

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nataša Đ. Knežević

**ODRŽIVA TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE
LIGNOCELULOZNIH MEMBRANA ZA
UKLANJANJE ANJONSKIH I KATJONSKIH
ZAGAĐUJUĆIH MATERIJAH IZ VODE**

Doktorska disertacija

Beograd, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nataša Đ. Knežević

**SUSTAINABLE TECHNOLOGY FOR
PRODUCTION OF LIGNOCELLULOSIC
MEMBRANES FOR REMOVAL OF ANIONIC
AND CATIONIC POLLUTANTS FROM WATER**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2025.

MENTORI KANDIDATA:

dr Aleksandar Marinković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Milena Milošević, naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Institut od nacionalnog značaja
za Republiku Srbiju

ČLANOVI KOMISIJE ZA ODBRANU DOKTORSKE DISERTACIJE:

dr Aleksandra Perić Grujić, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Antonije Onjia, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Maja Đolić, docent,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Ljiljana Janković Mandić, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „VINČA” - Institut od nacionalnog značaja za
Republiku Srbiju

DATUM ODBRANE: _____

Eksperimenti koji su neophodni deo ove doktorske disertacije urađeni su na Katedrama za organsku hemiju i Biohemijско inženjerstvo i biotehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, kao i u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Instituta za nuklearne nauke „Vinča” - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu.

Finansijska sredstva neophodna za rad na ovoj doktorskoj disertaciji obezbedila je Vlada Republike Srbije, Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija dok je studentkinja bila korisnik studentske stipendije za doktorske studije, a zatim i zaposlena u Institutu za nuklearne nauke „VINČA”.

Zahvalnica

Ovaj dokument predstavlja završetak jedne duge i izazovne trke, maratona koji nije uvek bio lak, ali je na kraju doneo osećaj postignuća. Svaka etapa bila je izazov, a svaki korak ka cilju prilika da naučim nešto novo o sebi, o nauci, o upornosti i snazi zajedništva.

Zahvaljujem se svojim mentorima, koji su bili moji vodiči kroz ovaj put. Vaše nesebično deljenje znanja, saveti i usmeravanja bili su dragoceni za moj napredak. Svaka vaša reč i podrška bili su neprocenjivi.

Zahvaljujem svim kolegama i saradnicima, mojim saputnicima kroz brojne uspone i padove. Vaša podrška činila je svaki korak lakšim dok smo prelazili kilometre eksperimenata.

Najveće hvala mojoj porodici, roditeljima i bratu, mom najvažnijem timu podrške. Kao što maratonci imaju stanicu za okrepu, vi ste bili moja svakodnevna snaga, izvor energije i motivacije. Vaša ljubav, saveti, strpljenje i безусловna podrška davali su mi vetar u leđa.

Hvala Milošu, koji je bio moj najstrastveniji navijač na svakom koraku ove staze. Njegovo razumevanje i strpljenje pomogli su mi da izdržim i nastavim dalje svoju trku.

Zahvaljujem se svim prijateljima koji su bili uz mene!

Nažalost...Neki koji su sa mnom krenuli u ovu trku i bili moja podrška, nisu dočekali moj dolazak do cilja. Njihova vera u mene i podrška zauvek će biti deo ove pobede.

Ova trka je bila puna izazova – prepreka, uspona i povremenih padova – ali svaka od njih me je naučila nečem važnom. Na kraju, nije reč samo o cilju, već o celom putovanju. Zahvalna sam što sam imala tako divne ljude uz sebe, koji su verovali u mene, navijali i pružali oslonac kad god mi je bio potreban.

Hvala vam svima što ste trčali ovu trku sa mnom!

ODRŽIVA TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE LIGNOCELULOZNIH MEMBRANA ZA UKLANJANJE ANJONSKIH I KATJONSKIH ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA IZ VODE

Rezime

Ova doktorska disertacija bavi se održivim tehnologijama za proizvodnju lignoceluloznih membrana namenjenih uklanjanju anjonskih i katjonskih zagađivača iz vode u cilju očuvanja životne sredine i poboljšanju kvaliteta života. Ispitivane su dve vrste funkcionalizovanih membran na bazi celuloze. Prva membrana (TOPM) je dobijena je iz pamučnih lintersa oskidisanih sa 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikalom. Druga membrana je dobijena (HHH-UKM) katjonskom funkcionalizacijom otpadnih vlakana konoplje. Svi materijali su okarakterisani primenom spektroskopskih, mikroskopskih i analitičkih tehnika. Adsorpciona svojstva membrana ispitana su u šaržnom i protočnom sistemu. Primijenjene adsorpcione izoterme, opisale su interakciju između adsorbata i adsorbenta u ravnotežnom stanju ispitivanog sistema i potvrdile visoke adsorpcione kapacitete membrana za uklanjanje katjonskih i anjonskih zagađivača. Nakon višeciklične desorpcije, obe membrane su podvrgnute testovima biorazgradivosti. Dobijeni rezultati (70 dana za TOPM i 60 dana za HHH-UKM) potvrdili su cikličnost razvijene tehnologije sa implementiranim principima održivosti. Nakon desorpcije, boje su podvrgnute fotokatalitičkoj degradaciji ili enzimskoj dekolorizaciji, dok su Pb^{2+} , As(V) i Cr(VI) tretirani precipitacijom, radi smanjenja negativnog ekološkog uticaja. Stabilizacija Pb^{2+} izvedena je u obliku olovo-ftalata, koji je korišćen kao punilac za kompozite na bazi nezasićene poliestarske smole (NPSM). Ovi kompoziti su obogaćeni akrilno modifikovanim kraft ligninom (A-KL), čime su postignuta poboljšana mehanička i vatrootporna svojstva materijala.

Rezultati sugerišu na visok afinitet membrana prema zagađivačima, bezbednosti životne sredine i održivosti jer su proizvedene od obnovljivih i otpadnih materijala.

Ključne reči: pamučni lintersi, konopljina vlakna, mehanizam adsorpcije, anjonski zagađivači, katjonski zagađivači, poliestarska smola, mehaničke karakteristike, biodegradabilnost, enzimatska dekolorizacija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

SUSTAINABLE TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF LIGNOCELLULOSIC MEMBRANES FOR REMOVAL OF ANIONIC AND CATIONIC POLLUTANTS FROM WATER

Abstract

This doctoral dissertation focuses on sustainable technologies for producing lignocellulosic membranes designed to remove anionic and cationic pollutants from water, with the goal of protecting the environment and enhancing the quality of life. Two types of functionalized cellulose-based membranes were investigated. The first membrane (TOPM) was obtained from cotton linters oxidized with 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical. The second membrane (HHH-UKM) was developed through the cationic functionalization of waste hemp fibers. All materials were characterized using spectroscopic, microscopic, and analytical techniques. The adsorption properties of the membranes were studied in both batch and flow systems. The applied adsorption isotherms described the interaction between adsorbate and adsorbent at equilibrium, confirming the high adsorption capacities of the membranes for removing cationic and anionic pollutants. After multiple desorption cycles, both membranes were subjected to biodegradability tests. The results (70 days for TOPM and 60 days for HHH-UKM) confirmed the cyclic nature of the developed technology, aligned with sustainability principles. After desorption, the dyes underwent photocatalytic degradation or enzymatic decolorization, while Pb^{2+} , As(V) , and Cr(VI) were treated through precipitation to mitigate their environmental impact. Pb^{2+} was stabilized in the form of lead-phthalate, which was used as a filler for composites based on unsaturated polyester resin (NPSM). These composites were enriched with acrylate-modified kraft lignin (A-KL), resulting in improved mechanical and fire-resistant properties.

The results indicate a strong affinity of the membranes for pollutants, as well as environmental safety and sustainability, given that they were produced from renewable and waste materials.

Keywords: cotton linters, hemp fibers, adsorption mechanism, anionic pollutants, cationic pollutants, polyester resin, mechanical properties, biodegradability, enzymatic decolorization

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Environmental Protection Engineering

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Anjoni i katjoni kao zagađujuće materije otpadnih voda	4
2.2. Anjonske i katjonske boje kao zagađujuće materije otpadnih voda	4
2.3. Lignocelulozni materijali kao bio-sorbenti za prečišćavanje otpadnih voda.....	5
2.3.1. Pamučni lintersi	6
2.3.2. Konopljina vlakna	7
2.4. Metoda aktivacije površine bio-sorbenta.....	7
2.5. Kompozitni materijali na bazi polimera	9
2.6. Adsorpcija za prečišćavanje otpadnih voda.....	9
2.6.1. Kinetika adsorpcionog procesa u šaržnom i protočnom sistemu.....	10
2.6.2. Izoterme adsorpcionog procesa.....	12
2.6.3. Termodinamika adsorpcionog procesa	14
2.7. Kinetika fotodegradacionog procesa.....	14
2.8. Instrumentalne metode karakterizacije	15
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	18
3.1. Sirovi materijali i korišćene hemikalije.....	18
3.2. Predtretman i hemijske modifikacije pamučnih lintersa i konopljinih vlakana	19
3.2.1. Oksidacija pamučnih lintersa sa TEMPO agensom (TOPL)	19
3.2.2. Delignifikacija konopljinih valakan u DMSO/TBAOH reaktivnom medijumu (RKV).....	19
3.2.3. Primena sintetisanog NADES-a za funkcionalizaciju konopljinih vlakana (HHH-UKV) ...	20
3.3. Priprema pamučnih i konopljinih membrana kao bio-sorbenta.....	21
3.4. Amino funkcionalizacija modifikovanih konopljinih valakana za imobilizaciju lakaze	22
3.5. Kompoziti na bazi bio-smole i olovo-ftalata	23
3.5.1. Akrilna modifikacija kraft lignina	23
3.5.2. Sinteza nezastićene poliestarske smole (NPSM) od otpadnog poli(etilen tereftalata)	23
3.5.3. Regeneracija desorbovanog olova u olovo-ftalat (OF).....	25
3.6. Primenjene metode karakterizacije sintetisanih materijala	26
3.6.1. Tačka nutog naelektrisanja	26
3.6.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	26
3.6.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	26
3.6.4. Raman spektroskopija.....	26
3.6.5. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zracima (XPS).....	26

