaganje adsorpcijskih podataka i sa Frojndlihovim modelom izoterme ukazuje na energetski heterogenu površinu adsorbenta, odnosno prisustvo aktivnih mesta na površini adsorbenta sa različitim afinitetom prema ispitivanim adsorbatima, uzimajući u obzir i doprinos ugrađenih nanočestica magnetita, odnosno nanočestica mangan-dioksida sklonih formiranju monodentatnih i bidentatnih kompleksa sa oksianjonima teških metala [199].

Moguće reakcije kompleksiranja na površini oksida metala (magnetita) u zavisnosti od pH vrednosti rastvora i stepena pokrivenosti adsorbenta su sledeće [121]:

*Monodentatni kompleksi (oksianjon/magnetit) tipa unutrašnje sfere*



*Bidentatni kompleksi (oksianjon/magnetit) tipa unutrašnje sfere*



Analogne ravnotežne reakcije se mogu predstaviti za aktivna mesta na površini nanočestica mangan-dioksida.

Dobijeni rezultati ukazuju da se **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** mogu uspešno koristiti za uklanjanje oksianjona As(V) i Cr(VI). Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme adsorpcije As(V) i Cr(VI) oksianjona dobijeni na 298, 308 i 318 K za adsorpciju na **LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** materijalima prikazani su u Tabeli 29.

#### 4.16. Termodinamika adsorpcije oksianjona na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentima

Uticao temperature na proces adsorpcije HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> oksianjona na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentima ispitan je na temperaturama 298, 308 i 318 K. Dobijeni termodinamički parametri prikazani su u Tabeli 30.

Tabela 30. Termodinamički parametri za uklanjanje HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> oksianjona na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> na 298, 308 i 318 K

	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
	<i>T</i> (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
A-LMS_Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	298	-35,06	5,8	137,04	-32,14	7,34	132,40
	308	-36,41			-33,44		
	318	-37,80			-34,79		
A-LMS_MnO <sub>2</sub>	298	-35,15	1,45	122,75	-31,79	12,46	148,36
	308	-36,37			-33,24		
	318	-37,60			-34,76		

Negativne vrednosti Gibsove energije ( $\Delta G^\circ$ ) u opsegu od -37,6 to -31,79 kJ mol<sup>-1</sup> za A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbente sa ispitivanim oksianjonima daju indicaciju da se proces adsorpcije dešava spontano, uz mehanizme fizisorpcije i hemisorpcije, pošto je u opsegu od -20 do -80 kJ mol<sup>-1</sup> [62,63,71,86,132]. Blago smanjenje  $\Delta G^\circ$  sa porastom temperature kod oba adsorbenta ukazuje da je proces desolvacije i difuzije izvodljiviji pri višim temperaturama [62]. Solvatisani oksianjoni se brzo desolvatišu na višim temperaturama, pa je difuzija kroz granični sloj i unutar pora efikasniji i brži proces.

Endotermna priroda adsorpcije HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> oksianjona [139] je potvrđena pozitivnim vrednostima promene entalpije ( $\Delta H^\circ$ ) u Tabeli 30. Više vrednosti  $\Delta H^\circ$ , dobijene kod adsorpcije HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> oksianjona, ukazuju na visok energetski doprinos površinske interakcije H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> i manji doprinos difuzionih procesa [62]. Pozitivne vrednosti promene entropije ( $\Delta S^\circ$ ) ukazuju na afinitet oksianjona prema A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentima i na porast slučajnosti interakcija na graničnoj površini čvrsto-tečno [62]. Interakcije H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/A-LMS\_MnO<sub>2</sub> i formiranje monodentatnih i bidentatnih kompleksa između oksianjona teških metala i nanočestica magnetita/mangan-oksida [199] imaju za posledicu smanjenje svih vidova i pravaca kretanja (translacionog, rotacionog i vibracionog), što ujedno doprinosi smanjenju entropije.

Prema vrednostima termodinamičkih parametara na temperaturama 298, 308 i 318 K može se zaključiti da je proces adsorpcije HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> oksianjona na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> spontan ( $\Delta G^\circ < 0$ ), uz doprinos mehanizama fizisorpcije i hemisorpcije, kao i da se radi o endotermnom procesu ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

#### 4.17. Kinetika adsorpcije sa A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentima

Studija adsorpcije na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbentima u zavisnosti od vremena, izvedena je u šaržnom sistemu. Pri tome je početna koncentracija oksianjona CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> i HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> postavljena je na 125 mg L<sup>-1</sup> i operativni pH je podešen na 6,0. Analiza je pružila pregled stepena adsorpcije, mehanizma i koraka koji ograničavaju brzinu adsorpcije. Koncentracija oksianjona analizirana je u unapred određenom periodu nakon 5, 10, 15, 30, 60 i 90 minuta adsorpcije. Dobijeni eksperimentalni podaci prilagođeni su upotrebom različitih jednačina kinetičke brzine [191], što je takođe dato u Poglavlju 2.11. Za odabir odgovarajućeg kinetičkog modela korišćene su najviše vrednosti koeficijenta korelacije, R<sup>2</sup>, koji predstavlja meru usaglašenosti između eksperimentalnih i izračunatih podataka. Rezultati kinetičke studije predstavljani su u Tabelama 31 i 32. Pri analizi korišćeni su sledeći kinetički modeli: i) Pseudo drugi red (PSO), ii) Roginski-Zeldovič-Elovič (Elovič), (iii) Dunvald-Vagner (D-V), iv) Model difuzije na homogenoj čvrstoj površini (HSDM). Rezultati unutarčestičnog Veber-Morisovovog modela predstavljani su u Tabelama 33 i 34. Kinetički parametri ukazuju na to da i A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbenti pokazuju visok afinitet u odnosu na proučavane oksianjone, i da se ravnoteža postiže zadovoljavajućom brzinom. U skladu sa najvišim stepenom uklapanja kinetičkih podataka, Elovič kinetički model može se koristiti za predviđanje kinetike adsorpcije.

Tabela 31. Fitovani kinetički parametri adsorpcije As(V) i Cr(VI) oksianjona na A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbentu [ $C_{i [As(V), Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0,  $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ]

Kinetički model	Konstante	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PSO (T = 298 K)	$k_2 \cdot 10^2 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5})$	0,42	0,64
	$R^2$	0,85	0,80
	$E_a$	5,73	6,12
PSO (T = 308 K)	$k_2 \cdot 10^2 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5})$	0,45	0,69
	$R^2$	0,86	0,81
PSO (T = 318 K)	$k_2 \cdot 10^2 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5})$	0,48	0,75
	$R^2$	0,84	0,83
Elovič (T = 308 K)	$\alpha^* \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	23,8	23,82
	$\beta^* \text{ (mg g}^{-1})$	0,19	0,17
	$R^2$	0,99	0,95
D/V (T = 308 K)	$K^* \cdot 10^{-2}$	2,17	2,15
	$R^2$	0,96	0,96
HSDM (T = 308 K)	$D_s^* \cdot 10^{11}$	2,48	2,47
	$R^2$	0,95	0,93

\* $\alpha$  - početna brzina adsorpcije;  $\beta$  - konstanta desorpcije;  $K$  – konstanta brzine adsorpcije,  $D_s$  – međučestični difuzioni koeficijent;

U skladu sa PSO kinetičkim zakonom, najsporiji korak koji utiče na brzinu reakcije povezan je sa hemijskom adsorpcijom koja uključuje valentne sile deljenjem ili razmenom elektrona između reaktivnih mesta adsorbenata i metalnih jona [192], što u ovom slučaju obuhvata kompleksiranje sa atomima azota amino-funkcionalizovanih A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i A-LMS\_MnO<sub>2</sub> adsorbenata i interakciju sa atomom kiseonika. Analiza kinetičkih podataka na različitim temperaturama, koristeći PSO kinetički model, rezultira neznatnim povećanjem vrednosti  $k_2$  sa porastom temperature. Najviše vrednosti konstante  $k_2$  i  $q_e$  dobijaju se na 318 K. Dobijeni rezultati ukazuju da veći unos energije

doprinosi efikasnijem kompleksiranju proučavanih oksianjona sa reaktivnim mestima adsorbenta (povećani doprinos hemisorpcije) i intenzivniji/efikasniji difuzioni prenos na višoj temperaturi. Niske vrednosti energije aktivacije ( $E_a$ ) na **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** (Tabela 31) od 5,73 kJ mol<sup>-1</sup> za Cr(VI) oksianjone i 6,12 kJ mol<sup>-1</sup> za As(V) oksianjone, kao i na **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** (Tabela 32) od 1,52 kJ mol<sup>-1</sup> za As(V) oksianjone i 7,55 kJ mol<sup>-1</sup> za Cr(VI) oksianjone, ukazuju da je adsorpcioni proces kontrolisan difuzijom [193]. Nešto viša energija aktivacije za As(V) oksianjone može odražavati značaj poroznosti adsorbenta i jonskog radijusa za neštoizraženiju potrebu za energijom.

Tabela 32. Fitovani kinetički parametri adsorpcije As(V) i Cr(VI) oksianjona na **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbentu [ $C_{i[As(V), Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0,  $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ]

Kinetički model	Konstante	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> /HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PSO ( $T = 298 \text{ K}$ )	$k_2 \cdot 10^2 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5})$	0,44	1,08
	$R^2$	0,80	0,85
	$E_a$	7,55	1,52
PSO ( $T = 308 \text{ K}$ )	$k_2 \cdot 10^2 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5})$	0,47	1,1
	$R^2$	0,83	0,86
PSO ( $T = 318 \text{ K}$ )	$k_2 \cdot 10^2 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5})$	0,51	1,12
	$R^2$	0,84	0,87
Elovič ( $T = 308 \text{ K}$ )	$\alpha^* \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	46,9	41,3
	$\beta^* \text{ (mg g}^{-1})$	0,19	0,13
	$R^2$	0,98	0,98
D-V ( $T = 308 \text{ K}$ )	$K^* \cdot 10^{-2}$	2,3	2,23
	$R^2$	0,97	0,95
HSDM ( $T = 308 \text{ K}$ )	$D_s^* \cdot 10^{11}$	2,58	2,53
	$R^2$	0,95	0,94

\* $\alpha$  - početna brzina adsorpcije;  $\beta$  - konstanta desorpcije;  $K$  – konstanta brzine adsorpcije,  $D_s$  – međučestični difuzioni koeficijent;

U cilju sveobuhvatnijeg pristupa definisanju adsorpcionog mehanizma primenjeni su i drugi difuzioni kinetički modeli, kao što je Veber-Morisov model unutarčestične difuzije, čiji rezultati su prikazani u Tabelama 33 i 34. Kod višestepene adsorpcije, prema Veber-Morisovom modelu, obuhvaćeni su sledeći uzastopni stupnjevi: prenos oksianjona u masi rastvora, difuzija preko tečnog filma kroz spoljašnju površinu **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>** adsorbenta (spoljašnja/film difuzija), difuzija adsorbata kroz pore i duž zidova pora unutar čestica (unutarčestična difuzija) i na kraju, hemijska adsorpcija/desorpcija između oksianjona i aktivnih mesta **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>** adsorbenta. Dobijeni grafik zavisnosti  $q_t$  od  $t^{0.5}$  ne prolazi kroz koordinatni početak što ukazuje da proces može biti kontrolisan sa jednim ili više stupnjeva.

Tabela 33. Veber-Morisov model adsorpcije  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  na **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** adsorbentu [ $C_i$  [ $\text{As(V)}$ ] i  $\text{Cr(VI)}$ ] = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,0,  $m/V$  = 200 mg L<sup>-1</sup>]

Međučestična difuzija	Konstante	$\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$	$\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$
Veber-Moris (stupanj 1)	$k_{p1}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	3,093	7,31
	$C_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	9,548	1,142
	$R^2$	0,998	0,999
Veber-Moris (stupanj 2)	$k_{p2}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	1,299	1,625
	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	19,28	23,901
	$R^2$	1	1
Veber-Moris (stupanj 3)	$k_{p3}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	0,459	0,965
	$C_3$ (mg g <sup>-1</sup> )	26,04	28,52
	$R^2$	1	1

\*  $k_p$ - Veber-Morisova konstanta međučestične difuzije;

Tabela 34. Veber-Morisov model adsorpcije  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  na **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** adsorbentu [ $C_i$  [ $\text{As(V)}$ ] i  $\text{Cr(VI)}$ ] = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,0,  $m/V$  = 200 mg L<sup>-1</sup>]

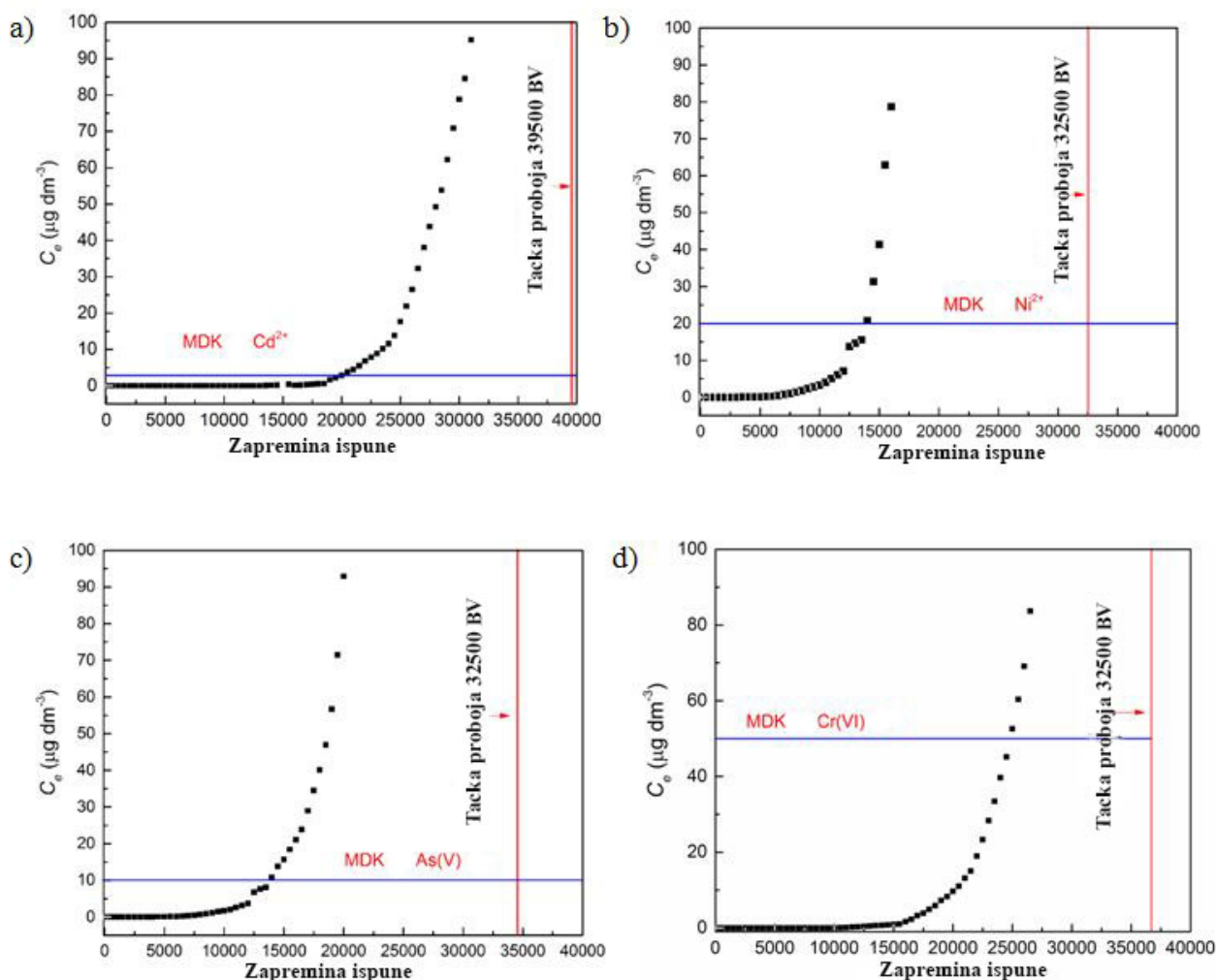
Međučestična difuzija	Konstante	$\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$	$\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$
Veber-Moris (stupanj 1)	$k_{p1}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	3,96	7,09
	$C_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	10,51	8,548
	$R^2$	0,987	0,998
Veber-Moris (stupanj 2)	$k_{p2}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	1,755	1,787
	$C_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	20,05	31,011
	$R^2$	1	1
Veber-Moris (stupanj 3)	$k_{p3}^*$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	0,611	0,51
	$C_3$ (mg g <sup>-1</sup> )	27,98	41,94
	$R^2$	1	1

\*  $k_p$ - Veber-Morisova međučestična konstanta;

Rezultati Veber-Moris modela pokazuju da se proces adsorpcije može opisati sa tri uzastopna linearna stupnja od kojih je prvi proces brži (iz rastvora do spoljne površine adsorbenta i difuzija na lako dostupnim aktivnim mestima), drugi stupanj se odnosi na sporo, postepeno postizanje ravnoteže (difuzioni transport u velikim porama), dok je treći stupanj najsporiji i rezultat je difuzionog transporta u mreži mezopora i mikropora **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>** sistema. Prvi stupanj opisuje brže procese koji se odnose na spoljašnji prenos mase i površinsku difuziju koja zavisi od poroznosti materijala, veličine i raspodele pora. Početni period adsorpcije karakteriše brzi transport sve dok se ne postigne zasićenje na raspoloživim površinskim mestima ( $k_{p1}$  kvantitativno opisuje brzinu prvog stupnja procesa). Drugi, sporiji stupanj uključuje otpor adsorpciji zbog unutarčestične difuzije kao prelaznog mehanizma i zasićenja adsorpcionih mesta na površini pora (manji broj dostupnih aktivnih mesta) i koji je opisan vrednošću  $k_{p2}$ . U drugom, i posebno, u najsporijem trećem stadijumu (opisanom vrednošću  $k_{p3}$ ) veći atomski radijusi  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (358 i 306 pm, redom) najverovatnije dodatno doprinose ograničenjima procesa difuzije.

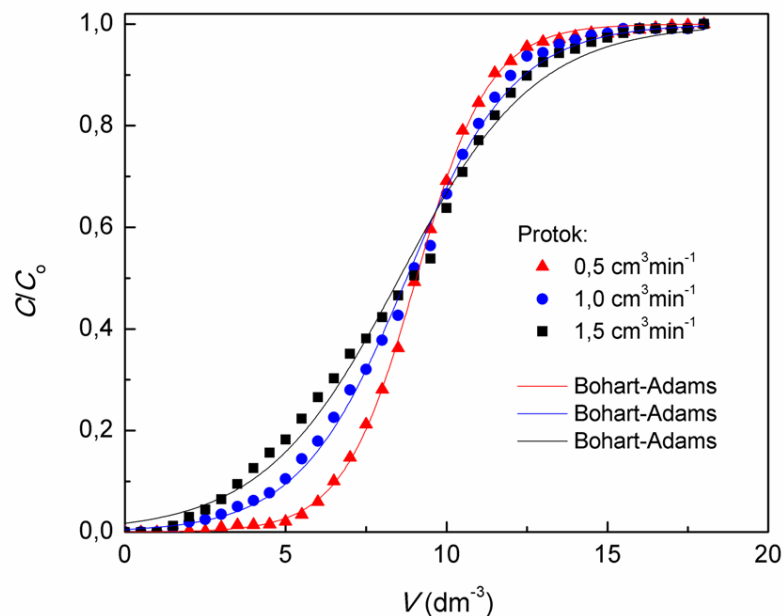
#### 4.18. Rezultati adsorpcije u koloni i modelovanja

Nakon ispitivanja adsorpcionih performansi **A-LMS** adsorbenta u šaržnom sistemu, nastavljeno je proučavanje procesa adsorpcije u protočnom sistemu, kako bi se bliže definisala moguća primenljivost **A-LMS** adsorbenta u realnim uslovima. Maksimalni adsorpcioni kapacitet,  $q_{exp}$  ( $mg\ g^{-1}$ ), za ispitivane katjone, oksianjonei DCF, određen je prema broju ispuna u kolonipotrebni da voda u efluentu sadrži manje od definisane maksimalno dozvoljene koncentracije zagađujućih materija (MDK; npr.  $10\ mg\ L^{-1}$  za As) dobijenih iz eksperimentalnih podataka (površina pod probojnom krivom) [70]. Pojednostavljene obrade podataka postignuto je primenom Bohart-Adams, Jun-Nelson, Tomas i Klark modela, kao što je opisano u Poglavlju 2.11.6. Navedeni modeli se zasnivaju na određivanju koraka koji ograničava proces, odnosno kontroliše kinetiku adsorpcije, i mogu se primeniti samo za jednokomponentni sistem [70]. Za eksperimentalna ispitivanja korišćena je voda kojoj je dodat rastvor jona  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $HAsO_4^{2-}/H_2AsO_4^-$ ,  $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$  ili DCF-a, početne koncentracije od  $1\ mg\ L^{-1}$  i podešenog pH na 6,5, 6,0 i 5,5 za katjone, oksianjone i DCF, respektivno. Pripremljeni rastvori su zatim propušteni kroz kolonu sa kontrolisanim protokom,  $Q$ : 1,0, 3,0 i 5,0  $mL\ min^{-1}$  za teške metale i 0,5, 1,0 i 1,5  $mL\ min^{-1}$  za DCF.



Slika 48. Probodne krive adsorpcije teških metala na **A-LMS** adsorbentu ( $C_i = 1,00\ mg\ dm^{-3}$ ,  $Q = 1\ cm^3\ min^{-1}$ ,  $EBCT = 5\ min$ ,  $T = 25\ ^\circ C$ ,  $pH = 6,5$  i  $6,0$  za katjone i oksianjone)

Za izračunavanje adsorpcionog kapaciteta **A-LMS** korišćen je dinamički protočni eksperiment pri optimalnoj brzini protoka od  $1 \text{ mL min}^{-1}$  za katjone/oksianjone, kao što je prikazano na Slici 48. Ispitivanje efekta brzine protoka na tačku proboja u koloni i prikaz dijagrama Bohart-Adamsovog modela dato je na Slici 49.



Slika 49. Ispitivanje efekta brzine protoka na tačku proboja u koloni (simboli: eksperimentalni podaci; linije: Bohart-Adams model)

Rezultati modelovanja adsorpcije u koloni sa fiksnim slojem dati su u Tabeli 35, pri čemu je praćeno više parametara i demonstrirane su visoke performance pri adsorpciji analiziranih katjona, oksianjona i DCF-a na **A-LMS**-u u koloni. Modelovanjem eksperimentalnih podataka pomoću Tomasovog modela dobijeni su adsorpcioni kapaciteti za **A-LMS** od 143,88, 57,9, 34,7, 45,1 i 51,3  $\text{mg g}^{-1}$  za DCF,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ , redom.

Analogni eksperimenti i modeliranje rađeno je pri brzini protoka  $Q = 3 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $C_i = 1 \text{ mg L}^{-1}$  ( $EBCT = 1,66 \text{ min}$ ). Izračunati kapaciteti bili su 48,3, 29,4, 37,2, i 40,6  $\text{mg g}^{-1}$  za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  katjone i  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$  anjone, redom, što ukazuje da smanjenje vremena zadržavanja rezultira smanjenjem adsorpcionih kapaciteta svih proučavanih zagađivača. Dodatno povećanje od  $Q = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$  ( $EBCT = 1 \text{ min}$ ) uzrokuje sličan trend smanjenja kapaciteta u opsegu od 15-32%, tako da se **A-LMS** adsorbent može efikasno koristiti pri različitim brzinama protoka. Performanse adsorpcije veoma zavise od ulazne koncentracije ispitivanih jona, tako da bi se pri nižim  $C_i$  mogao dobiti još veći adsorpcioni kapacitet (uvećan za 4-12 %). Ovaj rezultat ukazuje na visoku upotrebljivost **A-LMS** adsorbenta u procesu prečišćavanja zagađene vode u cilju dobijanja izlazne vode odgovarajućeg kvaliteta. Pogodna teksturalna svojstva i velika poroznost **A-LMS** adsorbenta doprinose smanjenju unutrašnjeg otpora prenosu mase; posledica toga je relativno velika dostupnost internih mesta za adsorpciju u mreži pora **A-LMS**-a. Čak i uz kratko  $EBCT$  kontaktno vreme, izbor odgovarajuće tehnologije prečišćavanja prvenstveno zasnovano na svojstvima napojne vode, generalno pruža veliku potencijalnu primenljivost **A-LMS** materijala.

Tabela 35. Rezultati modelovanja adsorpcije u koloni za uklanjanje jona teških metala i DCF-a na **A-LMS** adsorbentu ( $C_{i [Cd^{2+}, Ni^{2+}]} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,5;  $C_{i [As(V), Cr(VI)]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6;  $C_{i (DCF)} = 27 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,5;  $EBCT = 5,0 \text{ min}$ ,  $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$ )