3.6.6. Nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija (NMR)	26
3.6.7. Rentgenske difrakcije (XRD).....	27
3.6.8. Softverska analiza slike.....	27
3.6.9. Određivanje poroznosti materijala, prečnika pora, specifične gustine i provodljivosti membrana.....	27
3.6.10. Određivanje sadržaja karboksilnih i karbonilnih grupa u pamučnim lintersima	28
3.6.11. Određivanje amino grupa, epoksidnog broja, hlorida i nitrata u konopljinim membranama.....	28
3.6.12. Određivanje hemijske potrošnje kiseonika	29
3.6.13. Ispitivanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala i bio-membrana	29
3.7. Adsorpcioni i desorpcioni eksperimenti	30
3.7.1. Adsorpcija u šaržnom sistemu	30
3.7.2. Adsorpcija/desorpcija u kontinualnom sistemu	32
3.7.3. Adsorpcija u binarnom sistemu	33
3.7.4. Kvantnohemijski proračuni za mehanizam adsorpcije anjonskih zagađivača.....	33
3.8. Zelene metode zbrinjavanja rastvora nastalih u procesima desorpcije.....	33
3.8.1. Priprema kompozitnih materijala od NPSM i OF.....	33
3.8.2. Test izluživanja stabilizovanog olova u cementu i NPSM	34
3.8.3. Fotokatalitička metoda za razgradnju organskih boja	35
3.8.4. Precipitacija hroma i arsena iz desorpcionog rastvora.....	36
3.8.5. Enzimatska dekolozacija sa imobilisanom lakazom na A-RKV	36
3.8.6. Biodegradacija iskorišćenih membrana	37
4. REZULTATI I DISKUSIJA	38
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih materijala.....	38
4.1.1. Tačka nultog naelektrisanja (pHpzc)	38
4.1.2. Poroznost, sadržaj funkcionalnih grupa i mehanička svojstva sorbenata	40
4.1.3. FTIR spektri i njihova analiza.....	43
4.1.4. Raman spektroskopija.....	47
4.1.5. SEM mikrofotografije	48
4.1.6. Difrakcija X-zraka na konopljinim vlaknima	50
4.2. Rezultati adsorpcije anjonskih i katjonskih zagađujućih materija.....	52
4.2.1. Adsorpcione izoterme	52
4.2.2. Kinetika procesa adsorpcije	56
4.2.3. Termodinamika adsorpcije.....	60
4.2.4. Adsorpcioni mehanizam	61

4.2.5. Adsorpcija u kontinualnom sistemu.....	67
4.2.6. Binarni sistem adsorpcije – kompetitivna sorpcija	69
4.3. Desorpcija.....	71
4.3.1. Taloženje zagađujućih materija iz desorpcionih rastvora postupkom taloženja.....	73
4.3.2. Fotokatalitička degradacija boje u vodenim rastvorima nakon desorpcije.....	73
4.3.3. Dekolorizacija anjonskih boja u vodenim rastvorima nakon desorpcije pomoću imobilisane lakaze	75
4.4. Biodegradabilni test za odlaganje iskorišćenih membrana.....	78
4.5. Karakterizacija kompozitnih materijala na bazi NPSM i OF	80
4.5.1. Karakterizacija sintetisanog OF od desorbovanog rastvora Pb ²⁺	80
4.5.2. NMR i FTIR spektroskopija NPSM i funkcionalizovanog kraft lignina.....	81
4.5.3. Mehaničke karakteristike kompozitnih materijala (NPSM/OF/A-KL)	84
4.5.4. Određivanje toksičnih karakteristika kompozita NPSM i OF (TCLP test)	86
4.5.5. Rezultati ispitivanja gorivosti kompozitnih materijala (UL-94 test)	87
5. ZAKLJUČAK.....	89
6. LITERATURA	91
7. PRILOG	102
8. BIOGRAFIJA AUTORA.....	106
9. LISTA OBJAVLJENIH RADOVA I SAOPŠTENJA.....	106
IZJAVA O AUTORSTVU	108
IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA	109
IZJAVA O KORIŠĆENJU.....	110

1. UVOD

Velike količine organskog i neorganskog otpada svakodnevno se odlažu u životnu sredinu kao rezultat širokog spektra ljudskih aktivnosti, zbog čega se različite katjonske/anjonske zagađujuće materije, poput tekstilnih boja, fenola, pesticida, teških metala, ulja i njihovih derivata, radioaktivnih supstanci, itd., ispuštaju u zemljište, vazduh i vodu [1–3]. Kako bi se rešio ozbiljan ekološki izazov, održivi bio-sorbenti postaju sve popularniji za efikasno uklanjanje zagađivača iz industrijskih, poljoprivrednih i domaćih izvora. Primenom principa zelene hemije, bio-sorbenti nastali od obnovljivih materijala i ekološki prihvatljivih rastvarača, doprinose održivom razvoju [4]. Industrije poput tekstila, papira, kože i plastike značajno doprinose zagađenju bojama, povećavajući ekološke probleme [5]. Sintetičke boje, koje često sadrže azo veze i aromatične prstenove [6,7], toksične su i nebiodegradabilne, predstavljajući pretnju za ljudsko zdravlje i vodene ekosisteme. Boje otporne na biodegradaciju mogu izazvati ozbiljne zdravstvene probleme, uključujući kožne i respiratorne probleme [8]. Među njima, katjonske boje MB (engl. *Methylene blue*) i CV (engl. *Crystal violet*) se smatraju biološki opasnim i visoko kancerogenim zagađivačima koji mogu izazvati iritaciju očiju i kože kod ljudi, kao i negativno uticati na vodene i kopnene ekosisteme [9]. Rast globalne tekstilne industrije, koja se oslanja na sintetičke anjonske boje (Acid yellow 36 (AY36), Congo red (CR), Acid green 25 (AG25), Acid blue 92 (AB92) idr.) povećava troškove i zagađenje otpadnih voda [10,11]. Faze obrade i vrste veštačkih boja korišćenih u procesu proizvodnje kontrolišu svojstva otpadnih voda kao što su pH, rastvoreni kiseonik i hemijski sastav [12]. Pored boja, kao jedan od najčešćih jona teških metala, olovo(II) predstavlja jedan od najkritičnijih ekoloških problema i opasnost za ljudsko zdravlje, jer je veoma neurotoksičan. Izloženost olovu može oštetiti probavni sistem, bubrege i centralni nervni sistem [13,14]. Dok oksianjoni arsen(V) i hrom(VI), predstavljaju ekološke i zdravstvene rizike sa toksičnim efektima kao što je kancerogenost. Efikasne metode za stabilizaciju ovih metala, poput precipitacije su ključne za ekološku sanaciju [15,16]. Transformacija As(V) u As(III) i Cr(VI) u Cr(III) olakšava bezbedno odlaganje, ističući važnost smanjenja toksičnih Cr(VI)/As(V) na manje štetne Cr(III)/As(III), za zaštitu podzemnih voda i ekosistema [17–19].

Kako industrijska proizvodnja raste s jedne strane, a energetske resursi opadaju s druge, razvijaju se nove tehnologije koje osiguravaju korišćenje obnovljivih, lako dostupnih otpadnih materijala za višestruke svrhe, prvenstveno za uklanjanje toksičnih supstanci iz vodenih ekosistema [20–23]. Jedna od najčešće korišćenih metoda, zbog svoje efikasnosti i jednostavne primene, je adsorpcija [24,25]. Niski troškovi regeneracije adsorbenta, dobra reverzibilnost i selektivnost procesa su neke od prednosti adsorpcije u odnosu na konvencionalne metode [26]. Adsorpcija se često zasniva na korišćenju prirodno dostupnih materijala [27–30]. Sa ekološkog stanovišta, dva najčešća i najisplativija biopolimera, danas dostupna širom sveta, koji se javljaju kao glavni sastojci ćelijskih zidova drveća, su celuloza i lignin [31–33]. Razni lignocelulozni otpad, kao što su ljuštice pirinča [34], pšenična slama [35], piljevina [36], otpad od pamuka [37], otpad od banana [38], stabljike kukuruza [39], otpad od kafe [40], ljuštice kikirikija [41], vlakna kapoka [42], lufa sunđera [14], kore citrusa [43], ljuštice oraha [44], uspešno su korišćeni za separaciju anjonskih i/ili katjonskih zagađivača, pokazujući svoju svestranost. Ovi materijali, bogati celulozom, hemicelulozom, ligninom, pektinom, mastima i voskovima, imaju aktivna mesta za adsorpciju [45]. Vlakna konoplje, generalno sadrže 67,0–78,3% celuloze, 5,5–16,1% hemiceluloze, 2,9–3,3% lignina i 0,8–2,5% pektina [46,47] što ih čini pogodnim materijalom za hemijsku katjonizaciju za korišćenje u separaciji anjonskih boja [37,48]. Prethodna istraživanja i objavljeni rezultati, vezani za korišćenje prirodnih ili modifikovanih vlakana konoplje za uklanjanje zagađivača, su oskudni što ukazuje na potrebu za razvojem novih sa poboljšanim performansama. Drugi bio-bazirani adsorbenti pokazali su umeren do visok kapacitet, ali njihova primena u realnim uslovima je upitna. U skladu sa tim činjenicama, glavni cilj ove studije bio je razvoj novih bio-baziranih membrana za uklanjanje anjonskih i katjonskih zagađujućih materija iz vode, čijom sinergijom se ostvaruje veći adsorpcioni kapacitet i veća mogućnost ponovne upotrebe.

Kako bi se rešila otvorena pitanja o adsorpcionim performansama bio-baziranih adsorbenata [49–51] i potvrdila validnost primenjene metodologije, u ovoj disertaciji je sprovedena sveobuhvatna

studija adsorpcije korišćenjem dva tipa sorbenata u obliku membrana na bazi celuloze: oksidisani lintersi pamuka koristeći TEMPO radikal (engl. *2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical*) i katjonski funkcionalizovana vlakna industrijske konoplje (*Cannabis sativa*) primenom NADES rastvarača (engl. *Natural deep eutectic solvents*). Procena je obuhvatila adsorpcioni kapacitet, kinetiku i selektivnost adsorbenata u šaržnim i protočnim sistemima. Istraženi su uticaji ključnih parametara kao što su pH, početna koncentracija zagađivača, vreme kontakta, temperatura i prisustvo drugih jona. Analogna studija u sistemu sa fiksnim slojem izvršena je u odnosu na protok i koncentraciju zagađivača. Studija je analizirala osnovne mehanizme adsorpcije primenom kvantnohemijskih proračuna kako bi se razumele interakcije između novo funkcionalizovanih lintersa/vlakana i zagađivača. Nakon svih ciklusa desorpcije, rešavani su problemi vezani za generisani otpad, odnosno iscrpljeni adsorbent i koncentrisane efluentne otpadne vode, čime se otvaraju mogućnosti za implementaciju ekološki prihvatljivih tehnologija zatvorenog kruga za uklanjanje boja i oksianjona. S obzirom na složenost strukture membrana i svojstava konstituenata/površine, kao i raznolikost adsorpcionih mehanizama uključujući pH-zavisne površinske funkcionalne grupe, primenjena su eksperimentalna i teorijska istraživanja kako bi se steklo bolje razumevanje mehanizama vezivanja i specifičnih interakcija između adsorbata i adsorbenta.

Generalno, pored tipičnih pamučnih vlakana kao izvora čiste celuloze, mogu se koristiti i pamučni lintersi. Lintersi su kratka vlakna koja se uklanjaju sa pamučnog semena pomoću specijalne mašine nakon runjenja. Mogu se primeniti za proizvodnju brojnih tehničkih proizvoda na bazi celuloze [52]. Modifikacijom hidroksilnih grupa u strukturi celuloze može se značajno poboljšati efikasnost celuloznih materijala kao adsorbenata za različite zagađivače iz vodenih rastvora [53,54]. Kako su anjonske COO⁻ grupe ključne za sorpciju olova i katjonskih boja iz otpadnih voda, na pamučnim lintersima je izvedena TEMPO oksidacija pod strogim uslovima kako bi se uveo veliki broj funkcionalnih grupa [55,56]. Oksidacija celuloze korišćenjem TEMPO radikala efikasno uvodi karboksilne grupe preko karbonilnih intermedijera u celulozu [55,56], a takođe je i hemijski predtretman za dobijanje nanoceluloze [57]. Za pripremu drugog sorbenta, vlakna konoplje su hemijski tretirana korišćenjem sistema dimetil sulfoksida/tetra-n-butilamonijum hidroksida (DMSO/TBAOH) (engl. *Dimethyl sulfoxide* i *Tetrabutylammonium hydroxide*), što je rezultiralo proizvodnjom regenerisanih vlakana konoplje (RKV). Kvaterne amonijum grupe, uvedene korišćenjem prirodnog dubokog eutektičkog rastvarača (NADES), hlorholin hlorida i uree (HHH-U), na RKV sadrže pozitivno naelektrisane atome azota sa visokim afinitetom za uklanjanje anjonskih tekstilnih boja (AY36, CR, AG25 i AB92) i oksianjona (Cr(V), As(VI)) [58]. Ekološku prihvatljivost hlorholina hlorida i uree kao rastvarača za modifikaciju biomase potvrdile su i prethodne studije [59].

Strukturna i morfološka karakterizacija dobijenih materijala izvršena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. *Scanning Electron Microscopy, SEM*), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*), Ramanovom spektroskopijom, rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) kao i tačke nultog naelektrisanja (engl. *The Point of Zero Charge, pH_{pzc}*). Koncentracija karboksilnih i aldehidnih grupa na površini modifikovanog materijala TOPM određena je standardnim metodama titracije. Poroznost, veličina pora i dimenzije tretiranih pamučnih lintersa i konopljinih vlakana određeni su gravimetrijskom metodom i softverskom analizom slike. Koncentracije jona Pb²⁺ i oksianjona u rastvoru određene su primenom atomske apsorpcione spektroskopije (engl. *Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*). Koncentracije organskih zagađivača (boja) u rastvoru pre i nakon adsorpcionih i desorpcionih ciklusa, kao i nakon dekolizacije korišćenjem imobilisane lakaze na nosaču, određene su primenom ultraljubičaste-vidljive apsorpcione spektroskopije (engl. *Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis*). Koncentracije boja nakon fotodegradacionih ciklusa određene su i hromatografijom visokih performansi na visokom pritisku (engl. *High Performance Liquid Chromatography, HPLC*). Stabilnost korišćenog katalizatora ZnO nakon tri fotodegradaciona ciklusa utvrđena je pomoću rendgenske kristalografije (engl. *X-ray crystallography, XRD*).

Adsorpciona svojstva novodobijenih materijala ispitana su u šaržnom i protočnom sistemu. Primena adsorpcionih izoterma koje prikazuju uslove na kojima se ostvaruju najveći adsorpcioni

kapaciteti opisuje interakciju između adsorbata i adsorbenta u stanju ravnoteže ispitivanog sistema. U opisivanju procesa adsorpcije za dobijene materijale analizirani su sledeći modeli: Lengmir (engl. *Langmuir*), Frojndlih (engl. *Freundlich*), Dubinin-Raduškevič (engl. *Dubinin–Radushkevich*) i Temkin (engl. *Temkin*). Za modelovanje kinetičkih podataka korišćene su različite jednačine zakona brzine, kao što su model pseudo-prvog reda tj. Lagergrenov model (engl. *Pseudo-First Order i.e. Lagergreen*), model pseudo-drugog reda tj. Ho-Mekejevog modela (engl. *Pseudo-Second Order ili Ho-McKay*) i modela drugog reda (engl. *Second Order*) primenom linearne i nelinearne metode najmanjih kvadrata, među kojima se model pseudo-drugog reda pokazao kao najbolji reakcioni model. Podešavanje kinetičkih rezultata urađeno je korišćenjem Veber–Morisovog (engl. *Weber-Morris*) difuzionog modela, Dunvald-Vagnerovog (engl. *Dunwald-Wagner*), Elovičevog (engl. *Roginsky-Zeldovich-Elovich*) i modela homogene difuzije (engl. *Homogenous Surface Diffusion Model, HSDM*). Analiza termodinamičkog aspekta procesa adsorpcije zasnivala se na rezultatima adsorpcionih eksperimenata dobijenih na temperaturama 25, 35 i 45 °C, računajući Gibsovu slobodnu energiju ($\Delta G^\ominus$), entalpiju ($\Delta H^\ominus$) i entropiju ($\Delta S^\ominus$) primenom Van't Hofovih (engl. *Van't Hoff*) jednačina. Da bi se predvidela priroda transporta i adsorpcije zagađivača kroz adsorbent, korišćeni su su Bohart-Adamsov (engl. *Bohart-Adams*), Tomasov (engl. *Thomas*) i Jon-Nelsonov (engl. *Yoon- Nelson*) modeli.

Kao završna faza, uloženi su značajni napor u razvijanje efikasnih metoda za desorpciju i tretman efluenta pre odlaganja iskorišćenih adsorbenata i ispuštanja prečišćene vode, s ciljem doprinosa očuvanju životne sredine. Nakon pet ciklusa desorpcije, iscrpljene membrane (TOPM i HHH-UKM) su testirane na biorazgradivost u laboratorijskim uslovima koji simuliraju prirodne situacije, prema AATCC Test Metodi 30–1993 (1993) [60], pružajući dodatne dokaze o održivosti tehnologije. Za efluent boja, enzimska degradacija korišćenjem komercijalnog preparata lakaze (Novozyme® 51003) imobilisanog na amino-modifikovanim regenerisanim vlaknima konoplje (A-RKV), korišćena je za dekolizaciju efluentne vode koja sadrži AG25 i AB92 boje. Rezultati visoke efikasnosti dekolizacije za ove boje naglašavaju potencijal imobilizovanih preparata lakaze kao održivog pristupa za tretiranje otpadnih voda kontaminiranih bojama. Alternativno, otpadne vode koje sadrže AY36, CR i katjonske boje MB i CV bile su podvrgnute fotokatalitičkoj degradaciji korišćenjem ZnO kao katalizatora [61,62], što se pokazalo kao efikasna i ekološki prihvatljiva tehnologija za tretman otpadnih voda. Dodatno, stabilizovani Pb^{2+} joni u obliku olovo-ftalatne soli (OF) korišćeni su kao punilo u proizvodnji građevinskih materijala na bazi cementa i kompozita na bazi nezasićenih poliesterskih smola (NPSM) dobijenih od otpadnog PET-a. Dobijeni kompoziti su podvrgnuti standardnom testu toksičnog ispiranja (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP*). Stabilizacija jona olova doprinosi ekološkim prednostima zbog njihovih niskih svojstava ispiranja. Pored toga, dodatak akrilno modifikovanog kraft lignina (A-KL) u kompozite doveo je do poboljšanja otpornosti na vatru dobijenog materijala.