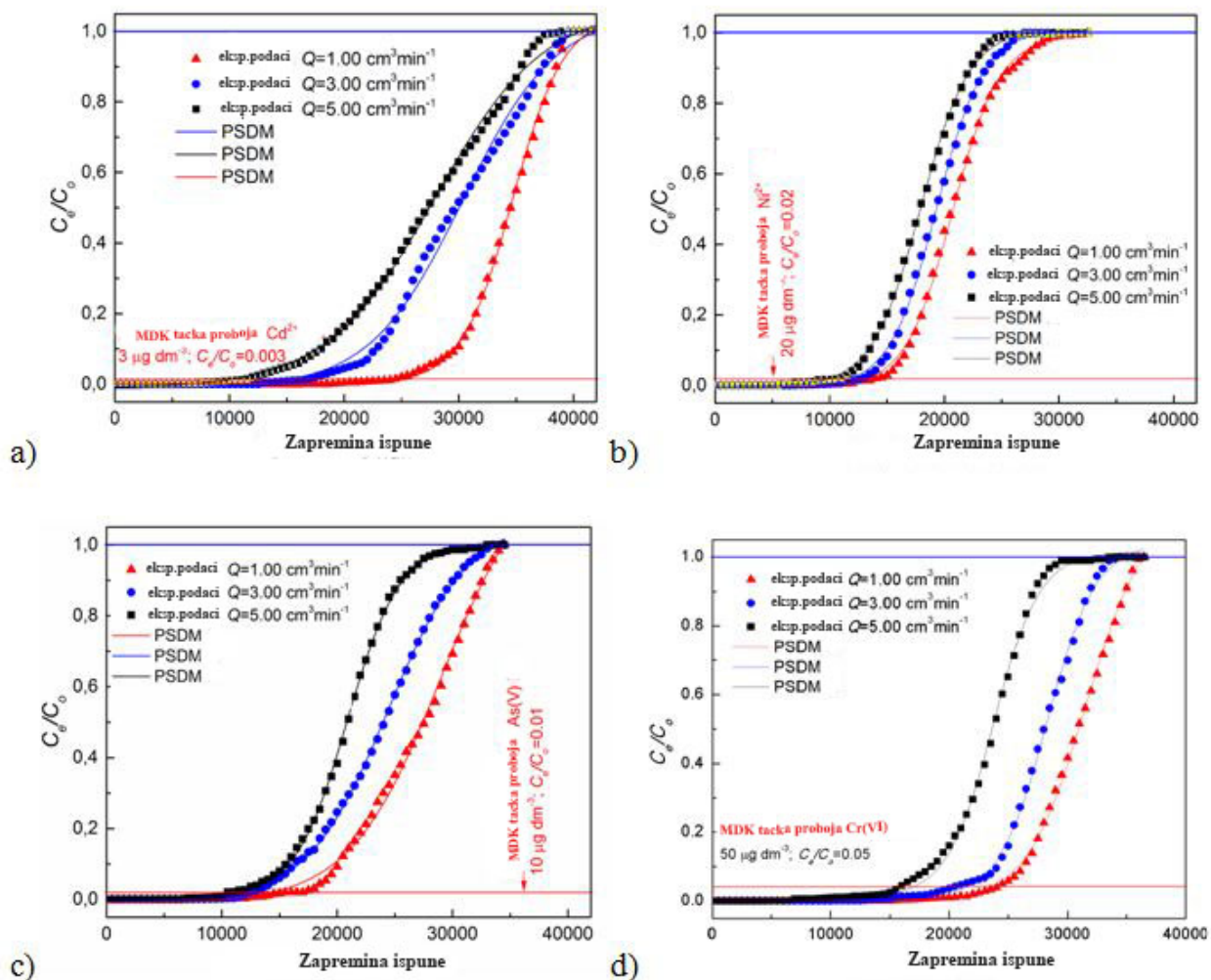
Model		DCF	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	As(V)	Cr(VI)
<b>Bohart-Adams model</b>	$k_{BA}$ L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,0325	0,1457	0,1451	0,0976	0,1426
	$q_0$ mg L <sup>-1</sup>	143,88	57,335	34,667	45,14	51,29
	R <sup>2</sup>	0,999	0,997	0,999	0,993	0,997
<b>Jun-Nelson model</b>	$k_{YN}$ min <sup>-1</sup>	0,8788	0,0258	0,0290	0,0195	0,0285
	$\theta_{cal}$ min	9,059	573,28	346,69	451,42	512,85
	$\theta_{exp}$ min	8,53	524	305	470	530
	R <sup>2</sup>	0,999	0,998	0,999	0,993	0,997
<b>Tomasov model</b>	$k_{Th}$ L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,0325	0,2885	0,02904	0,01954	0,2853
	$q_0$ mg g <sup>-1</sup>	143,88	57,91	34,67	45,14	51,29
	R <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,999	0,993	0,999
<b>Klarkov model</b>	$A$	6932,87	2,693	1182	530975	7,648 E7
	$r$ min <sup>-1</sup>	0,9436	0,0396	0,0237	0,0266	0,034
	$n$	2,21	3,03	1,42	2,92	2,53
	R <sup>2</sup>	0,999	0,998	0,999	0,994	0,997

Izvedeni su adsorpcioni eksperimenti u koloni pakovanog slojamalih dimenzija sa **A-LMS** medijumom (laboratorijska skala), a rezultati su obrađeni pomoću jednačina PSDM modela opisanog u Poglavlju 2.11.6, jednačine od br. 38 do 42. Predviđanje adsorpcionih performansi pomoću laboratorijske kolone i PSDM modeliranja vrši se u cilju dobijanja adekvatnih rezultata za realni sistem, a bez eksperimentalnog rada u velikom pilot postrojenju. Izračunavanje koeficijenta spoljnog prenosa mase zasnivalo se na korelaciji Gnjelinskog (jednačina 38) koja je imala sledeća ograničenja:  $1 \leq Re < 100$ ;  $0,6 \leq Sc \leq 104$ ;  $Re \times Sc > 500$ ;  $0,26 < e < 0,935$  [153]. Parametri Frojndlihovog modela izoterme za **A-LMS** bili su sledeći: parametar adsorpcionog kapaciteta  $k_f \approx 37, 32, 21, 24, 27, 92$  i  $29, 38$  (mpl<sup>1-n</sup>)(L<sup>n</sup>/g) i Frojndlihov parametar intenziteta  $1/n \approx 0,4, 0,45, 0,36$  i  $0,38$  za Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, i HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, redom. Ovi parametri su korišćeni za PSDM modeliranje podataka u kolonisa nepokretnom ispunom. Izračunati faktor  $\tau$  (jednačina 39) iznosio je 2,562, rezultirajući u koeficijentu difuzije kroz pore,  $D_p$  (jednačina 40) od  $1,908 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  za Cd<sup>2+</sup>,  $5,175 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  za Ni<sup>2+</sup>,  $2,402 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  za HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, i  $1,579 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  za HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Relativan doprinos internog i eksternog prenosa mase je evaluiran pomoću Biot broja,  $Bi_p$  (jednačina 40), u vrednosti od 38,9 do 101,9. Na primer,  $Bi_p$  za HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ima sledeću vrednost: 54,49 za protok od 1 mL min<sup>-1</sup>, 82,07 za 2,5 mL min<sup>-1</sup> i 101,9 za brzinu protoka od 4 mL min<sup>-1</sup>. Sličan trend  $Bi_p$  vrednosti opaža se za Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, i HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, a najmanji trend rasta je dobijen za Ni<sup>2+</sup>: 38,9 za 1 mL min<sup>-1</sup>, 57,6 za 2,5 mL min<sup>-1</sup> i 70,9 za brzinu protoka od 4 mL min<sup>-1</sup>.

U skladu sa tumačenjem Vebera i saradnika [153] za vrednosti  $Bi_p > 20$  unutarčestična difuzija je glavni faktor koji ograničava brzinu prenosa mase kod svih zagađivača u okviru ove studije. Takođe, ovi rezultati pokazuju vezu sa vrednostima katjonskih i oksijanjonskih radijusa, ukazujući da su jonski radijusi, bez obzira na vrednost naelektrisanja, značajni faktori koji doprinose pokretačkom potencijalu i difuznom transportu unutar mreže pora (u zavisnosti od stepena elektrostatičke privlačnosti). Dodatno, izračunate  $D_p$  vrednosti su niže od vrednosti slobodne difuzivnosti arsenata u vodi,  $D_i$ , što govori o deset puta snažnijem otporu difuznom kretanju u mreži pora adsorbenta. Radi ilustracije, vrednosti slobodne difuzivnosti H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> i HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> su procenjene na  $(8,12 \pm 0,10) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (pH 4,75), i  $(7,27 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (pH 9,2) [200];  $D_i$  od K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>,  $1,45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [201], Cd<sup>2+</sup> od  $2,30 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  i Ni<sup>2+</sup> od  $3,00 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (pri koncentraciji rastvora od 50 mg/l, sorpcija na biofilmu) [202], ukazujući na neuporedivo niže vrednosti



izračunatog  $D_p$  i, prema tome, na unutarčestično difuzno ograničenje. Stoga, čak i u veoma poroznom **A-LMS** adsorbentu, otpor difuziji je prisutan; niži je u prvoj, ali znatno veći u drugoj i trećoj fazi. Rezultati PSDM modeliranja prikazani su na Slici 50.



Slika 50. PSDM model realnog sistema adsorpcije sa **A-LMS** ispunom za prečišćavanje vode sa a)  $\text{Cd}^{2+}$ , b)  $\text{Ni}^{2+}$ , c)  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , i d)  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$  jonima ( $C_i = 1,00 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q = 1, 3 \text{ i } 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $EBCT = 5, 1,66 \text{ i } 1 \text{ min}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $pH = 6,5 \text{ i } 6,0$  za katjone i oksianjone, redom)

Povećanje brzine protoka doprinelo je smanjenju vremena proboja i kapaciteta **A-LMS** adsorbenta, što se može uočiti kod svih proučavanih polutanata prikazanih na Slici 50. Pri većim brzinama protoka, brzina prenosa mase se povećala, tako da količina adsorbovanih jona na jediničnoj visini ispuhe (zona prenosa mase) postiže brzo zasićenje dostupnih mesta za adsorpciju pre postizanja ravnoteže. Velika brzina protoka kroz kolonu omogućava brzi usmereni transport mase (duž  $x$  ose), usporavajući difuzioni transport unutar pora **A-LMS** adsorbenta, kada se postiže niži adsorpcioni kapacitet. Suprotno se uočava za niže brzine protoka, gde povećanje  $EBCT$  vremena dovodi do većih  $q_{max}$ . U skladu sa zahtevima realnih radnih uslova za  $EBCT$  na industrijskoj skali (u rasponu od 1–5 min), utvrđeno je da su pod sličnim uslovima dobijeni sledeći adsorpcioni kapaciteti:  $58,1 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $42,9 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $50,9 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , i  $54,1 \text{ mg g}^{-1}$  za  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$  (pod operativnim uslovima:  $C_i = 0,7 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $Q = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\rho_{BED} = 0,44 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $pH = 6,5 \text{ i } 6,0$  za katjone i oksianjone, redom).

Dobijeni rezultati visokih  $q_{\max}$  opravdavaju efikasnost **A-LMS** adsorbenata pri praktičnoj primeni za uklanjanje katjona teških metala, oksijaniona i farmaceutskih preparata iz vodenog rastvora u uslovima bliskim realnim, ili realnim uslovima. Uz to, **A-LMS** adsorbenti obezbeđuju praktičnu manipulaciju i efikasnu regeneraciju u procesima prečišćavanja otpadne vode.

#### 4.19. Kratak uporedni pregled odgovarajućih adsorbenata i diskusija

Na osnovu pregleda literature može se zaključiti da su istraživanja u okviru ove disertacije u skladu sa svetskim istraživanjima, što ukazuje na značaj i savremenost proučavane problematike. U okviru uvodnog poglavlja 2.9. Pregled adsorpcionih kapaciteta adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala i DCF, u tabeli 7 dat je prikaz maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ( $q_{\max}$ ) adsorbenata na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala i DCF ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Uočeno je da kapacitet prirodnih adsorbenata za uklanjanje jona  $\text{Ni}^{2+}$  varira u zavisnosti od izabranog polaznog materijala i daljih modifikacija. Adsorpcioni materijal na bazi biomase poreklom od afričke uljne palme, funkcionalizovan nanočesticama aluminijum-oksida, dostigao je stepen uklanjanja jona nikla od 87,06 %, pri pH 6. Bio-adsorpcioni materijal na bazi hitin-lignina dostigao je maksimalni adsorpcioni kapacitet od  $5,28 \text{ mg g}^{-1}$  [48], dok su značajno više vrednosti postignute za hitin-lignin hibridni materijal ( $70,41 \text{ mg g}^{-1}$ ) [49] sa početnom koncentracijom od  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Procesom upravlja kinetika pseudo-drugog reda (tip 1) [49], slično kao i kod adsorpcije na **A-LMS** materijalima (Tabela 7). Kapacitet adsorpcije jona  $\text{Ni}^{2+}$  na **A-LMS\_5** adsorbentu od  $49,42 \text{ mg g}^{-1}$  u okviru ove naučnoistraživačke disertacije dostignut je na sobnoj temperaturi sa znatno nižom početnom koncentracijom od  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Kod uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona kraft i organosolv ligninom postignuti su maksimalni adsorpcioni kapaciteti od  $36,6 \text{ } \mu\text{mol/g}$  za kraft lignin pri pH 6,5 rastvora početne koncentracije  $25 \text{ mg/L}$ . Zaključeno je da elektrostatička interakcija slabog jonskog tipa može biti osnovni mehanizam za adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}$  jona u ispitana četiri biosorbenta na bazi lignina [25]. Druga studija adsorpcije kraft lignina ukazala je na najveći adsorpcioni kapacitet dostignut upravo pri uklanjanju  $\text{Cd}^{2+}$  jona, u odnosu na jone drugih teških metala  $\text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$  [118]. Adsorpcioni kapacitet lignina poreklom iz breze i drveta vrbe iznosio je od  $6,7\text{--}7,5 \text{ mg g}^{-1}$  [119], sve do maksimalno dostignutih kapaciteta kraft lignina od  $175,4 \text{ mg g}^{-1}$  [120] na povišenoj temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kinetički model pseudo drugog reda ustanovljen je pri tom procesu. Ispitivane su i mogućnosti uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona funkcionalizovanim adsorbentima na bazi lignina. Na primer, hitin/kraft lignin adsorpcioni materijal sintetisan povezivanjem preko  $\text{--OH}$  veza između hitina i kraft lignina postigao je 98,4 % uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora početne koncentracije  $25 \text{ mg/L}$  kadmijuma [48] (Tabela 7). Kod adsorpcije jona teških metala LMS mikrosferama, upravo je najviši kapacitet postignut sa jonom kadmijuma ( $\text{Cd}^{2+} > \text{Cr(VI)} > \text{As(V)} > \text{Ni}^{2+}$ ) gde je dostignut adsorpcioni kapacitet od  $74,84 \text{ mg g}^{-1}$  sa **A-LMS\_5** adsorbentom.