Predviđeni naučni doprinos ove doktorske disertacije oglašava se kroz proširenje osnovnih saznanja o kapacitetima, kinetici i mehanizmima adsorpcije odabranih zagađivača na oksidisane pamučne linterse i katjonizovana vlakna konoplje. Disertacija takođe doprinosi povećanju fonda znanja o uticaju procesnih parametara i karakteristika zagađivača na efikasnost separacije jona teških metala i tekstilnih boja iz vodenih rastvora. Unapređenje procesa prečišćavanja vode ostvareno je kroz hemijske tretmane otpadnih materijala na bazi celuloze, sa posebnim fokusom na razumevanje odnosa između temperature, sastava materijala i efikasnosti separacije anjona i katjona. Optimizovani su faktori koji utiču na efikasnost tretmana otpadnih voda, dok je hemijska karakterizacija otpadnih materijala omogućila njihovu potencijalnu primenu u zemljištu. Povećano je razumevanje mogućnosti regeneracije adsorbenata i stabilizacije adsorbata kao ekološki prihvatljivih metoda odlaganja otpada. Ekološka prihvatljivost tretmana potvrđena je kroz istraživanje biološke razgradivosti korišćenih membrana. Ova studija takođe doprinosi širenju znanja o primeni zelene hemije u dizajnu i razvoju budućih modifikacija biomaterijala za tretman otpada.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Anjoni i katjoni kao zagađujuće materije otpadnih voda

Anjoni i katjoni igraju ključnu ulogu u zagađivanju otpadnih voda jer prisustvo ovih jona može imati ozbiljne ekološke i zdravstvene posledice. Anjoni, poput nitrata (NO_3^-), fosfata (PO_4^{3-}), sulfata (SO_4^{2-}), toksičnih anjona kao što je arsenat (As(V)), često potiču iz industrijskih postrojenja [63], poljoprivrednih oticaja i komunalnih otpadnih voda. Arsenat, na primer, je veoma toksičan i kancerogen, te predstavlja ozbiljan rizik za ljudsko zdravlje kada se nađe u vodi za piće ili u životnoj sredini. Katjoni, poput amonijuma (NH_4^+), kalcijuma (Ca^{2+}), magnezijuma (Mg^{2+}), i posebno teških metala kao što su kadmijum (Cd^{2+}), olovo (Pb^{2+}), i hrom (Cr(VI)), takođe su česti zagađivači. Kontaminacija vodenih ekosistema stvara nepovoljno okruženje koje negativno utiče na biljke, životinje i ljude. Prema američkoj Agenciji za zaštitu životne sredine (engl. *United States Environmental Protection Agency, USEPA*), osam teških metala - olovo, hrom, arsen, cink, kadmijum, bakar, živa i nikl - su navedeni kao najrasprostranjeniji teški metali u životnoj sredini [64]. Heksavalentni hrom, Cr(VI) , je poznat po svojoj toksičnosti i kancerogenim svojstvima, a često potiče iz industrijskih procesa poput galvanizacije i proizvodnje boja i pigmenata. Bez detaljnog razmatranja toksikološkog uticaja metala na zdravlje ljudi i životinja, može se konstatovati da se metali vežu za ćelijske komponente, kao što su proteini i dezoksiribonukleinske kiseline (DNK), narušavajući tako normalne funkcije ćelije [65]. Pored toga, metali koji nemaju metaboličku ulogu u organizmu, poput olova, žive, kadmijuma i nikla, nakupljaju se i stalno ispoljavaju svoje toksične efekte na rast i razvoj organizma.

Prisutnost ovih anjona i katjona u otpadnim vodama može značajno uticati na kvalitet vode, biodiverzitet vodenih ekosistema i na zdravlje ljudi i životinja. Na primer, visok nivo nitrata u vodi može dovesti do eutrofikacije, što uzrokuje prekomeran rast algi i smanjenje nivoa kiseonika u vodi, negativno utičući na akvatični život. Teški metali, kadmijum i olovo, imaju tendenciju da se akumuliraju u organizmima i mogu izazvati različite zdravstvene probleme, uključujući oštećenje bubrega, nervnog sistema i reproduktivnog sistema. Shodno svim navedenim negativnim posledicama, ključno je regulisanje i kontrola nivoa anjona i katjona u otpadnim vodama. Različite metode tretmana, kao što su precipitacija, koagulacija i flokulacija, membranska filtracija, jonska izmena, i alternativne metode poput elektrohemijskog tretmana i biološke remedijacije, koriste se za uklanjanje ovih zagađivača [66]. Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke, ali su sve našle primenu u postrojenjima za preradu vode različitih namena. Najveći nedostaci ovih metoda su visoka cena materijala, visoki operativni troškovi ili nedovoljna usklađenost sa principima cirkularne ekonomije. Pored toga, konstantno praćenje i regulativa na lokalnom, nacionalnom i međunarodnom nivou su bitni za sprečavanje zagađenja i obezbeđivanje bezbedne vode za sve korisnike. Alternativna tehnika prečišćavanja vode koja zadovoljava principe cirkularne ekonomije i ekonomski je efikasna, ako se pravilno implementira, je adsorpcija [67].

2.2. Anjonske i katjonske boje kao zagađujuće materije otpadnih voda

Anjonske i katjonske boje predstavljaju značajan ekološki problem zbog njihove široke upotrebe u industrijskim procesima i sposobnosti da zagađuju otpadne vode. Ove boje su često postojane i teške za uklanjanje, što može ostaviti ozbiljne posledice na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Sintetičke anjonske i katjonske boje su hemijski proizvedene boje koje se široko koriste u različitim industrijama, uključujući tekstilnu, papirnu, kozmetičku i prehrambenu industriju. Ove boje su razvijene zbog svojih izuzetnih svojstava, kao što su postojanost, intenzitet boje i sposobnost bojenja različitih materijala. Međutim, one predstavljaju značajan ekološki problem zbog svoje postojanosti i toksičnosti kada završe u otpadnim vodama.

Anjonske boje, kao što su Acid yellow 36, koja se koristi za bojenje vune i svile može izazvati ekotoksične efekte kada dospe u otpadne vode [68]. Acid blue 92, poznata po svojoj postojanosti i intenzivnim nijansama plave boje; Acid green 25, koja se koristi za bojenje papira i tekstila može biti

toksična za vodene organizme; i Congo red koja se koristi u histološkim bojama i industriji papira te može izazvati hronične toksične efekte na ekosisteme. Katjonske boje su pozitivno naelektrisane boje koje se koriste za bojenje materijala kao što su akril, papir i boje za kosu, a lako se vežu za negativno naelektrisane površine, uključujući čestice tla i organsku materiju u vodi. Primeri katjonskih boja uključuju boju MB koja se koristi kao laboratorijski reagens i u medicinske svrhe, ali može biti štetna za vodene organizme zbog svoje toksičnosti, i CV, koja se koristi u tekstilnoj industriji i kao biološko bojilo, poznata po svojim kancerogenim i mutagenim efektima na vodene organizme. Uklanjanje boja iz otpadnih voda predstavlja veliki ekološki izazov, jer boje mogu izazvati ozbiljne probleme kao što su toksičnost, kancerogenost, mutagenost i vizuelno degradiranje vodnih resursa. Prisustvo boja u otpadnim vodama, čak i u niskim koncentracijama, je vrlo nepoželjno i uzrokuje ozbiljne probleme zagađenja vode [69]. Boje u otpadnim vodama mogu smanjiti propusnost svetlosti kroz vodu, negativno uticati na fotosintezu i proizvodnju kiseonika u vodenim biljkama, te biti toksične za mikroorganizme, ribe i druge vodene organizme, što vodi do smanjenja biodiverziteta. Jedan od ciljeva održivog razvoja Ujedinjenih nacija (*engl. Sustainable Development Goals of United Nations, UN SDGs*) je obezbeđivanje čiste vode i sanitarnih usluga za sve do 2030. godine [70]. Ovo ima za cilj poboljšanje kvaliteta vode, smanjenje nestašice vode, zaštitu vodenih resursa i promovisanje sigurnog i pristupačnog pristupa vodi i sanitarnim uslugama. Da bi se postigao ovaj cilj, neophodno je rešiti problem zagađenja vode i sprovesti efikasna rešenja koja mogu sprečiti, smanjiti ili tretirati otpadne vode kontaminirane bojama.

2.3. Lignocelulozni materijali kao bio-sorbenti za prečišćavanje otpadnih voda

U poslednje vreme, lignocelulozni materijali postali su predmet intenzivnih istraživanja zbog svog potencijala kao ekološki prihvatljivih i jeftinih adsorbenata za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz otpadnih voda. Ovi materijali, koji sadrže celulozu, hemicelulozu i lignin, dolaze iz različitih izvora, uključujući poljoprivredni i šumski otpad, kao i industrijske ostatke. Njihova primena u tretmanu otpadnih voda ne samo da smanjuje zagađenje, već i poboljšava ekonomsku isplativost upravljanja otpadom. Svaka ponovna upotreba proizvodnih ostataka, poput nusproizvoda ili otpadnih materijala, povećava profitabilnost uzgoja sirovina i smanjuje troškove upravljanja otpadom, dajući im višu vrednost kao sekundarnim sirovinama. Na osnovu analize dostupnih naučnih rezultata, autori su zaključili da je korišćenje bio-sorbenata za prečišćavanje industrijskih i komunalnih otpadnih voda efikasno rešenje za smanjenje zagađenja životne sredine, jer se jedan otpad (otpadne vode) tretira drugim otpadom (biološki otpad korišćen kao bio-sorbent). U ovoj disertaciji, biološki otpad uključuje pamučne linterse nakon berbe pamuka i konopljinu vlakna zaostala na njivi posle žetve.