Uspešnost uklanjanja  $\text{Cr(VI)}$  jona varira u literaturi. Upotrebom rezidualne biomase funkcionalizovane nanočesticama aluminijum-oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), uklonjeno je samo 4%  $\text{Cr(VI)}$  jona u odnosu na 92,02 %  $\text{Cd}^{2+}$  jona i 87,06 %  $\text{Ni}^{2+}$  jona [8]. Međutim, u studiji uklanjanja teških metala kraft ligninom, upravo je najviši adsorpcioni kapacitet postignut sa  $\text{Cr(VI)} \gg \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$  [118]. U okviru ispitivanja adsorpcije sa hitosan-lignin kompozitom, dostignut je kapacitet od  $17,8 \text{ mg g}^{-1}$  [50] uz početnu koncentraciju od  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Maksimalni adsorpcioni kapaciteti za uklanjanje  $\text{Cr(VI)}$  jona postignuti su upotrebom kompozita magnetit-lignin i to do  $100,9 \text{ mg g}^{-1}$  [44] pri veoma visokoj početnoj koncentraciji jona ovog teškog metala od  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , a uz relativno niže PSO konstante brzine adsorpcije od  $k_2 = 0,32 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Kinetika procesa u slučaju adsorpcije sa hitosan-lignin kompozitom i magnetit-lignin kompozitom bila je opisana kinetičkim modelom pseudo-drugog reda [44,50] (Tabela 7). Adsorpcija  $\text{Cr(VI)}$  na **A-LMS** adsorbentima u

okviru ove doktorske disertacije takođe je pratila kinetički model pseudo-drugog reda, postignut je kapacitet od od 53,49 mg g<sup>-1</sup> ali sa znatno višim konstantama brzine (za **A-LMS\_5**, PSO k<sub>2</sub> = 1,73 × 10<sup>-2</sup> mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). Sa dodatnom funkcionalizacijom LMS adsorbenta amino-modifikovanim nanočesticama magnetita, adsorpcioni kapacitet je bio povećan na 62,92 mg g<sup>-1</sup>, uz konstantu brzine kinetičkog modela pseudo-drugog reda (za **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, PSO k<sub>2</sub> = 0,42 × 10<sup>-2</sup> mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> na sobnoj temperaturi).

Pregledom literature može se uočiti da je čist lignin takođe uspešan u uklanjanju As(V) oksianjonado 98,65 % [123]. Adsorpcija na biomasi poreklom od šećerne trske, sa početnom As(V) koncentracijom od 65 mg L<sup>-1</sup>, dostigla je 11,9 mg g<sup>-1</sup>, dok su znatno više vrednosti postignute sa lignin mikrosferama u ovoj disertaciji (tj. 51,53 mg g<sup>-1</sup> sa **A-LMS\_5** i 62,5 mg g<sup>-1</sup> sa **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>**, izračunati primenom Lengmirovog modela), što je potvrdilo da je dodatna funkcionalnost LMS mikrosfera primenom amino-modifikovanih nanočestica mangan(IV)-oksida poboljšala adsorpciona svojstva za uklanjanje As(V) oksianjona. Kinetika procesa adsorpcije je u oba slučaja opisana kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, gde je za **A-LMS\_5** pri C<sub>i</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, T = 273 K, brzina adsorpcije izražena preko PSO k<sub>2</sub> bila 0,75 × 10<sup>-2</sup> mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Kod **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** pri C<sub>i</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, T = 273 K, brzina adsorpcije izražena preko PSO k<sub>2</sub> je iznosila 1,08 × 10<sup>-2</sup> mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

U odnosu na druge bioadsorbente u literature, sintetisane **A-LMS** mikrosfere su posebno uspešne u uklanjanju DCF-a. U studiji adsorpcije DCF-a hitozanskim filmom [110] dostignut je maksimalni adsorpcioni kapacitet od 10 mg g<sup>-1</sup>, slično kao i kod adsorpcije DCF-a na hemijski modifikovanom hitozanu gde je adsorpcioni kapacitet iznosio 9,33 mg g<sup>-1</sup> [125]. Znatno veći kapaciteti dobijeni su upotrebom kompozitnih čestica hitozana modifikovanih kopolimerizacijom sa Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, u vrednostima do 164 mg g<sup>-1</sup> [4], dok je sa hitozanom umreženim polietilen iminom prijavljeno do 253,3 mg g<sup>-1</sup> na povišenim temperaturama [126]. Uklanjanje DCF-a iz vodenog rastvora testirano je pomoću ostataka obrade crvenog grožđa roda Izabel i dostignut je kapacitet od 76,98 mg g<sup>-1</sup>, pri čemu je lek potpuno adsorbovan tek nakon 72 h kontakta [127]. Proces je mnogo efikasniji u poređenju sa adsorpcijom na drugim tipovima biomase, poput pirinčane ljuske i mekinja (0,69 i 0,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, redom) [127]. Zeolit-imidazol kompozit funkcionalizovan sa cetiltrimetilamonijumbromidom dosegao je adsorpcioni kapacitet od 60,58 mg g<sup>-1</sup> [128], na povišenoj temperaturi (200 °C), dok je zeolit obložen magnetnim nanočesticama dostigao 95,56 mg g<sup>-1</sup> [129,130]. Radi poređenja, proučavano je uklanjanje DCF-a adsorpcijom na aktivnom uglju u koloni sa fiksnim slojem, gde se prijavljeni adsorpcioni kapaciteti kreću od 13,78 mg g<sup>-1</sup> [130] do 63,7 mg g<sup>-1</sup> [131] (Tabela 7). Sintetisani **LMS** adsorbent, u okviru ove doktorske disertacije, postigao je najviši adsorpcioni kapacitet pri uklanjanju DCF-a u odnosu na ispitivane jone i oksianjone teških metala (DCF >> Cd<sup>2+</sup> > Cr(VI) > As(V) > Ni<sup>2+</sup>), i to 151,13 mg g<sup>-1</sup> na sobnoj temperaturi na **A-LMS\_5** adsorbentu.

U literaturi do sada nije primenjena metoda suspenzione kopolimerizacije kraft lignina sa razgranatim poli(etilen iminom) pomoću epihlor-hidrina, kao ni dodatna modifikacija ovog tipa adsorbenta sa oksidima gvožđa i mangan(IV)-oksida, niti je vršeno uklanjanje jona Ni<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup>, oksianjona Cr(VI) i As(V), i DCF-a sa dobijenim adsorbentima. Poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta uklanjanja jona teških metala/oksidaniona i DCF-a adsorbentima na bazi lignina navedenih u literaturi, sa onim dobijenim za **A-LMS**, ukazuju na odlične adsorpcione performanse sintetisanih **A-LMS** mikrosfera.

## 5. ZAKLJUČAK

Predmet doktorske disertacije odnosi se na optimizaciju postupka sinteze poroznih adsorpcionih materijala iz prirodnog polimera, kraft lignina, postupkom suspenzione kopolimerizacije uz amino-modifikaciju, zatim daljom modifikacijom dobijenog materijala nanočesticama oksida gvožđa (magnetit) i mangan-dioksida, uz ispitivanje mogućnosti primene različitih modifikovanih lignin mikrosfera za efikasno uklanjanje jona teških metala, oksianjona i diklofenaka iz vodenih rastvora procesom adsorpcije.

U prvom delu disertacije prikazana je sinteza i preliminarna ispitivanja na osnovu kojih je potvrđena mogućnost primene LMS-a u procesima adsorpcije jona teških metala, oksianjona i diklofenaka, izvršena je modifikacija poli(etilen-imin)om i variran je maseni procenat natrijum-alginata u cilju optimizacije oblika i veličine dobijenih mikrosfera (1,0, 5,0 i 10,0 mas.%). Dobijeni su materijali (**A-LMS\_1**, **A-LMS\_5** i **A-LMS\_10**) odabrani za dalju modifikaciju i analizu. Određene su i protumačene adsorpcione izoterme, kinetički i termodinamički parametri procesa i izvršeno je modelovanje procesa adsorpcije u šaržnom sistemu i u koloni. U drugom delu rada izvršena je modifikacija LMS-a nanočesticama oksida gvožđa (magnetit) i mangan-dioksida radi unapređenja efikasnosti uklanjanja oksianjona teških metala iz vodenog rastvora i analizirane su karakteristike i primena dobijenih materijala **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>**.

Dobijeni bio-adsorbent u prvom delu istraživanja je optimizovan i iskorišćen za uklanjanje jona Ni<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup>, As(V) i Cd(VI) oksianjona i diklofenaka. Izvedeni su sledeći zaključci:

- nakon sinteze i analize adsorpcionih kapaciteta **A-LMS\_1**, **A-LMS\_5** i **A-LMS\_10** materijala, **A-LMS\_5** adsorbent je dostigao najviši adsorpcioni kapacitet, izračunat prema Lengmirovom modelu, za uklanjanje Cd<sup>2+</sup>, Cr(VI), As(V) i Ni<sup>2+</sup> od 74,84, 53,49, 51,53 i 49,40 mg g<sup>-1</sup>, redom,
- posebno visok adsorpcioni kapacitet **A-LMS\_5** adsorbenta, izračunat prema Lengmirovom modelu, uočen je kod uklanjanja diklofenaka iz vode, od 151,13 mg g<sup>-1</sup>,
- optimizacija adsorpcionih eksperimenata vršena je primenom matematičkih modela kod kojih su masa adsorbenta, temperatura, pH vrednost i vreme zadržavanja definisani kao ključni parametri za odigravanje procesa,
- termodinamički parametri ukazuju da je proces adsorpcije spontan i endoterman,
- kinetika adsorpcije za sve ispitivane jone odgovara jednačini pseudo-drugog reda (PSO) i Veber-Morisovom modelu,
- utvrđene su visoke konstante brzine adsorpcije, znatno veće od literaturnih podataka. Izračunate konstante brzine pseudo-drugog reda ( $k_2$ , g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) iznosile su  $1,48 \times 10^{-2}$  za Cd<sup>2+</sup>,  $0,97 \times 10^{-2}$  za Ni<sup>2+</sup>,  $1,73 \times 10^{-2}$  za CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> i  $0,75 \times 10^{-2}$  za H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,
- analiza mehanizma adsorpcije ukazuje da postoji doprinos različitih procesa: jonske izmene, elektrostatičkih interakcija, geliranja, kao i da unutarčestična difuzija određuje ukupnu brzinu adsorpcije,
- poređenje eksperimentalnih podataka dobijenih u koloni sa različitim empirijskim modelima (Bohart – Adamsov, Jun – Nelsonov, Tomasov model, metod površinske difuzije itd.) ukazali su na uticaj protoka i koncentracije ulaznih zagađivača na probojno ponašanje,
- desorpcionim eksperimentima utvrđeno je malo ispiranje materijala što pruža mogućnost za dalju, ponovnu upotrebu ovog adsorpcionog materijala.

Drugi deo istraživanja odnosi se na prikaz sinteze novih materijala daljom funkcionalizacijom sintetisanih amino-modifikovanih LMS-a sa gvožđe(II,III)-oksidom i mangan(II)-oksidom i novodobijeni adsorbenti **A-LMS\_Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** i **A-LMS\_MnO<sub>2</sub>** su primenjeni za uklanjanje jona As(V) i Cd(VI). Izvedeni su sledeći zaključci:

- maksimalni adsorpcioni kapaciteti **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** i **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** za uklanjanje As(V) i Cr(VI) oksianjona izračunati primenom Lengmirovog modela, iznosili su 62,5 i 47,8 mg g<sup>-1</sup> za As(V), 62,9 i 73,9 mg g<sup>-1</sup> za Cr(VI), redom,
- termodinamički parametri za **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** i **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** ukazali su da se procesi adsorpcije odvijaju spontano i da su reakcije endotermne,
- kinetički podaci prate kinetički model pseudo-drugog reda, PSO, a modeli Veber-Morisa i Bojda pokazali su da unutarčestična difuzija određuje ukupnu brzinu adsorpcije,
- primenjena je metoda koprecipitacije za dobijanje nanočestica magnetita koje su amino-modifikovane oleinskom kiselinom (**NP-OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**),
- izvršena je sinteza nanočestica mangan dioksida, takođe amino-modifikovanih oleinskom kiselinom (**NP-OA-MnO<sub>2</sub>**),
- uočeno je poboljšanje adsorpcionih svojstava **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** i **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** za uklanjanje anjona teških metala iz otpadne vode: kapacitet za adsorpciju As(V) povećan je sa 51,53 na 62,5 mg g<sup>-1</sup> uz upotrebu **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** adsorbenta, dok je kapacitet za adsorpciju Cr(VI) povećan sa 53,49 na 73,9 mg g<sup>-1</sup> korišćenjem **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** u procesu adsorpcije,
- eksperimenti desorpcije iskorišćenog adsorbenta **A-LMS<sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>** i **A-LMS<sub>MnO<sub>2</sub></sub>** ukazali su na zanemarljivo otpuštanje metala, što omogućava njegovu ponovnu upotrebu u procesu adsorpcije.

U ovoj disertaciji kao rezultat svih eksperimenata i analiziranih rezultata, koji su ujedno i potvrda postavljenih hipoteza ovog naučnoistraživačkog rada, postignuti su sledeći rezultati:

- razvijena je metoda sinteze i modifikacije novih poroznih bio-adsorpcionih materijala na bazi lignina sa unapređenim adsorpcionim svojstvima za efikasno uklanjanje jona nikla i kadmijuma, oksianjona hroma i arsena, kao i diklofenaka iz vode;
- hemijskom modifikacijom dobijenog bio-adsorbenta nanočesticama oksida gvožđa (magnetit) i mangan-dioksida, poboljšana su svojstva ovog materijala kao adsorbenta;
- karakterisani su sintetisani adsorbenti, amino-modifikovane LMS mikrosfere sa ili bez dopunske modifikacije, pre i posle adsorpcije;
- definisani su i objašnjeni uticaji parametara procesa (masa adsorbenta, temperatura, vreme kontakta, pH vrednost) na kapacitet adsorpcije, uz predviđanje (modelovanje) rezultata;
- izvršena je optimizacija sinteze adsorbenata i adsorpcionih procesa;
- određene su i protumačene adsorpcione izoterme, kinetički i termodinamički parametri procesa;
- dat je doprinos ispitivanjima mehanizama adsorpcije;
- izvršeno je modelovanje procesa adsorpcije u šaržnom sistemu i u koloni;
- ispitivanja u koloni i modelovanje procesa su pokazali visok stepen slaganja rezultata i potvrdili mogućnost upotrebe LMS adsorbenta u industrijskim uslovima;
- izvršena je sinteza adsorbenta uz iskorišćenje prirodnog polimera iz otpadnih sirovina uz ponovnu upotrebu iskorišćenog adsorbenta;
- uspešno je primenjen dobijeni bio-adsorpcioni materijal iz otpadnih sirovina za prečišćavanje otpadnih voda sa jonima teških metala i diklofenakom, što direktno doprinosi zaštiti životne sredine i očuvanju prirodnih resursa.

Na osnovu svega navedenog, porozni modifikovani adsorbent na bazi lignina u formi mikrosfera, **LMS**, može se koristiti za uklanjanje jona teških metala, oksianjona i diklofenaka iz vode. Visok adsorpcioni kapacitet **LMS** materijala postignut je u šaržnim ispitivanjima, i to: DCF (151,13) >> Cd<sup>2+</sup> (74,84) > Cr(VI) (54,20) > As(V) (53,12) > Ni<sup>2+</sup> (49,42 mg g<sup>-1</sup>) za **A-LMS<sub>5</sub>**. Definisani su optimalni uslovi adsorpcionih eksperimenata i izvršeno je modelovanje rezultata adsorpcije u šaržnom sistemu i u koloni. Model površinske difuzije kroz pore, korišćen za evaluaciju celokupnog procesa pri realnim uslovima je takođe utvrdio primenljivost i značajan adsorpcioni kapacitet **LMS** materijala, sa izračunatim visokim kapacitetima u tački proboja, i to:

$\text{Cd}^{2+}$  (58,1) >  $\text{Cr(VI)}$  (54,1) >  $\text{As(V)}$  (50,9)  $\gg$   $\text{Ni}^{2+}$  (42,9 mg g<sup>-1</sup>). Nakon procesa adsorpcije iskorišćeni bio-adsorbent može se ponovno upotrebiti u tri nova ciklusa adsorpcije. Predstavljena metodologija otvara nove smernice u oblasti inženjerstva zaštite životne sredine, posebno u revalorizaciji industrijskih otpadnih voda i prečišćavanju otpadne vode.

## 6. LITERATURA

- [1] Y. Ge, L. Qin, Z. Li, Lignin microspheres: An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for lead ion removal, *Mater. Des.* 95 (2016) 141–147. doi:10.1016/j.matdes.2016.01.102.
- [2] A.E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148 (2018) 702–712. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.11.034.
- [3] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E.A.T.M. van de Zee, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
- [4] S. Zhang, Y. Dong, Z. Yang, W. Yang, J. Wu, C. Dong, Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 325–334. doi:10.1016/j.cej.2016.06.087.
- [5] L. Ramrakhiani, A. Halder, A. Majumder, A.K. Mandal, S. Majumdar, S. Ghosh, Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 1048–1064. doi:10.1016/j.cej.2016.09.145.
- [6] B. Podkościelna, M. Goliszek, O. Sevastyanova, New approach in the application of lignin for the synthesis of hybrid materials, *Pure Appl. Chem.* 89 (2017) 161–171. doi:10.1515/pac-2016-1009.
- [7] Y. Zhang, S. Ni, X. Wang, W. Zhang, L. Lagerquist, M. Qin, S. Willför, C. Xu, P. Fatehi, Ultrafast adsorption of heavy metal ions onto functionalized lignin-based hybrid magnetic nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 372 (2019) 82–91. doi:10.1016/j.cej.2019.04.111.
- [8] A. Herrera-Barros, C. Tejada-Tovar, T. Villabona-Ortiz, A.D. Gonzalez-Delgado, J. Benitez-Monroy, A Comparative Study of Cadmium, Nickel and Chromium Adsorption using Residual Biomass from *Elaeisguineensis* Modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, *Indian J. Sci. Technol.* 11 (2018) 1–7. doi:10.17485/ijst/2018/v11i21/124074.
- [9] S.F. Soares, T. Fernandes, M. Sacramento, T. Trindade, A.L. Daniel-da-Silva, Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water, *Carbohydr. Polym.* 203 (2019) 35–44. doi:10.1016/j.carbpol.2018.09.030.
- [10] X.X. Liang, A.M. Omer, Z. hong Hu, Y. guang Wang, D. Yu, X. kun Ouyang, Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan, *Chemosphere.* 217 (2019) 270–278. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.023.
- [11] Y. Ge, Z. Li, Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018). doi:10.1021/acssuschemeng.8b01345.
- [12] B. Podkościelna, M. Sobiesiak, Y. Zhao, B. Gawdzik, O. Sevastyanova, Preparation of lignin-containing porous microspheres through the copolymerization of lignin acrylate derivatives with styrene and divinylbenzene, *Holzforschung.* 69 (2015) 769–776.

doi:10.1515/hf-2014-0265.

- [13] G. Gellerstedt, Softwood kraft lignin: Raw material for the future, *Ind. Crops Prod.* 77 (2015) 845–854. doi:10.1016/j.indcrop.2015.09.040.
- [14] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado, Lignin as renewable raw material, *ChemSusChem.* 3 (2010) 1227–1235. doi:10.1002/cssc.201000157.
- [15] A. Duval, M. Lawoko, A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials, *React. Funct. Polym.* 85 (2014) 78–96. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017.
- [16] G. Huang, D. Wang, S. Ma, J. Chen, L. Jiang, P. Wang, A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II), *J. Colloid Interface Sci.* 445 (2015) 294–302. doi:10.1016/j.jcis.2014.12.099.
- [17] A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A.K. Naskar, J.N. Saddler, T.J. Tschaplinski, G.A. Tuskan, C.E. Wyman, Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery, *Science* (80-. ). 344 (2014). doi:10.1126/science.1246843.
- [18] S. Gillet, M. Aguedo, L. Petitjean, A.R.C. Morais, A.M. Da Costa Lopes, R.M. Łukasik, P.T. Anastas, Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry, *Green Chem.* 19 (2017) 4200–4233. doi:10.1039/c7gc01479a.
- [19] A. Aichour, H. Zaghouane-Boudiaf, F.B. Mohamed Zuki, M. Kheireddine Aroua, C.V. Ibbora, Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103409. doi:10.1016/j.jece.2019.103409.
- [20] K. Pantić, Z.J. Bajić, Z.S. Veličković, J.Z. Nešić, M.B. Đolić, N.Z. Tomić, A.D. Marinković, Arsenic removal by copper-impregnated natural mineral tufa part II: a kinetics and column adsorption study, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 24143–24161. doi:10.1007/s11356-019-05547-7.
- [21] X. Guo, S. Zhang, X. quan Shan, Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 134–142. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.065.
- [22] I. Bykov, Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy, Master Thesis, Luleå Univ. Technol. (2008).
- [23] M. Culebras, H. Geaney, A. Beaucamp, P. Upadhyaya, E. Dalton, K.M. Ryan, M.N. Collins, Bio-derived Carbon Nanofibres from Lignin as High-Performance Li-Ion Anode Materials, *ChemSusChem.* 12 (2019) 4516–4521. doi:10.1002/cssc.201901562.
- [24] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1266–1290. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
- [25] H. Harmita, K.G. Karthikeyan, X.J. Pan, Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6183–6191. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.093.
- [26] E. Adler, Lignin chemistry – past, present and future, *Wood Sci. Technol.* 11 (1977) 169–218.



- [27] F. Lu, Lignin: Structural analysis, applications in biomaterials and ecological significance, 2014.
- [28] M.N. Collins, M. Nechifor, F. Tanasă, M. Zănoagă, A. McLoughlin, M.A. Stróżyk, M. Culebras, C.A. Teacă, Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications – A review, *Int. J. Biol. Macromol.* 131 (2019) 828–849. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.03.069.
- [29] G. Panzarasa, A. Osypova, J. Ribera, F.W.M.R. Schwarze, F. Quasso, G. Consolati, Hybrid Adsorbent Materials Obtained by the Combination of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) with Lignin and Lignosulfonate, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 4293–4302. doi:10.1007/s10924-018-1299-z.
- [30] A. Grossman, V. Wilfred, Lignin-based polymers and nanomaterials, *Curr. Opin. Biotechnol.* 56 (2019). doi:10.1016/j.copbio.2018.10.009.
- [31] L. Manjarrez Nevárez, L. Ballinas Casarrubias, O.S. Canto, A. Celzard, V. Fierro, R. Ibarra Gómez, G. González Sánchez, Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 732–741. doi:10.1016/j.carbpol.2011.05.014.
- [32] D. Schorr, P.N. Diouf, T. Stevanovic, Evaluation of industrial lignins for biocomposites production, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 65–73. doi:10.1016/j.indcrop.2013.10.014.
- [33] N.E. El Mansouri, J. Salvadó, Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins, *Ind. Crops Prod.* 26 (2007) 116–124. doi:10.1016/j.indcrop.2007.02.006.
- [34] K. Taleb, J. Markovski, Z. Veličković, J. Rusmirović, M. Rančić, V. Pavlovic, A. Marinković, Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: Effect of functionalization and media size, *Arab. J. Chem.* Article in (2016). doi:10.1016/j.arabjc.2016.08.006.
- [35] D. Dax, M.S. Chávez, C. Xu, S. Willför, R.T. Mendonça, J. Sánchez, Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions, *Carbohydr. Polym.* 111 (2014) 797–805. doi:10.1016/j.carbpol.2014.05.045.
- [36] C. Wang, H. Wang, G. Gu, Ultrasound-assisted xanthation of cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for Pb(II) sorption, *Carbohydr. Polym.* 182 (2018) 21–28. doi:10.1016/j.carbpol.2017.11.004.
- [37] Y. Wang, X. Cao, S. Sun, R. Zhang, Q. Shi, L. Zheng, R. Sun, Carbon microspheres prepared from the hemicelluloses-rich pre-hydrolysis liquor for contaminant removal, *Carbohydr. Polym.* 213 (2019) 296–303. doi:10.1016/j.carbpol.2019.02.029.
- [38] Z. Li, Y. Ge, Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water : A Review Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water : A Review, (2018). doi:10.1021/acssuschemeng.8b01345.
- [39] S. Meseldzija, J. Petrovic, A. Onjia, T. Volkov-Husovic, A. Nestic, N. Vukelic, Utilization of agro-industrial waste for removal of copper ions from aqueous solutions and mining-wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.* 75 (2019) 246–252. doi:10.1016/j.jiec.2019.03.031.

- [40] S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* (2003) 219–243. doi:10.2989/10220110509485863.
- [41] M. Šciban, M. Brdar, Kraft lignin as an adsorbent to remove heavy metal ions from water, 2014.
- [42] K.A. Taleb, J.D. Rusmirović, M.P. Rančić, J.B. Nikolić, S. Drmanić, Z.S. Veličković, A.D. Marinković, Efficient pollutants removal by amino-modified nanocellulose impregnated with iron oxide, *J. Serbian Chem. Soc.* 81 (2016) 1199–1213. doi:10.2298/JSC160529063T.
- [43] Y. Li, M. Wu, B. Wang, Y. Wu, M. Ma, X. Zhang, Synthesis of Magnetic Lignin-Based Hollow Microspheres: A Highly Adsorptive and Reusable Adsorbent Derived from Renewable Resources, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 5523–5532. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01244.
- [44] Z. Song, W. Li, W. Liu, Y. Yang, N. Wang, H. Wang, H. Gao, Novel magnetic lignin composite sorbent for chromium adsorption, *RSC Adv.* 5 (2015) 13028–13035. doi:10.1039/C4RA15546G.
- [45] Y. Kong, L. Wang, Y. Ge, H. Su, Z. Li, Lignin xanthate resin–bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water, *J. Hazard. Mater.* (2019). doi:10.1016/j.jhazmat.2019.01.026.
- [46] Z. Li, J. Chen, Y. Ge, Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 809–817. doi:10.1016/j.cej.2016.09.126.
- [47] D. Xiao, W. Ding, J. Zhang, Y. Ge, Z. Wu, Z. Li, Fabrication of a versatile lignin-based nano-trap for heavy metal ion capture and bacterial inhibition, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 310–320. doi:10.1016/j.cej.2018.10.037.
- [48] M. Wysokowski, Ł. Klapiszewski, D. Moszyński, P. Bartczak, T. Szatkowski, I. Majchrzak, K. Siwińska-Stefańska, V. V. Bazhenov, T. Jesionowski, Modification of chitin with kraft lignin and development of new biosorbents for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions, *Mar. Drugs.* 12 (2014) 2245–2268. doi:10.3390/md12042245.
- [49] P. et al. Bartczak, Treatment of model solutions and wastewater containing selected hazardous metal ions using a chitin/lignin hybrid material, *J. Environ. Manage.* (2017) 300–310. doi:10.1016/j.jenvman.2017.05.045.
- [50] V. Nair, A. Panigrahy, R. Vinu, Development of novel chitosan-lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 491–502. doi:10.1016/j.cej.2014.05.045.
- [51] F.L. Mi, S.J. Wu, F.M. Lin, Adsorption of copper(II) ions by a chitosan-oxalate complex biosorbent, *Int. J. Biol. Macromol.* 72 (2015) 136–144. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.08.006.
- [52] E. Larrañeta, M. Imízcoz, J.X. Toh, N.J. Irwin, A. Ripolin, A. Perminova, J. Domínguez-Robles, A. Rodríguez, R.F. Donnelly, Synthesis and Characterization of Lignin Hydrogels for Potential Applications as Drug Eluting Antimicrobial Coatings for Medical Materials, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 9037–9046. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01371.
- [53] J. Li, H. Li, Z. Yuan, J. Fang, L. Chang, H. Zhang, C. Li, Role of sulfonation in lignin-based