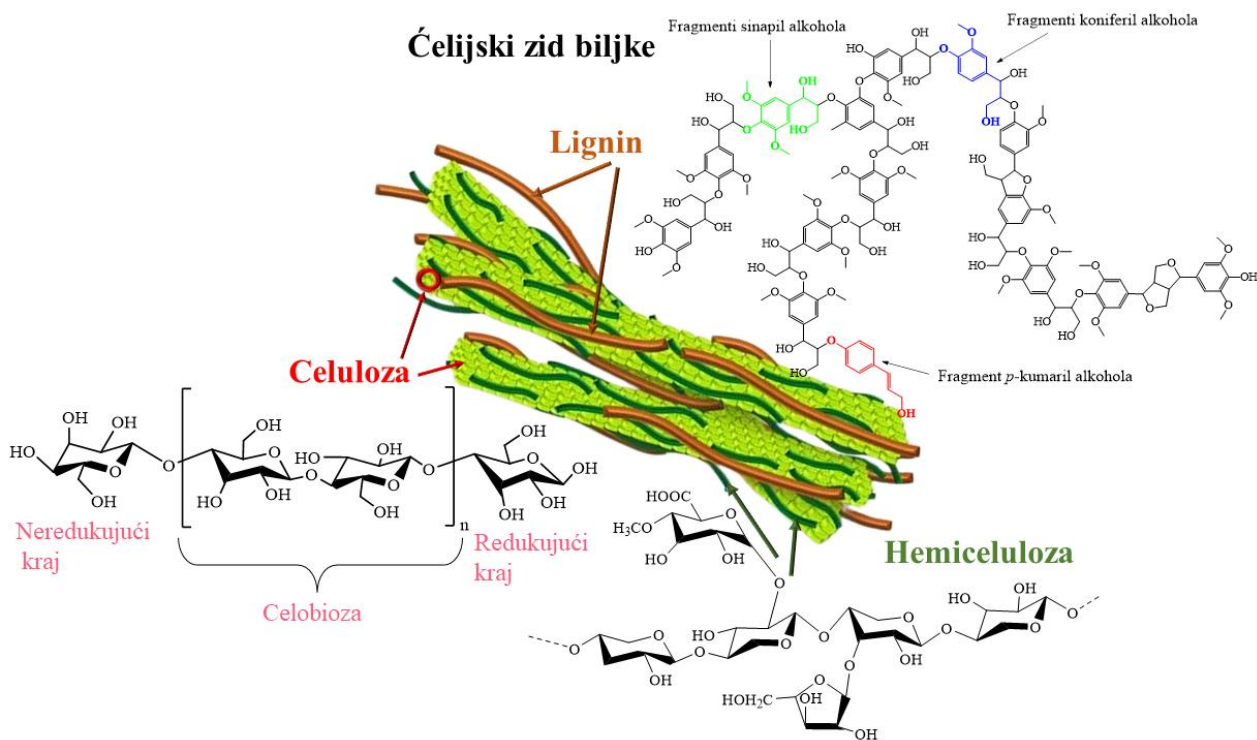
Jedna od glavnih prednosti lignoceluloznih materijala je prisustvo mnogih funkcionalnih grupa, poput hidroksilnih, karboksilnih, fenolnih, keto i aldehidnih grupa, kao i aromatičnih prstenova, koje omogućavaju efikasno vezivanje i uklanjanje raznovrsnih organskih i neorganskih zagađivača iz vodenog okruženja. Svi navedeni faktori igraju ključnu ulogu u postizanju efikasnog procesa adsorpcije. Fizičke i hemijske osobine bio-sorbenata, kao što su karakteristike njihove površine, značajno utiču na njihovu sposobnost sorpcije i određuju mehanizam adsorpcije. Dobri adsorbenti sa visokim kapacitetom adsorpcije karakterišu se velikom površinom, malom zapreminom, hemijskom i termičkom stabilnošću, visokom poroznošću i mehaničkom čvrstoćom [71]. Za određivanje adsorpcionih svojstava lignoceluloznih materijala ključne su osobine poput hemijskog sastava, funkcionalnih grupa, površine, poroznosti i morfologije površine [72,73].

Kao što je spomenuto, tri osnovne komponente lignocelulozne biomase su celuloza, lignin i hemiceluloza (Slika 1). Celuloza (40-50%) je polimer sastavljen od β -D-glukopiranoznih jedinica šećera visokog stepena polimerizacije. Oko 65% celuloze je kristalno i visoko orijentisano što doprinosi njenoj hidrofobnosti i nerastvorljivosti u rastvaračima, dok preostali deo lignoceluloznog materijala čine manje orijentisane uređene strukture koje se sastoje od hemiceluloze (20-30%) i lignina (25-35%), koji daje čvrstoću ćelijskim zidovima biljaka [74]. Tačan odnos svake komponente lignocelulozne biomase varira među genotipovima biljaka, pa čak i među fenotipovima. Celuloza je polimer sa visokom mehaničkom

čvrstoćom i stabilnošću, dok lignin, zbog svoje složene aromatične strukture, pruža visoku otpornost na biološku i hemijsku razgradnju. Hemiceluloza, sa svojim heterogenim sastavom, dodatno unapređuje adsorpcionu sposobnost ovih materijala.

Tokom poslednjih decenija, lignin je, zajedno sa celulozom, stekao značajnu pažnju kao adsorbent za različite neorganske i organske zagađivače u vodi. To je zbog njegovih jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava, biokompatibilnosti, niske cene, dostupnosti i prisustva aktivnih mesta za vezivanje zagađivača. Lignin, koji je drugi najzastupljeniji biopolimer u prirodi, dobija se iz industrije celuloze i papira tokom procesa ekstrakcije celuloze. Lignin čini od 23 do 33% mase četinara, od 16 do 25% mase tvrdih drva i od 26 do 33% ukupne biomase biljaka [75]. Sastoji se od tri metoksilirana monomera monolignola: *p*-kumaril alkohola, koniferil alkohola i sinapil alkohola, koji su ugrađeni u lignin u obliku fenilpropan jedinica: *p*-hidroksifenil, guajacil i siringal, redom [76]. Definiše se kao grupa aromatičnih polimera koji nastaju oksidativnim povezivanjem 4-hidroksifenilpropanoida [73]. Veruje se da lignin igra ključnu ulogu u skladištenju organskih zagađivača, što je veći sadržaj lignina, to je veći afinitet za teško razgradive organske zagađivače [72,77].

Korišćenje ostataka lignoceluloze se smatra smanjenjem potrebe za petrohemijskim resursima u proizvodnji goriva i plastike. Procenjuje se da će više od 30% zamene fosilnih goriva u narednim godinama biti postignuto kroz upotrebu biogoriva, biohemikalija i biomaterijala [78]. Primenom lignoceluloznih sirovina koje pružaju poljoprivredni i šumski sektori postoji veliki potencijal kao zamena za petrohemijske resurse, što doprinosi smanjenju uticaja klimatskih promena i podsticanju ekonomskog razvoja [78]. Ipak, za efikasnu primenu jedinjenja izdvojenih iz lignocelulozne biomase (poput lignina, hemiceluloze, celuloze i drugih ekstrakata), neophodno je njihovo razdvajanje u vredne oblike poput biogoriva i/ili hemikalija [79].



Slika 1. Šematski prikaz sastava ćelijskog zida biljke [74,80]

2.3.1. Pamučni lintersi

Pamuk je izuzetno važan u ekonomskom kontekstu među lignoceluloznim materijalima, zbog visokog stepena iskoristivosti semena za ishranu životinja i proizvodnju jestivog ulja. Karakteriše ga sposobnost biorazgradivosti. Pamučni lintersi su kratka (2-6 mm [75,81]), fina vlakna koja ostaju na površini pamučnog semena nakon procesa runjenja. Može se odvojiti pomoću mašine za skidanje

vlakana, a dobijeni proizvod može biti ekvivalentan 15%~20% ukupnih vlakana [82]. Lintersi su bogati celulozom, čija je količina u pamučnim lintersima otprilike 90-95% [83] dok manji procenat čine pektin i hemiceluloza. Hemijska struktura celuloze u lintersima je slična onoj strukturi u glavnim vlaknima pamuka, ali lintersi imaju kraća vlakna i specifične fizičke karakteristike koje ih razlikuju od glavnih vlakana. Tokom procesa obrade pamuka, semenke se sakupljaju i mahune otvaraju, pri čemu se glavna vlakna odvajaju od semenki. Nakon toga, preostali pamučni lintersi mogu biti dodatno obrađeni. Zbog visoke čistoće celuloze, pamučni lintersi se široko koriste u industriji za proizvodnju visoko kvalitetne celuloze za papir, kao u poljoprivredi za hranjenje stoke i kao supstrat za kompostiranje. Takođe, pamučni lintersi se primenjuju u različitim industrijskim sektorima za proizvodnju brtvila, materijala za filtriranje, te u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji za izradu medicinskih obloga i prehrambenih proizvoda. Hemijska svojstva lintersa, uključujući njihovu visoku celulozu i sposobnost da se rastvore u hemijskim sredstvima, čine ih vrednim resursom u mnogim industrijskim granama [84].

2.3.2. Konopljna vlakna

Konopljna vlakna su prirodna jeftina vlakna dobijena od biljke konoplje (*Cannabis sativa*), koja se koristi u različitim industrijskim i komercijalnim primenama zbog svojih izvanrednih mehaničkih svojstava i ekoloških prednosti. U Evropi i Kanadi, specifične sorte *Cannabis sativa* mogu se uzgajati i mogu imati najviše 0,2% (Evropa) ili 0,3% (Kanada) tetrahidrokanabinola (THC) [85]. Proizvodnja vlakana od konoplje traje vekovima, sa krajnjim upotrebama koje variraju od tekstila i papira (konopljin papir je korišćen za prve kopije Biblije) do užadi i jedara [86,87].

Ova vlakna se sastoje pretežno od celuloze (oko 70-80%), uz prisustvo manjih količina hemiceluloze (oko 10-15%), lignina (oko 5-10%) i pektina (oko 1-3%) [46,47]. Celuloza je primarna komponenta koja daje čvrstoću i otpornost vlaknima, dok hemiceluloza i lignin doprinose strukturalnoj stabilnosti i otpornosti na biohemijske procese. Konopljna vlakna se dobijaju iz spoljašnjeg sloja stabla konoplje poznatog kao bast vlakno, koje se odvaja od unutrašnjeg drvnog sloja, poznatog kao hurd [87]. Proces dobijanja konopljinih vlakana uključuje faze berbe, sušenja, tretiranja i češljanja vlakana. Nakon što se stabla konoplje ubere i osuše, vlakna se odvajaju od drvenog dela stabla na nekoliko načina: fizički - pomoću vodene pare ili kipuće vode, mehanički - lomljenjem stabljike, biološki - procesom močenja ili maceracije, ili hemijski - korišćenjem hemijskih sredstava za omekšavanje i odvajanje vlakana. Ova vlakna su visoko cenjena zbog svojih mehaničkih svojstava, uključujući visoku čvrstoću, malu težinu i dobru otpornost na habanje [87]. Zbog svojih karakteristika, konopljna vlakna se koriste u proizvodnji tekstila, kompozitnih materijala, građevinskih materijala i ekoloških proizvoda, kao što su biodegradabilni materijali i zeleni građevinski proizvodi. Osim toga, konoplja ima nisku ekološku stopu uticaja, jer ne zahteva mnogo pesticida i ima sposobnost da brzo raste i obnavlja tlo [88].

2.4. Metoda aktivacije površine bio-sorbenta

Aktivacija površine bio-sorbenta je od suštinske važnosti za unapređenje njihove adsorpcione sposobnosti i efikasnosti u uklanjanju zagađivača iz vodenih rastvora. Ovaj proces obično podrazumeva fizičke ili hemijske tretmane koji povećavaju površinsku oblast i dodaju funkcionalne grupe koje mogu interagovati sa ciljnim zagađivačima. Metoda aktivacije se bira na osnovu faktora kao što su vrsta materijala, željena svojstva kompozita, troškovi i specifični zahtevi primene.

Fizička aktivacija se sprovodi termičkim tretmanom, pri čemu se bio-sorbenti izlažu visokim temperaturama u inertoj atmosferi. Ovaj proces, poznat kao piroliza, značajno povećava poroznost i površinu bio-sorbenta, čime se poboljšava njegova adsorpciona sposobnost. Rezultujući materijal često poseduje veliku površinu zbog formiranja mikro- i mezopora, koje su ključne za procese adsorpcije [89].

Hemijska aktivacija podrazumeva tretiranje bio-sorbenta aktivacionim agensima poput kiselina (npr. fosforna kiselina (H_3PO_4)) [90], baza (natrijum hidroksid ($NaOH$), kalijum hidroksid (KOH), kalcijum hidroksid ($Ca(OH)_2$), aluminijum hidroksid ($Al(OH)_3$) itd.) [91] ili oksidacionih sredstava (TEMPO, vodonik peroksid (H_2O_2), natrijum hlorit ($NaClO_2$), kalijum permanganat ($KMnO_4$) itd.). Ove hemikalije pomažu u otvaranju pora strukture i uvode funkcionalne grupe, kao što su hidroksilne,

karboksilne i karbonilne grupe, na površinu bio-sorbenta. To značajno poboljšava njegovu strukturalnu stabilnost i kapacitet adsorpcije teških metala. Funkcionalne grupe su ključne za vezivanje sa zagađivačima putem mehanizama kao što su jonska razmena, kompleksacija i vodonične veze. Poboljšanja svojstava celuloze, kao što su hidrofilnost, elastičnost, sposobnost upijanja vode, adsorpcija i jonska izmena, otpornost na mikrobiološki napad i termička otpornost, mogu se postići hemijskim tretmanima. U nekim slučajevima, kombinacija fizičke i hemijske aktivacije se koristi za maksimizaciju površinskih karakteristika bio-sorbenta. Na primer, bio-sorbent može prvo biti hemijski aktiviran da uvede funkcionalne grupe, a zatim podvrgnut termičkom tretmanu da bi se poboljšala njegova poroznost. Oksidacija prirodnih materijala primenom TEMPO radikala predstavlja značajan metod u oblasti hemijske modifikacije polisaharida i drugih biomaterijala [92]. Proces oksidacije TEMPO radikalom se smatra ekološki prihvatljivijim u poređenju sa tradicionalnim metodama jer se koristi manje toksičnih hemikalija. TEMPO se koristi kao efikasan katalizator u selektivnoj oksidaciji alkohola u aldehide i karboksilne kiseline, što omogućava preciznu kontrolu nad hemijskom strukturom i svojstvima tretiranih materijala. Ova metoda je posebno važna u poboljšanju funkcionalnih karakteristika prirodnih materijala kao što su celuloza i lignoceluloza, gde oksidacija može dovesti do promena u rastvorljivosti, reaktivnosti i mehaničkim svojstvima. Katalitički sistem TEMPO omogućava visoku efikasnost i selektivnost, smanjujući nusproizvode i unapređujući održivost procesa [93]. Pored toga, TEMPO katalizovana oksidacija omogućava stvaranje različitih derivata prirodnih polimera koji imaju potencijalne primene u industrijama kao što su materijali, biomedicina i hemijski inženjering.

Modifikacija prirodnih materijala korišćenjem sistema TBAOH i DMSO predstavlja naprednu tehniku u hemijskoj obradi biomaterijala kao što su celuloza i drugi polisaharidi. TBAOH, kao alkalni reagens, igra ključnu ulogu u aktivaciji i destabilizaciji polimernih struktura [94], dok DMSO služi kao efikasan rastvarač koji omogućava bolju penetraciju i reakciju u materijalu. Kombinacija ovih reagensa omogućava intenzivnu modifikaciju hemijskih i fizičkih svojstava prirodnih materijala putem reakcija kao što su depolimerizacija, stvaranje novih funkcionalnih grupa ili poboljšanje rastvorljivosti. Ova metoda pruža visoku efikasnost u postizanju željenih modifikacija, uključujući poboljšanu reaktivnost ili promene u strukturi polimernih lanaca, što ima značajne implikacije za primene u industriji papira, tekstila, i biomedicinskim materijalima. S obzirom na sposobnost TBAOH da deluje kao jaki bazni reagens, a DMSO kao moćan rastvarač, ovaj sistem omogućava fleksibilne pristupe u prilagođavanju svojstava prirodnih materijala za specifične reakcije [95].

Modifikacija prirodnih materijala korišćenjem NADES rastvarača, sastavljenog od holin hlorida i uree, predstavlja inovativan pristup u hemijskoj obradi biomaterijala [96]. NADES su poznati po svojoj sposobnosti da efikasno rastvore širok spektar organskih i neorganskih materijala pri relativno niskim temperaturama. Kombinacija holin hlorida i uree stvara eutektik koji pruža visoku rastvorljivost i reaktivnost, omogućavajući poboljšanu modifikaciju polisaharida kao što je celuloza [97]. Holin hlorid, kao kvaternarna amonijumova so, i urea, kao dobro poznat donor vodonikovih veza, zajedno formiraju rastvarač koji olakšava interakciju sa polimernim strukturama, dovodeći do efikasne hemijske modifikacije. Ovaj sistem omogućava promene u hemijskim svojstvima materijala kao što su poboljšana rastvorljivost, promena u strukturi i funkcionalnim grupama, te povećana reaktivnost. Primene ovog pristupa obuhvataju poboljšanje funkcionalnosti u industriji papira, biomedicinskim materijalima i drugim oblastima gde su prirodni polimeri ključni [96]. Prednost korišćenja NADES rastvarača leži u njihovoj niskoj toksičnosti i ekološkoj prihvatljivosti, što doprinosi održivosti procesa modifikacije.

Aktivirani bio-sorbenti su našli široku primenu u uklanjanju teških metala, boja i drugih organskih zagađujućih materija iz otpadnih voda, pokazujući značajna poboljšanja u adsorpcionoj sposobnosti u poređenju sa neaktiviranim bio-sorbentima. Zaključno, metoda aktivacije površine bio-sorbenta je ključna za optimizaciju njihove performanse u primenama za sanaciju životne sredine. Unapređivanjem fizičkih i hemijskih svojstava bio-sorbenta, ove metode omogućavaju efikasnija i održiva rešenja za prečišćavanje voda.

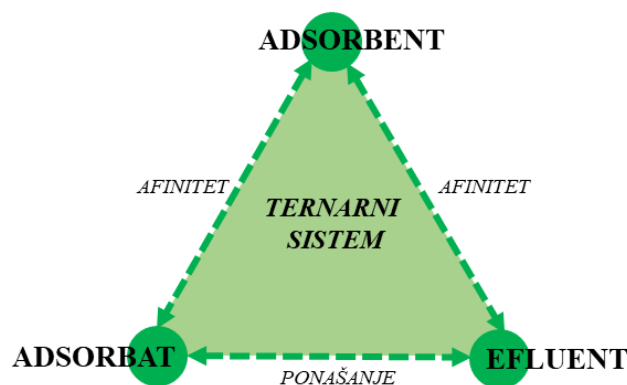
2.5. Kompozitni materijali na bazi polimera

Kompozitni materijali na bazi polimera predstavljaju spoj više materijala, pri čemu svaki materijal doprinosi specifičnim fizičko-mehaničkim svojstvima. Oni čine ključni napredak u oblasti materijala zbog svojih izuzetnih mehaničkih, termičkih i električnih svojstava, kao i mogućnosti prilagođavanja specifičnim aplikacijama. Ovi materijali se sastoje od polimerne matrice (glavna faza) u koju su inkorporirana vlakna ili čestice (dispergovana, sekundarna faza), koje značajno poboljšavaju ukupne performanse kompozita svojim interakcijama, zatim reaktivnog rastvarača, katalizatora, inicijatora (najčešće peroksidi) i inhibitora. Polimeri kao matrice mogu biti termoplastični ili termoreaktivni, a izbor matrice zavisi od zahtevane termičke i hemijske otpornosti, kao i od mehaničkih karakteristika ciljanog proizvoda. Upotreba polimernih kompozita prostire se preko različitih industrija, uključujući automobilsku, vazduhoplovnu, građevinsku i sportsku opremu, zbog njihove sposobnosti da kombinuju lakoću sa visokim performansama, čime omogućavaju uštedu energije i smanjenje emisije štetnih gasova. U automobilskoj industriji, poboljšana čvrstoća i otpornost na visoke temperature čine ove materijale pogodnim za proizvodnju komponenti koje zahtevaju visoke performanse. U elektronici, poboljšana električna provodljivost omogućava razvoj naprednih elektroinženjerskih rešenja, dok u biomedicini, biokompatibilnost i funkcionalizacija nanokompozita mogu doprineti razvoju inovativnih medicinskih uređaja i materijala. Istraživanje u ovoj oblasti kontinuirano teži ka razvoju novih kombinacija materijala i poboljšanju procesa proizvodnje kako bi se postigle još bolje karakteristike i održivost kompozitnih materijala. Priprema ovih materijala obično se vrši kroz procese kao što su mešanje ili disperzija punilaca unutar polimernog matriksa, s ciljem postizanja homogene raspodele na nanoskali. Kao punila u kompozitima mogu se koristiti različiti materijali, uključujući neorganske okside kao što su titan(IV)-oksid, aluminijum oksid i silicijum dioksid, kao i staklena i ugljenična vlakna ili njihove mešavine. Takođe, nanočestice izolovane iz celuloze, najrasprostranjenijeg prirodnog polimera, često se koriste.