- material for adsorption removal of cationic dyes, *Int. J. Biol. Macromol.* 135 (2019) 1171–1181. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.06.024.
- [54] M. Ahmad, B. Zhang, J. Wang, J. Xu, K. Manzoor, S. Ahmad, S. Ikram, New method for hydrogel synthesis from diphenylcarbazine chitosan for selective copper removal, *Int. J. Biol. Macromol.* 136 (2019) 189–198. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.06.084.
- [55] F.B. Liang, Y.L. Song, C.P. Huang, Y.X. Li, B.H. Chen, Synthesis of novel lignin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1267–1274. doi:10.1021/ie301863e.
- [56] A. Popovic, J. Rusmirovic, S. Levic, A. Bozic, T. Kovacevic, Amino-functionalized lignin microspheres: Synthesis and characterization of high-performance adsorbent for effective nickel(II) ion removal, in: *31st Int. Congr. Process Ind.*, 2018: pp. 235–239.
- [57] B. Yu, Z. Chang, Y. Zhang, C. Wang, Preparation and formation mechanism of size-controlled lignin based microsphere by reverse phase polymerization, *Mater. Chem. Phys.* 203 (2018) 97–105. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.08.039.
- [58] J. Sameni, S. Krigstin, S.A. Jaffer, M. Sain, Preparation and characterization of biobased microspheres from lignin sources, *Ind. Crops Prod.* 117 (2018) 58–65. doi:10.1016/j.indcrop.2018.02.078.
- [59] S. Thakur, P.P. Govender, M.A. Mamo, S. Tamulevicius, Y.K. Mishra, V.K. Thakur, Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives, *Vacuum.* 146 (2017). doi:10.1016/j.vacuum.2017.08.011.
- [60] W. Zhan, L. Gao, X. Fu, S. Hussain, G. Sui, X. Yang, Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high performance heavy metal ions removal, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 1122–1133. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.248.
- [61] M. Kumari, C.U. Pittman, D. Mohan, Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanospheres, *J. Colloid Interface Sci.* 442 (2015) 120–132. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.012.
- [62] J.D. Rusmirović, N. Obradović, J. Perendija, A. Umićević, A. Kapidžić, B. Vlahović, V. Pavlović, A.D. Marinković, V.B. Pavlović, Controllable synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-wollastonite adsorbents for efficient heavy metal ions/oxyanions removal, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019). doi:10.1007/s11356-019-04625-0.
- [63] A. Popovic, J. Rusmirovic et al, Novel amino-functionalized lignin microspheres: High performance biosorbent with enhanced capacity for heavy metal ion removal, *Int. J. Biol. Macromol.* (2019). doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.152.
- [64] Q. Chen, J. Zheng, L. Zheng, Z. Dang, L. Zhang, Classical theory and electron-scale view of exceptional Cd(II) adsorption onto mesoporous cellulose biochar via experimental analysis coupled with DFT calculations, *Chem. Eng. J.* 350 (2018) 1000–1009. doi:10.1016/j.cej.2018.06.054.
- [65] T. Malutan, R. Nicu, V.I. Popa, Lignin modification by epoxidation, *BioResources.* 3 (2008) 1371–1376. doi:10.15376/biores.3.4.1371-13767.

- [66] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 91–98. doi:10.1016/j.msec.2012.08.011.
- [67] O. Sevastyanova, B. Podkościelna, B. Gawdzik, M. Sobiesiak, A. Bartnicki, O.I. Poddubnaya, M.E. Lindström, A.M. Puziy, Sorbents from kraft lignin: impact of the chemical modification on the thermal stability and porous structure, *EWLP-2014 13th Eur. Work. Lignocellul. Pulp.* (2014) 2–6. <http://www.ewlp2014.org/>.
- [68] U. Schwertmann, V.M. Cornel, *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterisation* (2nd Edition), 2000.
- [69] K.A. Taleb, J.D. Rusmirović, M.P. Rančić, J.B. Nikolić, S.Ž. Drmanić, Z.S. Veličković, A.D. Marinković, Efficient pollutants removal by amino-modified nanocellulose impregnated with iron oxide, *J. Serbian Chem. Soc.* 81 (2016). doi:10.2298/JSC160529063T.
- [70] K. Taleb, J. Markovski, M. Milosavljević, M. Marinović-Cincović, J. Rusmirović, M. Ristić, A. Marinković, Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 66–78. doi:10.1016/j.cej.2015.04.147.
- [71] Z. Veličković, G.D. Vuković, A.D. Marinković, M.S. Moldovan, A.A. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, M.D. Ristić, Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 174–181. doi:10.1016/j.cej.2011.11.052.
- [72] J.D. Rusmirovic, N. Obradovic, J. Perendija, A. Umicevic, A. Kapidžic, B. Vlahovic, V. Pavlovic, A.D. Marinkovic, V.B. Pavlovic, Controllable synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-wollastonite adsorbents for efficient heavy metal ions/oxyanions removal, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 12379–12398. doi:10.1007/s11356-019-04625-0.
- [73] E.B. Simsek, D. Duranoglu, U. Beker, Heavy Metal Adsorption by Magnetic Hybrid-Sorbent: An Experimental and Theoretical Approach, *Sep. Sci. Technol.* 47 (2012) 1334–1340. doi:10.1080/01496395.2012.672845.
- [74] M.A. Ahmed, S.M. Ali, S.I. El-Dek, A. Galal, Magnetite–hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water, *Mater. Sci. Eng. B.* 178 (2013) 744–751. doi:10.1016/j.mseb.2013.03.011.
- [75] H. Qiu, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Oxalate-promoted dissolution of hydrous ferric oxide immobilized within nanoporous polymers: Effect of ionic strength and visible light irradiation, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 167–173. doi:10.1016/j.cej.2013.07.092.
- [76] J. Ming Zhuang, E. Hobenshield, T. Walsh, Arsenate sorption by hydrous ferric oxide incorporated onto granular activated carbon with phenol formaldehyde resins coating, *Environ. Technol.* 29 (2008) 401–411. doi:10.1080/09593330801984399.
- [77] A.Z.M. Badruddoza, Z.B.Z. Shawon, W.J.D. Tay, K. Hidajat, M.S. Uddin, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydr. Polym.* 91 (2013) 322–332. doi:10.1016/j.carbpol.2012.08.030.
- [78] Ł. Klapiszewski, T.J. Szalaty, B. Kurc, M. Stanisław, A. Skrzypczak, T. Jesionowski,

Functional hybrid materials based on manganese dioxide and lignin activated by ionic liquids and their application in the production of lithium ion batteries, *Int. J. Mol. Sci.* 18 (2017). doi:10.3390/ijms18071509.

- [79] V.K. Gupta, A. Fakhri, S. Agarwal, N. Sadeghi, Synthesis of MnO<sub>2</sub>/cellulose fiber nanocomposites for rapid adsorption of insecticide compound and optimization by response surface methodology, *Int. J. Biol. Macromol.* 102 (2017) 840–846. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.04.075.
- [80] L. Wang, C. Shi, L. Pan, X. Zhang, J.J. Zou, Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review, *Nanoscale*. 12 (2020) 4790–4815. doi:10.1039/c9nr09274a.
- [81] W. Zou, R. Han, Z. Chen, J. Shi, L. Hongmin, Characterization and properties of manganese oxide coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) and lead(II) ions from solution, *J. Chem. Eng. Data*. 51 (2006) 534–541. doi:10.1021/je0504008.
- [82] Y. Wang, X. Zhang, X. He, W. Zhang, X. Zhang, C. Lu, In situ synthesis of MnO<sub>2</sub> coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue, *Carbohydr. Polym.* 110 (2014) 302–308. doi:10.1016/j.carbpol.2014.04.008.
- [83] S. Chatterjee, A. Ja, A. Subramanian, S. Subramanian, Synthesis and characterization of manganese dioxide using brassica oleracea (cabbage), *J. Ind. Pollut. Control*. 33 (2017) 1627–1632.
- [84] X. Zhang, T. Wang, C. Jiang, F. Zhang, W. Li, Y. Tang, Manganese Dioxide/Carbon Nanotubes Composite with Optimized Microstructure via Room Temperature Solution Approach for High Performance Lithium-Ion Battery Anodes, *Electrochim. Acta*. 187 (2016) 465–472. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.084.
- [85] B. Podkościelna, O. Gordobil, A. V. Riazanova, G. Dobeles, J. Labidi, M.E. Lindström, V.M. Gun'ko, O. Sevastyanova, Novel Porous Materials Obtained from Technical Lignin and Their Methacrylate Derivatives Copolymerized with Styrene and Divinylbenzene, *ChemistrySelect*. 2 (2017) 2257–2264. doi:10.1002/slct.201601827.
- [86] G.D. Vuković, A.D. Marinković, S.D. Škapin, M.T. Ristić, R. Aleksić, A. a. Perić-Grujić, P.S. Uskoković, Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 855–865. doi:10.1016/j.cej.2011.08.036.
- [87] Z. Chang, J. Dai, A. Xie, J. He, R. Zhang, S. Tian, Y. Yan, C. Li, W. Xu, R. Shao, From Lignin to Three-Dimensional Interconnected Hierarchically Porous Carbon with High Surface Area for Fast and Superhigh-Efficiency Adsorption of Sulfamethazine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 9367–9375. doi:10.1021/acs.iecr.7b02312.
- [88] S.K. Masthan, K.S.R. Rao, P.S.S. Prasad, P.K. Rao, Derivation of the expanded form of the BJH equation and its application to the pore structure analysis of mesoporous adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 9 (1992) 212–230. doi:10.1177/026361749200900401.
- [89] A.A. Qaiser, M.M. Hyland, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Polyaniline-Cellulose Ester Composite Membranes, *Mater. Sci. Forum*. 657 (2010) 35–45. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.657.35.
- [90] F. Xu, H. Chen, Y. Dai, S. Wu, X. Tang, Arsenic adsorption and removal by a new starch

- stabilized ferromanganese binary oxide in water, *J. Environ. Manage.* 245 (2019) 160–167. doi:10.1016/j.jenvman.2019.05.071.
- [91] M. Karanac, M. Đolić, Z. Veličković, A. Kapidžić, V. Ivanovski, M. Mitrić, A. Marinković, Efficient multistep arsenate removal onto magnetite modified fly ash, *J. Environ. Manage.* 224 (2018) 263–276. doi:10.1016/j.jenvman.2018.07.051.
- [92] Y. Lei, Y. Cui, Q. Huang, J. Dou, D. Gan, F. Deng, M. Liu, X. Li, X. Zhang, Y. Wei, Facile preparation of sulfonic groups functionalized Mxenes for efficient removal of methylene blue, *Ceram. Int.* 45 (2019) 17653–17661. doi:10.1016/j.ceramint.2019.05.331.
- [93] A. Goudarzi, L.-T. Lin, F.K. Ko, X-Ray Diffraction Analysis of Kraft Lignins and Lignin-Derived Carbon Nanofibers, *J. Nanotechnol. Eng. Med.* 5 (2014) 021006. doi:10.1115/1.4028300.
- [94] D.K. W. Brandon, *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd Editio, Wiley, New York, 2008.
- [95] S. Jovanovic, K. Jeremic, *Karakterisanje polimera*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2007.
- [96] F. Nekouei, S. Nekouei, I. Tyagi, V.K. Gupta, Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent, *J. Mol. Liq.* 201 (2015) 124–133. doi:10.1016/j.molliq.2014.09.027.
- [97] G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents, *Chem. Eng. Res. Des.* 97 (2015) 135–144. doi:10.1016/j.cherd.2014.08.020.
- [98] I. Ali, A.E. Burakov, A. V. Melezhhik, A. V. Babkin, I. V. Burakova, E.A. Neskromnaya, E. V. Galunin, A.G. Tkachev, D. V. Kuznetsov, Removal of Copper(II) and Zinc(II) Ions in Water on a Newly Synthesized Polyhydroquinone/Graphene Nanocomposite Material: Kinetics, Thermodynamics and Mechanism, *ChemistrySelect.* 4 (2019) 12708–12718. doi:10.1002/slct.201902657.
- [99] X. Liu, H. Zhu, C. Qin, J. Zhou, J.R. Zhao, S. Wang, Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by aminated epoxy-lignin, *BioResources.* 8 (2013). doi:10.15376/biores.8.2.2257-2269.
- [100] D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, S. Jeelani, Extraction and characterization of lignin from different biomass resources, *J. Mater. Res. Technol.* 4 (2015). doi:10.1016/j.jmrt.2014.10.009.
- [101] J. Gomes, B. Jyoti, C. Viki, *Waste Biorefinery: Potential and Perspectives*, Elsevier B.V, 2018. doi:https://doi.org/10.1016/C2016-0-02259-3.
- [102] J.P. Cerisuelo, R. Gavara, P. Hernández-Muñoz, Diffusion modeling in polymer-clay nanocomposites for food packaging applications through finite element analysis of TEM images, Elsevier, 2015. doi:10.1016/j.memsci.2015.02.031.
- [103] J.P. N D Kandpal, R Loshali, R. Joshi, Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles, *J. Sci. Ind. Res. (India).* 73 (2014) 87–90.