Kompoziti se mogu klasifikovati prema tipu dispergovane faze na: čestične, vlaknaste kompozite i laminate. Pored izbora matrice, svojstva kompozitnih materijala značajno zavise od vrste i dimenzija dispergovane faze. Promenama u strukturi kompozitnih materijala, od makro- i mikro- do nanodimenzija, moguće je postići optimalna svojstva ovih materijala. Dodavanje punila mikrometarskih dimenzija često ne doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava kompozita, a može čak i pogoršati njihove karakteristike. S druge strane, primena punila u nanodimenzijama omogućila je prevazilaženje ograničenja klasičnih polimernih kompozita sa mikrometarskim punilima, pružajući rešenja za specifične zahteve za novim materijalima poboljšanih svojstava. Nanokompoziti se mogu klasifikovati prema vrsti matrice na metalne, keramičke i polimerne [98]. Zbog svojih dimenzija i specifičnih površinskih i strukturnih efekata, nanočestice poseduju svojstva koja se značajno razlikuju od mikrometarskih čestica i imaju veći uticaj na karakteristike kompozita. Polimerni nanokompoziti su materijali u kojima je barem jedna faza u rasponu od 1 do 100 nm, pri čemu su nanočestice punila obično dispergovane u polimernoj matrici [99].

2.6. Adsorpcija za prečišćavanje otpadnih voda

Adsorpcija je proces separacije u kojem se supstance iz tečnosti, gasa ili drugih fluida vezuju za unutrašnju i spoljašnju površinu čvrstog materijala poznatog kao adsorbent. Ovaj proces se zasniva na specifičnim interakcijama između površine adsorbenta i adsorbovanih zagađivača, što omogućava selektivnu adsorpciju zagađivača na osnovu termodinamičkih i/ili kinetičkih svojstava. Manifestacija ovih interakcija obuhvata adsorbent, adsorbat i otpadnu vodu kao što su efluenti, sintetički rastvori ili prirodna voda (Slika 2) koji zajedno čine ternarni sistem. Glavna sila koja kontroliše adsorpciju u ovom trodelnom sistemu je afinitet između adsorbenta i adsorbata [100]. Važnost afiniteta između adsorbata i rastvora, kao i interakcija između adsorbenta i rastvora, kao i molekula zagađivača, takođe utiče na efikasnost adsorpcije. Očekuje se da će kapacitet adsorpcije zavisiti od jačine interakcija između ova tri elementa adsorpcije [101].



Slika 2. Odnosi između tri komponente adsorpcionog sistema [100,101]

Membranski adsorbent se stvara dodavanjem funkcionalnih grupa na površinu i zidove pora polimernih umreženih membrana, omogućujući selektivno adsorbovanje ciljnih zagađivača. Ovaj adsorbent efikasno kombinuje adsorpcione osobine sa filtracionim performansama membrane. Kada zagađena voda prolazi kroz membranu, aktivna vezujuća mesta na funkcionalnim grupama interaguju sa ciljanim zagađivačima, uklanjajući ih iz vode uz visoku stopu adsorpcije i kapacitet [102]. Ovo je omogućeno zahvaljujući vrlo kratkoj kontaktnoj udaljenosti na submikronskom nivou između zagađivača i aktivnog vezujućeg mesta na membranskom adsorbentu.

2.6.1. Kinetika adsorpcionog procesa u šaržnom i protočnom sistemu

Kinetika adsorpcionog procesa u šaržnom i protočnom sistemu proučava brzinu adsorpcije supstanci na površinama adsorbenta u različitim sistemima primene. U šaržnom sistemu, adsorpcija se odvija kada se određena količina adsorbata dodaje na fiksnu količinu adsorbenta, često pod kontrolisanim uslovima, što omogućava detaljno praćenje promena koncentracije adsorbata (zagađivača) tokom vremena. Sa druge strane, u protočnom sistemu, adsorbatna smeša neprekidno protiče kroz adsorbent, što rezultira dinamičkim fluktuacijama koncentracije adsorbata (zagađivača) tokom vremena. Poređenje kinetičkih osobina ovih sistema omogućava bolje razumevanje efikasnosti adsorpcije u različitim praktičnim situacijama, istražujući kako se brzina i kapacitet adsorpcije menjaju u zavisnosti od načina rada i uslova eksperimenta. Matematički modeli (adsorpcioni kinetički modeli) najčešće korišćeni u linearnom i nelinearnom obliku za obradu podataka prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Kinetički modeli adsorpcije i njihovi eksplicitni izrazi u nelinearnom i linearnom obliku

Model	Jednačina	Parametri	Literatura
Pseudo-prvi red (PPR)	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$ $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_t - adsorpcioni kapacitet posle vremena t (mg g^{-1}); q_e - ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}); k_1 - konstanta brzine adsorpcije (min^{-1}); t - vreme kontakta (min);	[103,104]
Pseudo-drugi red (PDR)	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 - konstanta brzine adsorpcije ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); q_t - adsorpcioni kapacitet posle vremena t (mg g^{-1}); q_e - ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1});	[105]
Drugi red	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	k_2 - konstanta brzine adsorpcije drugog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); C_t i C_0 - koncentracije adsorbata u	[106]

	$\frac{t}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$	vremenu t i na početku adsorpcije (mg L^{-1});	
Elovičev model	$q_t = \frac{\ln t}{\beta} + \frac{\ln(a\beta)}{\beta}$	α - početna brzina sorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β - koeficijent desorpcije (g mg^{-1});	[107]
Unutarčestični model (Veber-Moris)	$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_{BL}$	k_{id} - konstanta brzine difuzije unutar čestica ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C_{BL} - konstanta koja odražava efekat graničnog sloja (mg g^{-1}) i direktno je proporcionalna debljini graničnog sloja;	[108,109]
Unutarčestični model (Dunvald-Vagner)	$q_t = q_e \sqrt{1 - e^{-K_{DV} t}}$ $K_{DV} = \pi^2 D_{DV} R^2$ $\log \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = - \left(\frac{K_{DV}}{2,303} \right) t$	K_{DV} - brzina difuzije (min^{-1}); D_{DV} - koeficijent difuzije ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$); R - radijus čestica adsorbenta ili površinsko-zapreminski radijus (m);	[66,110]
Model difuzije na homogenoj površini (MDHP)	$\frac{\partial q_t}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_t}{\partial r} \right)$ $\frac{q_t}{q_e} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n r \pi}{R} \exp \left[-\frac{D_s t \pi^2 n^2}{R^2} \right]$	D_s - koeficijent unutarčestične difuzije; r - radijalna pozicija adsorbenta; q_t - adsorpcioni kapacitet u vremenu t ;	[111]
Modifikovani Frojndlihov model	$q_t = K_{mF} t^{\frac{1}{m}}$ $\ln q_t = \ln K_{mF} + \frac{1}{m} \ln t$	K_{mF} - modifikovani Frojndlihov parametar difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/m}$); m - Kuo-Lotse parametar;	[91,112]

Kinetički model *pseudo-prvog reda* (PPR) koristi se za opisivanje brzine adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mesta za vezivanje adsorbata na površini adsorbenta. Ovaj model najbolje oslikava rane faze adsorpcionih procesa, posebno u prvih 20-30 minuta interakcije. Vrednost k_1 može se odrediti iz nagiba grafika, korišćenjem linearne regresije, a zavisi od početne koncentracije [113]. Model *pseudo-drugog reda* (PDR) zasniva se na pretpostavci da adsorpcija prati hemisorpciju drugog reda. Ovaj model podrazumeva da je stepen zauzetosti adsorpcionih centara proporcionalan kvadratu broja slobodnih i zauzetih mesta, koji su srazmerni delu adsorbovanih jona ili molekula zagađivača. Koristi se za opisivanje perioda adsorpcije, pri čemu, kada se dostigne ravnoteža, brzina adsorpcije postaje veoma mala. *Elovičev model* je široko primenjen za određivanje brzine adsorpcije, posebno kod hemisorpcije [107]. *Veber-Morisov model* se razmatra kada je difuzija adsorbata kroz adsorbent faza koja ograničava brzinu adsorpcije. Ovaj model se temelji na teoriji da je adsorpcioni kapacitet gotovo proporcionalan vrednosti $t^{0.5}$. Ako je difuzija unutar čestica jedini korak koji ograničava brzinu, tada je zavisnost q_t od $t^{0.5}$ prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak. Vrednosti C_i i k_{id} mogu se izračunati iz preseka i nagiba ove zavisnosti. *Dunvald-Vagnerov model* se koristi za proveru da li je unutarčestična difuzija jedini faktor koji određuje brzinu procesa adsorpcije. Ovaj model opisuje difuziju na homogenoj površini, omogućavajući prikaz prenosa mase na amorfnoj i homogenoj sferi. *Model difuzije na homogenoj površini* (MDHP) je tipičan model difuzije unutar čestica koji opisuje prenos mase u amorfnoj i homogenoj sferi.