- [104] M.J.K. Ahmed, M. Ahmaruzzaman, A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions, *J. Water Process Eng.* 10 (2016) 39–47. doi:10.1016/j.jwpe.2016.01.014.
- [105] V.K. Gupta, A. Nayak, S. Agarwal, Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects, *Environ. Eng. Res.* 20 (2015) 1–18. doi:10.4491/eer.2015.018.
- [106] Gourabghatak et al., <http://www.listdose.co/>, 2015. (n.d.).
- [107] I. Ali, Microwave assisted economic synthesis of multi walled carbon nanotubes for arsenic species removal in water: Batch and column operations, *J. Mol. Liq.* 271 (2018) 677–685. doi:10.1016/j.molliq.2018.09.021.
- [108] A.B. Albadarin, A.H. Al-Muhtaseb, N.A. Al-laqtah, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N.M. Ahmad, Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: Mechanism, effect of other metal ions and salts, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 20–30. doi:10.1016/j.cej.2011.02.044.
- [109] J. Yan, X. Zhang, W. Lin, C. Yang, Y. Ren, Adsorption behaviour of diclofenac-containing wastewater on three kinds of sewage sludge, *Water Sci. Technol.* (2019) 1–10. doi:10.2166/wst.2019.315.
- [110] V. Rizzi, F. Romanazzi, J. Gubitosa, P. Fini, R. Romita, Chitosan Film as Eco-Friendly and Recyclable Bio- Adsorbent to Remove / Recover Diclofenac , Ketoprofen , and their Mixture from Wastewater, (2019) 1–22. doi:10.3390/biom9100571.
- [111] I. Ali, O.M.L. Alharbi, Z.A. Alothman, A. Alwarthan, Facile and eco-friendly synthesis of functionalized iron nanoparticles for cyanazine removal in water, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 171 (2018) 606–613. doi:10.1016/j.colsurfb.2018.07.071.
- [112] R. Nisticò, A.B. Prevot, G. Magnacca, L. Canone, S. García-Ballesteros, A. Arques, Sustainable magnetic materials (From chitosan and municipal biowaste) for the removal of diclofenac from water, *Nanomaterials.* 9 (2019). doi:10.3390/nano9081091.
- [113] S.G. Dastidar, K. Ganguly, K. Chaudhuri, A.N. Chakrabarty, The anti-bacterial action of diclofenac shown by inhibition of DNA synthesis, *Int. J. Antimicrob. Agents.* 14 (2000) 249–251. doi:10.1016/S0924-8579(99)00159-4.
- [114] C. Pereira-Leite, S.K. Jamal, J.P. Almeida, A. Coutinho, M. Prieto, I.M. Cuccovia, C. Nunes, S. Reis, Neutral Diclofenac Causes Remarkable Changes in Phosphatidylcholine Bilayers: Relevance for Gastric Toxicity Mechanisms, *Mol. Pharmacol.* 97 (2020) 295–303. doi:10.1124/mol.119.118299.
- [115] M.T. Sekulić, Analiza podataka o stanju životne sredine, Kurs Erasmus+. (2020).
- [116] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.
- [117] M.C. Basso, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman, Cadmium Uptake by Lignocellulosic Materials: Effect of Lignin Content, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 1163–1175. doi:10.1081/ss-120028577.

- [118] M.B. Šćiban, M.T. Klačnjaja, M.G. Antov, Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin, *Ecol. Eng.* 37 (2011) 2092–2095. doi:10.1016/j.ecoleng.2011.08.006.
- [119] A. Demirbas, Adsorption of Co(II) and Hg(II) from water and wastewater onto modified lignin, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 29 (2007) 117–123. doi:10.1080/009083190948720.
- [120] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 489–504. doi:10.1016/j.jcis.2005.11.023.
- [121] K.D. Hristovski, J. Markovski, Engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes, *Sci. Total Environ.* 598 (2017) 258–271. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.108.
- [122] K.D. Hristovski, P.K. Westerhoff, J.C. Crittenden, L.W. Olson, Arsenate Removal by Nanostructured ZrO<sub>2</sub> Spheres, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3786–3790. doi:10.1021/es702952p.
- [123] Y.F. Xu, X. Wan, X.K. OuYang, Q. Di Yu, L.Y. Yang, W. La Li, Removal of Arsenic Ion from Aquatic Condiment Using Lignin, *Adv. Mater. Res.* 554–556 (2012) 2080–2084. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.554-556.2080.
- [124] J. He, J.P. Chen, A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 67–78. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.068.
- [125] K. Alexandre, A. Pereira, L. Reis, M. Pereira, Chemical Modification of Chitosan in the Absence of Solvent for Diclofenac Sodium Removal: pH and Kinetics Studies 2 . Experimental Part 3 . Results and Discussion, *Mater. Res.* 17 (2014) 141–145.
- [126] Y. Lu, Z. Wang, X. kun Ouyang, C. Ji, Y. Liu, F. Huang, L.Y. Yang, Fabrication of cross-linked chitosan beads grafted by polyethylenimine for efficient adsorption of diclofenac sodium from water, *Int. J. Biol. Macromol.* (2019). doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.10.044.
- [127] M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guégan, J.S. Crespo, A.N. Fernandes, M. Giovanela, Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chem. Eng. J.* 192 (2012) 114–121. doi:10.1016/j.cej.2012.03.062.
- [128] K.Y. Andrew Lin, H. Yang, W. Der Lee, Enhanced removal of diclofenac from water using a zeolitic imidazole framework functionalized with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), *RSC Adv.* 5 (2015) 81330–81340. doi:10.1039/c5ra08189k.
- [129] T.M. Salem Attia, X.L. Hu, D.Q. Yin, Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies, *Chemosphere.* 93 (2013) 2076–2085. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.046.
- [130] D. Cherik, M. Benali, K. Louhab, Occurrence, ecotoxicology, removal of diclofenac by adsorption on activated carbon and biodegradation and its effect on bacterial community: A review, *World Sci. News.* 16 (2015) 116–144. <http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmetal.element.psjd-c2b1b07d-eeeb-4752-80ab-67e57240d9db>.



- [131] J.L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. García, Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 967–974. doi:10.1016/j.cherd.2011.10.012.
- [132] D. Budimirović, Z.S. Veličković, V.R. Djokić, M. Milosavljević, J. Markovski, S. Lević, A.D. Marinković, Efficient As(V) removal by  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -FeOOH/  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes, *Chem. Eng. Res. Des.* 119 (2017) 75–86. doi:10.1016/j.cherd.2017.01.010.
- [133] H. Tajernia, T. Ebadi, B. Nasernejad, M. Ghafori, Arsenic removal from water by sugarcane bagasse: An application of response surface methodology (RSM), *Water. Air. Soil Pollut.* 225 (2014). doi:10.1007/s11270-014-2028-4.
- [134] J.F. Cárdenas-González, I. Acosta-Rodríguez, Y. Téran-Figueroa, A.S. Rodríguez-Pérez, Bioremoval of arsenic (V) from aqueous solutions by chemically modified fungal biomass, *3 Biotech.* 7 (2017). doi:10.1007/s13205-017-0868-5.
- [135] C. Huang, X. Shi, C. Wang, L. Guo, M. Dong, G. Hu, J. Lin, T. Ding, Z. Guo, Boosted selectivity and enhanced capacity of As(V) removal from polluted water by triethylenetetramine activated lignin-based adsorbents, *Int. J. Biol. Macromol.* 140 (2019) 1167–1174. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.08.230.
- [136] K. Maryam, E. Mohammad Hassan, et al., Preparation of magnetic chitosan / Fe-Zr nanoparticles for the removal of heavy metals from aqueous solution, *J. Adv. Environ. Heal. Res.* 3 (2015) 266–275.
- [137] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [138] R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, Kinetics and Equilibrium Isotherm Modeling: Graphene-Based Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals From Water, 2016. doi:10.1016/b978-0-12-804609-8.00005-4.
- [139] C.-H. Liu, Y.-H. Chuang, T.-Y. Chen, Y. Tian, H. Li, M.-K. Wang, W. Zhang, Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 7726–7734. doi:10.1021/acs.est.5b00381.
- [140] A. Popovic, J. Rusmirovic, S. Levic, A. Bozic, T. Kovacevic, Amino-Functionalized lignin microspheres: synthesis and characterisation of high-performance adsorbent for effective Nickel (II) removal, (2018) 235–239.
- [141] L. Sellaoui, G.L. Dotto, A. Ben Lamine, A. Erto, Interpretation of single and competitive adsorption of cadmium and zinc on activated carbon using monolayer and exclusive extended monolayer models, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 19902–19908. doi:10.1007/s11356-017-9562-8.
- [142] L. Sellaoui, F. Edi Soetaredjo, S. Ismadji, É.C. Lima, G.L. Dotto, A. Ben Lamine, A. Erto, New insights into single-compound and binary adsorption of copper and lead ions on treated sea mango shell: Experimental and theoretical studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 25927–25937. doi:10.1039/c7cp03770h.
- [143] Q. Huang, M. Liu, J. Zhao, J. Chen, G. Zeng, H. Huang, J. Tian, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei,

Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO<sub>2</sub> hybrid materials for Cu<sup>2+</sup> removal, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 535–544. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.233.

- [144] D. Janjaroen, P. Dilokdumkeng, P. Jhandrta, Effect of water hardness and pH on adsorption kinetic of arsenate on iron oxide, *Eng. J.* 22 (2018) 13–23. doi:10.4186/ej.2018.22.2.13.
- [145] D.D. Maksin, A.B. Nastasović, A.D. Milutinović-Nikolić, L.T. Suručić, Z.P. Sandić, R. V. Hercigonja, A.E. Onjia, Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers, *J. Hazard. Mater.* 209–210 (2012) 99–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.079.
- [146] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020) 122156. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [147] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chem. Eng. Res. Des.* 109 (2016) 495–504. doi:10.1016/j.cherd.2016.02.006.
- [148] G. Xu, Z. Shi, J. Deng, Adsorption of antimony on IOCS: kinetics and mechanisms, *Acta Sci. Circumstantiae.* 26 (2006) 607–612.
- [149] L. Dolatyari, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials, *J. Environ. Manage.* 169 (2016) 8–17. doi:10.1016/j.jenvman.2015.12.005.
- [150] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 366–373. doi:10.1016/j.cej.2009.01.014.
- [151] H. Dünwald, C. Wagner, Methodik der Messung von Diffusiongeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen (Measurement of Diffusion Rate in the Process of Dissolving Gases in Solid Phases), *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* B24 (1934) 53–58.
- [152] H. Li, J. He, K. Chen, Z. Shi, M. Li, P. Guo, L. Wu, Dynamic adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by lignite activated coke, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 16–20. doi:10.3390/MA13071785.
- [153] W.I. Weber, H. Sontheimer, J.C. Crittenden, S. Summers, *Activated Carbon for Water Treatment*, 2nd Ed., DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte Institut, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, 1988.
- [154] S. Nethaji, A. Sivasamy, A.B. Mandal, Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10 (2013) 231–242. doi:10.1007/s13762-012-0112-0.
- [155] L. Sellaoui, G.L. Dotto, J.O. Goncalves, L. Pinto, S. Knani, A. Ben Lamine, Equilibrium modeling of single and binary adsorption of Food Yellow 4 and Food Blue 2 on modified chitosan using a statistical physics theory: new microscopic interpretations, *J. Mol. Liq.* 222 (2016) 151–158. doi:10.1016/j.molliq.2016.07.005.
- [156] L. Sellaoui, M. Bouzid, L. Duclaux, L. Reinert, S. Knani, B.L. Lamine, Binary adsorption

isotherms of two ionic liquids and ibuprofen on an activated carbon cloth: simulation and interpretations using a statistical and COSMO-RS models, *RSC Adv.* 6 (2016) 67701–67714. doi:10.1039/C6RA03405E.

- [157] G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, R. Biesuz, Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 28–45. doi:10.1016/j.ccr.2011.08.022.
- [158] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523–544. doi:10.1021/ja01448a018.
- [159] H.C. Thomas, Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664–1666. doi:10.1021/ja01238a017.
- [160] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509–516. doi:10.1080/15298668491400197.
- [161] R.M. Clark, Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 573–580. doi:10.1021/es00160a008.
- [162] M. Ghasemi, A.R. Keshtkar, R. Dabbagh, S. Jaber Safdari, Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 141–149. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.02.011.
- [163] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.* 39 (2004) 599–613. doi:10.1016/S0032-9592(03)00132-8.
- [164] K.A. Mertz, F. Gobin, D.W. Hand, D.R. Hokanson, J.C. Crittenden, *Manual: Adsorption Design Software for Windows (Ad-DesignS)*, (1999).
- [165] G. Athanasaki, L. Sherrill, K.D. Hristovski, The pore surface diffusion model as a tool for rapid screening of novel nanomaterial-enhanced hybrid ion-exchange media, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 1 (2015) 448–456. doi:10.1039/C5EW00108K.
- [166] D. Yan, D.D. Gang, N. Zhang, L. Lin, Adsorptive Selenite Removal Using Iron-Coated GAC: Modeling Selenite Breakthrough with the Pore Surface Diffusion Model, *J. Environ. Eng.* 139 (2013) 213–219. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000633.
- [167] J.C. Crittenden, N.J. Hutzler, D.G. Geyer, J.L. Oravitz, G. Friedman, Transport of Organic Compounds With Saturated Groundwater Flow: Model Development and Parameter Sensitivity, *Water Resour. Res.* 22 (1986) 271–284. doi:10.1029/WR022i003p00271.
- [168] D.W. Hand, J.C. Crittenden, D.R. Hokanson, J.L. Bulloch, Predicting the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers, *Water Sci. Technol.* 35 (1997). doi:10.1016/S0273-1223(97)00136-4.
- [169] R.D. Perry, D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1997.
- [170] M. Iqbal, N. Iqbal, I.A. Bhatti, N. Ahmad, M. Zahid, Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste, *Ecol. Eng.* 88 (2016) 265–275. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.12.041.

- [171] G.E.P. Box, D.W. Behnken, Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables, *Technometrics*. 2 (1960) 455–475. doi:10.1080/00401706.1960.10489912.
- [172] H. Xiyili, S. Çetintaş, D. Bingöl, Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics, *Process Saf. Environ. Prot.* 109 (2017) 288–300. doi:10.1016/j.psep.2017.04.012.
- [173] K. Can, M. Ozmen, M. Ersoz, Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 71 (2009) 154–159. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.01.021.
- [174] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, S. R. Scott, Activated carbon for water treatment, in: *Act. Carbon Water Treat.*, Second, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe, 1988: pp. 66–67.
- [175] N. Mirković, M. Draganjac, D. Stamenković, Effect of recasting on the thickness of metal-ceramic interface of nickel- -chromium and cobalt-chromium alloys, *Vojnosanit. Pregl.* 65 (2008) 365–369.
- [176] H. Sontheimer, J. Crittenden, S. Summers, *Activated Carbon for Water Treatment*, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.
- [177] Y. Ge, X. Cui, C. Liao, Z. Li, Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu(II) in water: Batch and column studies, *Chem. Eng. J.* 311 (2017) 126–134. doi:10.1016/j.cej.2016.11.079.
- [178] I. Capek, Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide Initiated by Oil- and Water-soluble Initiators: Effect of Emulsifier Concentration, 36 (2004) 793–803. doi:10.1295/polymj.36.793.
- [179] A. Sood, Particle size distribution control in emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2003) 2884–2902.
- [180] R.J.A. Gosselink, *Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry*, 2011. doi:ISBN: 978-94-6173-100-5.
- [181] Y. Ge, Z. Li, D. Xiao, P. Xiong, N. Ye, Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for the removal of copper (II) from aqueous solutions, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1765–1771. doi:10.1016/j.jiec.2013.08.030.
- [182] J. Chen, W. Liu, Z. Song, H. Wang, Y. Xie, Photocatalytic Degradation of  $\beta$ -O-4 Lignin Model Compound by In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanoparticles Under Visible Light Irradiation, *Bioenergy Res.* 11 (2017) 166–173. doi:10.1007/s12155-017-9886-8.
- [183] S.V. Harb, B.M. Cerrutti, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, P. Hammer, Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin, *Surf. Coatings Technol.* 275 (2015) 9–16. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.05.002.
- [184] C. Te Hsieh, D.Y. Tzou, K.Y. Hsieh, K.M. Yin, Photoluminescence from amino functionalized graphene quantum dots prepared by electrochemical exfoliation method in the presence of ammonium ions, *RSC Adv.* 7 (2017) 18340–18346. doi:10.1039/c6ra28742e.
- [185] I. Brodin, *Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins*, 2009.

- [186] O. Takabasbi, K. Saito, A theoretical study of cadmium-ethylenediamine and -ammonia exciplexes. Comparison with experiments, 207 (1993) 379–383.
- [187] L. Niu, S. Deng, G. Yu, J. Huang, Efficient removal of Cu (II), Pb (II), Cr (VI) and As (V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 751–757. doi:10.1016/j.cej.2010.08.053.
- [188] L. Niu, S. Deng, G. Yu, J. Huang, Efficient removal of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) and As(V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 751–757. doi:10.1016/j.cej.2010.08.053.
- [189] F. Rouquerol, J. Rouquerol, Sing, Kenneth, Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and application, Academic Press, USA, 1999.
- [190] S.C. Kwon, D.I. Song, Y.W. Jeon, Adsorption of phenol and nitrophenol isomers onto montmorillonite modified with hexadecyltrimethyl ammonium cation, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1988) 1981.
- [191] O. Bizerea Spiridon, L. Pitulice, Response to “Using of ‘pseudo-second-order model’ in adsorption”, comment letter on “Phenol removal from wastewater by adsorption on zeolitic composite” [Bizerea Spiridon et al., *Environ Sci Pollut Res* (2013) 20:6367–6381], *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 7236–7237. doi:10.1007/s11356-014-2705-2.
- [192] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q.Q. Zhang, W. Zhang, Q.Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 10 (2009) 716–724. doi:10.1631/jzus.A0820524.
- [193] M.M. Haring, The Theory of Rate Processes (Glasstone, Samuel; Laidler, Keith J.; Eyring, Henry), *J. Chem. Educ.* 19 (1942) 249. doi:10.1021/ed019p249.1.
- [194] S. Rajput, C.U. Pittman, D. Mohan, Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb 2+) and chromium (Cr 6+) removal from water, *J. Colloid Interface Sci.* 468 (2016) 334–346. doi:10.1016/j.jcis.2015.12.008.
- [195] J.P. Gustafsson, Visual MINTEQ. 3.0, beta, (2011).
- [196] A. Drah, N.Z. Tomić, Z. Veličić, A.D. Marinković, Ž. Radovanović, Z. Veličković, R. Jančić-Heinemann, Highly ordered macroporous  $\gamma$  -alumina prepared by a modified sol-gel method with a PMMA microsphere template for enhanced Pb 2+ , Ni 2+ and Cd 2+ removal, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13817–13827. doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.102.
- [197] S. Mahadevan, G. Gnanaprakash, J. Philip, B.P.C. Rao, T. Jayakumar, X-ray diffraction-based characterization of magnetite nanoparticles in presence of goethite and correlation with magnetic properties, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 39 (2007) 20–25. doi:10.1016/j.physe.2006.12.041.
- [198] H. Zhang, J. Deng, Y. Wu, Biobased Magnetic Microspheres Containing Aldehyde Groups: Constructed by Vanillin-Derived Polymethacrylate/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Recycled in Adsorbing Amine, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 658–666. doi:10.1021/acssuschemeng.6b02018.
- [199] D. Kołodyńska, M. Gęca, I. V. Pylypchuk, Z. Hubicki, Development of New Effective Sorbents Based on Nanomagnetite, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016). doi:10.1186/s11671-016-1371-3.
- [200] M. Tanaka, Y. Takahashi, N. Yamaguchi, K.W. Kim, G. Zheng, M. Sakamitsu, The

difference of diffusion coefficients in water for arsenic compounds at various pH and its dominant factors implied by molecular simulations, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 105 (2013) 360–371. doi:10.1016/j.gca.2012.12.004.

- [201] N. Iadicicco, L. Paduano, V. Vitagliano, Diffusion coefficients for the system potassium chromate-water at 25°C, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 529–533. doi:10.1021/je9502861.
- [202] J.A. Scott, A.M. Karanjkar, Adsorption isotherms and diffusion coefficients for metals biosorbed by biofilm coated granular activated carbon, *Biotechnol. Lett.* 17 (1995) 1267–1270. doi:10.1007/BF00128399.

## Biografija

Ana L. Popović, diplomirani inženjer tehnologije, rođena je 17.11.1977. godine u Beogradu. Osnovne akademske studije upisala je školske 1996/1997. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Na istom fakultetu diplomirala je u oktobru 2002. godine na smeru Inženjerstvo zaštite životne sredine, odbranom diplomskog rada na temu „Primena membranskih procesa u pripremi vode za piće i prečišćavanju otpadnih voda”. A. Popović je 2003. godine završila jednogodišnji postdiplomski program na Alternativnoj akademskoj obrazovnoj mreži na smeru: Životna sredina – izazov za nauku, tehnologiju i društvo. Od novembra 2002. godine bila je zaposlena u Regionalnom centru za životnu sredinu za Centralnu i Istočnu Evropu, Kancelariji u Srbiji; od novembra 2007. godine do juna 2017. godine kao viši stručni saradnik u Regionalnom centru za životnu sredinu za Centralnu i Istočnu Evropu, kancelariji u Sentandreji, Madjarska, a tokom 2018. godine bila je član globalnog tima za održivi razvoj Ball korporacije. Doktorske akademske studije, studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine, Ana Popović je upisala školske 2013/2014. god. Radila je istraživanja vezana za sintezu i karakterizaciju novih materijala od reciklažnih sirovina na Tehnološko-metalurškom fakultetu. Stručni ispit u Inženjerskoj komori Srbije položila je 2007. godine. Član je Udruženja za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, Srpskog hemijskog društva, kao i Međunarodnog društva za stručna lica u oblasti održivog razvoja (ISSP). U periodu 2010/2013. godine Ana Popović je rukovodila projektom „Uspostavljanje centra za praćenje i upravljanje u životnoj sredini u Srbiji“ pri Agenciji za zaštitu životne sredine, pod pokroviteljstvom Ministarstva spoljnih poslova Norveške i bila član organizacionog odbora međunarodne naučno-stručne konferencije „Izveštavanje za održivi razvoj“. Od 2018. godine Ana je član organizacionog odbora međunarodne konferencije Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad koji organizuje Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo (UTVSI), Udruženje vodovoda i kanalizacije Srbije i Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.

Naučnoistraživački rad Ane L. Popović pripada naučnoj oblasti inženjerstva zaštite životne sredine. Učestvovala je u preko deset nacionalnih i međunarodnih naučno-istraživačkih i stručnih projekata, finansiranih bilateralno ili kroz FP6 i FP7 programe Evropske komisije (npr. U pravcu nulte emisije otpada iz industrijskih mreža (FP7), Evropski tematski Centar za održivu potrošnju i proizvodnju (ETC-SCP) Evropske agencije za životnu sredinu itd.). U okviru doktorske disertacije, kao i istraživanja na TMF-u, deset novih adsorpcionih materijala je razvijeno i okarakterisano kao podrška projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja [OI 172057 i III45019], [451-03-68/2020-14/200325 i 451-03-68/2020-14/200135] i COST Akcije CA17128. Prijava patenta je u pripremi.

### Verifikacija naučnog doprinosa u vezi sa doktorskom disertacijom

1. **Popović A.**, Rusmirović J., Veličković Z., Radovanović Z., Ristić M., Pavlović V., Marinković A., Novel amino-functionalized lignin microspheres: High performance biosorbent with enhanced capacity for heavy metal ion removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 156C, 2020, pp. 1160 – 1173 (**IF = 5,162**), ISSN: 1879-0003

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.152>

2. **Popović A.**, Rusmirović J., Veličković Z., Kovačević T., Jovanović A., Cvetić I., Marinković A., Kinetics and column adsorption study of diclofenac and heavy-metal ions removal by amino-functionalized lignin microspheres, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 93, 2021, pp. 302–314 (**IF = 5,278**), ISSN: 1226-086X

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.006>

3. **Popović A.**, Veličković Z., Radovanović Z., Milošević M., Marinković A., Khaled T., Rusmirović J., Lignin microspheres powered with nano-magnetite – novel adsorbent to support mobile wastewater treatment units, Zbornik radova, 9<sup>th</sup> International Scientific Conference on Defensive Technologies (OTEH 2020), Belgrade, 2020, pp. 395-400, ISBN 978-86-81123-83-6
4. **Popović A.**, Rusmirović J., Radovanović Z., Milošević M., Veličković Z., Marinković A., Inovativni postupak sinteze visoko efikasnog adsorpcionog materijala za uklanjanje kadmijum (II) jona, Zbornik radova, 32. Međunarodni kongres o procesnom inženjerstvu Procesing, Beograd, 2019, pp. 195–201, ISBN 978-86-81505-94-6
5. **Popović A.**, Rusmirović J., Lević S., Bozić A., Kovačević T., Amino-funkcionalizovane lignin mikrosfere: sinteza i karakterizacija visoko efikasnog adsorbenta za uklanjanje nikel(II) jona, Zbornik radova, 31. Međunarodni kongres o procesnom inženjerstvu Procesing, Beograd, 2018, pp. 235–239, ISBN 978-86-81505-81-6
6. **Popović A.**, Rusmirović J., Đolić M., Veličković Z., Marinković A., Pavicević V., Nova modifikovana sinteza bio-adsorbensa: poroznih mikrosfera amino-modifikovanog lignina, Zbornik radova sa Konferencije Otpadne vode, komunalni čvrsti i opasan otpad, Kragujevac, Srbija, 2019, pp. 114 – 118, ISBN 978-86-82931-86-7
7. Stanišić T., **Popović A.**, Rusmirović J., Đolić M., Ristić M., Perić-Grujić A., Marinković A., Lignin microspheres as a nature-based material for effective nickel(II) and cadmium(II) ions removal, European Geosciences Union (EGU) Konferencija, ERE – Energy, Resources and the Environment, Beč, Austrija, 2020
8. **Popović A.**, Rusmirović J., Koumba G., Stevanović T., Daničić D., Marinković A., Application of hybrid magnetic lignin microspheres for the removal of nickel(II) and cadmium(II) ions, MATERIAUX Conference, Strazburg, 2018
9. Laušević R., Ignjatović J., Susić S., Bartula M., **Popović A.**, Koszta I., Učešće zainteresovanih strana u upravljanju otpadnim vodama, Zbornik radova, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti i opasan otpad, Budva, Crna Gora, 2015, pp. 143-149, ISBN 978-86-82931-71-5
10. Laušević R., **Popović A.**, Pavićević V., Praćenje tokova otpada u Srbiji, Zbornik radova, Međunarodna konferencija: Otpadne vode, komunalni čvrsti i opasan otpad, Zlatibor, Srbija, 2014, pp. 115-121, ISBN 978-86-82931-61-4



## Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Ana Popovic

Broj indeksa DS-4011/2013

### Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod naslovom

Sinteza, karakterizacija i primena modifikovanih mikrosfera na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala, oksianjona i diklofenaka iz vode

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Ana Popović

Broj indeksa DS-4011/2013

Studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine

Naslov rada Sinteza, karakterizacija i primena modifikovanih mikrosfera na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala, oksianjona i diklofenaka iz vode

Mentori dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i dr Jelena Rusmirović, naučni suradnik Vojnotehničkog instituta

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Sinteza, karakterizacija i primena modifikovanih mikrosfera na bazi lignina za uklanjanje jona teških metala, oksianjona i diklofenaka iz otpadne vode

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CCBY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CCBY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno– bez prerada (CCBY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno– deliti pod istim uslovima (CCBY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CCBY-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CCBY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

## 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 из програма *iThenticate* којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синтеза, карактеризација и примена модификованих микросфера на бази лигнина за уклањање јона тешких метала, оксианјона и диклофенака из воде”, аутора Ане Поповић, констатујемо да утврђено подударање текста износи 21 %. Овај степен подударности последица је **цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, односно општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања**, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а 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.

30.10.2020. године

Ментори

.....

др Александар Маринковић, ванредни професор  
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....

др Јелена Русмировић, научни сарадник  
Војнотехнички институт