Brojni matematički modeli su razvijeni kako bi se procenila efikasnost i primenljivost kolona, s obzirom na dinamiku interakcije između adsorbenta i adsorbata u protočnom sistemu sa fiksnim slojem adsorbenta. Precizno opisivanje ovog ponašanja je izazovno zbog dinamičkih procesa i reakcija koji se

odvijaju u koloni. Bohart-Adamsov, Jon-Nelsonov, Tomasov i Klarkov model su najčešće korišćeni za detaljnu analizu ovih interakcija.

Tabela 2. Nelinearne i linearne jednačine modela za analizu adsorpcije u koloni

Model	Jednačina	Parametri	Literatura
Bohart-Adamsov model	$\frac{C_0}{C} = 1 + \exp \left[K_{BA} \left(N_0 \frac{Z}{F} - C_0 t \right) \right]$ $\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = K_{BA} \left(N_0 \frac{Z}{F} - C_0 t \right)$	C_0 i C - ulazne i izlazne koncentracije adsorbata (mg dm^{-3}); K_{BA} - kinetička konstanta ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); F - linearna brzina (odnos protoka i poprečnog preseka kolone) (cm min^{-1}); Z - debljina ispune kolone (cm); N_0 - maksimalni kapacitet unosa zagađujuće materije po jedinici zapremine kolone (mg dm^{-3}), t - vreme tačke proboja (min);	[114]
Jon-Nelsonov model	$\frac{C_0}{C} = 1 + \exp \left[K_{JN} (\Theta - t) \right]$ $\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = K_{JN} (\Theta - t)$	C i C_0 - izlazna i ulazna koncentracija adsorbata (mol dm^{-3}); K_{JN} - Jon-Nelsonova konstanta protoka (min^{-1}); Θ - vreme koje je potrebno da se postigne tačka proboja kada je 50% koncentracija adsorbata u efluentu (min);	[115]
Tomasov model	$\frac{C}{C_0} = 1 + \exp \left[K_{Th} \left(\frac{q_0 m}{Q} - C_0 t \right) \right]$	K_{Th} - Tomasova konstanta protoka ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$); q_0 - ravnotežna adsorpcija po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}); m - masa adsorbenta u koloni (g); Q - protok vodenog rastvora (efluenta) kroz kolonu ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$);	[116]
Klarkov model	$\frac{C}{C_0} = (1 + A \exp(-rt))^{\frac{1}{n-1}}$	A i r (min^{-1}) - Klarkovi parametri; n - Frojndlihov parametar;	[117]

Bohart-Adamsov model široko se koristi za opis adsorpcije u dinamičkim uslovima. *Tomasov model* [118] često se primenjuje za procenu adsorpcionog kapaciteta i predviđanje probojnih tačaka, uz pretpostavku kinetike drugog reda i Lengmirove adsorpcione izoterme. *Jon-Nelsonov model* se temelji na verovatnoći adsorpcije za svaku molekul adsorbata i verovatnoći probojne tačke adsorbata u koloni tokom dinamičnog, kontinualnog procesa [119,120]. *Klarkov model* je koristan za procenu adsorpcionog kapaciteta na čvrstoj površini u odnosu na ravnotežnu koncentraciju adsorbata u tečnom rastvoru.

2.6.2. Izoterme adsorpcionog procesa

Izoterme adsorpcije opisuju kako se molekuli vezuju za površinu adsorbenta pri konstantnoj temperaturi, naročito u ravnotežnom stanju. Ovi modeli pružaju uvid u interakcije između molekula/jona adsorbata i adsorbenta, te pokazuju kako se adsorpcija menja sa koncentracijom adsorbata u tečnoj ili gasnoj fazi. Različiti modeli izotermi imaju različite pretpostavke, ali svi omogućavaju kvantitativni opis adsorpcionih procesa. Klasične izoterme poput Lengmirove i Frojndlihove često se koriste u tom

kontekstu, opisujući monoslojnu adsorpciju na homogenoj površini odnosno heterogenu adsorpciju sa nejednakom energetsom raspodelom na adsorbentu. Razumevanje ovih modela ključno je za optimizaciju adsorpcionih procesa u različitim industrijama. Jedna od glavnih primena modela izoterme adsorpcije je u razumevanju mehanizama i faktora koji utiču na adsorpciju na molekularnom nivou. U literaturi se može naći veliki broj ravnotežnih modela koji se koriste za modelovanje adsorpcije u vodenom rastvoru [121,122], neki od najznačajnijih su prikazani u Tabeli 3.

Tabela 3. Prikaz nelinearnih i linearnih jednačina modela adsorpcionih izoterme

Model	Jednačina	Parametri	Literatura
Lengmirov model	$q_e = \frac{(q_m K_L C_e)}{(1 + K_L C_e)}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	q_e i q_m - adsorpcioni kapacitet u stanju ravnoteže i maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹); K_L - Lengmirova konstanta (dm ³ mg ⁻¹); C_e - ravnotežna koncentracija (mg dm ⁻³);	[123,124]
Frojdndlihov model	$q_e = K_F C^{\frac{1}{n}}$ $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C$	K_F - Frojdndliхова konstanta (mg g ⁻¹)(dm ³ mg ⁻¹) ^{1/2} ; n - bezdimenzioni parametar inteziteta;	[125,126]
Dubinin-Raduškevičev model	$q_e = q_m \exp \left[-K_{DR} (RT)^2 \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right]$ $E_a = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$ $\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} (RT)^2 \left[\ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2$	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²) i q_m (mg g ⁻¹) - Dubinin-Raduškevičeve konstante; R - univerzalna gasna konstanta (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹); E_a - adsorpciona energija (J mol ⁻¹);	[127]
Temkinov model	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e), \quad B = \frac{RT}{b}$ $q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	b - Temkinova izotermna konstanta; A_T - ravnotežna konstanta Temkinove izoterme (dm ³ mg ⁻¹); B - Temkinova konstanta koja ukazuje na adsorpcionu toplotu (J mol);	[122,128]

Lengmirova izoterma opisuje adsorpciju u monosloju, pri čemu postoji ograničen broj aktivnih mesta na površini adsorbenta za vezivanje molekula adsorbata. Aktivni centri su energetski jednaki, interakcije između adsorbovanih molekula se ne dešavaju, i čestice adsorbata se ne kreću po površini adsorbenta. Adsorpcija se završava kada se dostigne ravnoteža [129,130]. S druge strane, *Frojdndliхова izoterma* opisuje višeslojnu adsorpciju na heterogenim površinama adsorbenta koje imaju različite energije adsorpcije zbog različitih aktivnih centara. Frojdndliхов parametar $1/n$ meri jačinu adsorpcije: kada je $n = 1$, adsorpcija je linearna i nezavisna od koncentracije, dok $1/n < 1$ ukazuje na monoslojnu adsorpciju (Lengmirov izotermni model), a $1/n > 1$ na kooperativnu adsorpciju i veću adsorpciju pri nižim koncentracijama. Vrednost $1/n$ blizu 0 znači da je površina adsorbenta heterogenija. Nedostatak Frojdndliховog modela je što ne predviđa maksimalnu adsorpciju, iako eksperimentalni podaci pokazuju da količina adsorbata ne raste neograničeno sa povećanjem njegove koncentracije u rastvoru [131]. Nedostatak Frojdndliховog adsorpcionog modela je što nije predviđeno postojanje maksimalnog vezivanja adsorbata za površinu adsorbenta, iako se eksperimentalno vidi da količina adsorbata koja se adsorbuje ne raste neograničeno sa porastom njegove koncentracije u rastvoru. *Temkinova izoterma*, za razliku od Lengmirove, pretpostavlja da površina adsorbenta ima mesta sa različitim energijama adsorpcije. Usled interakcija između adsorbenta i adsorbata, energija adsorbovanih molekula se linearno

smanjuje. Pri vrlo niskim koncentracijama adsorbata, dolazi do potpune adsorpcije na mestima sa visokom energijom [132]. *Dubinin-Raduškevičeva izoterma* opisuje mehanizam i prirodu adsorpcionog procesa, naročito na poroznim adsorbentima uz pretpostavku da se adsorbat vezuje za površinu adsorbenta fiziosorpcijom. Ona se zasniva na Polani-Dubininovoj teoriji, koja sugerise da je mehanizam adsorpcije u porama baziran na zapreminskom punjenju, a ne na formiranju filma na zidovima pora. Pored toga, ovaj model pretpostavlja da je energija adsorpcije gotovo ista za sva adsorpciona mesta i da su ta mesta ravnomerno raspoređena unutar pora.

2.6.3. Termodinamika adsorpcionog procesa

Termodinamika adsorpcionog procesa proučava energetske promene i termičke osobine tokom adsorpcije supstanci na površinama adsorbenta. Nakon dostizanja ravnotežnog stanja, moguće je odrediti osnovne termodinamičke parametre. Ova disciplina istražuje kako se entalpijske i entropijske promene odvijaju tokom adsorpcije, što omogućava bolje razumevanje termodinamskih uslova pod kojima se odvija ovaj proces. Spontanost adsorpcionog procesa kvantifikuje se analizom parametara kao što su Gibsova energija (ΔG°), entalpija adsorpcije (ΔH°) i entropija adsorpcije (ΔS°). Ovi parametri pomažu u optimizaciji adsorpcionih procesa za različite primene, od ekološkog prečišćavanja do industrijskih aplikacija. Navedeni parametri mogu se odrediti korišćenjem Vant-Hofovih termodinamičkih jednačina [133–135]. U originalnoj Vant-Hofovoj jednačini figuriše konstanta ravnoteže, koja se ne može odrediti analitičkim metodama. Zbog toga naučnici pribegavaju korišćenju parametara koji po vrednostima odgovaraju konstanti ravnoteže, kao što je bezdimenziona Lengmirova konstanta [136]. Vant-Hofove jednačine kojima se opisuje termodinamika adsorpcionih procesa su:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (1)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2)$$

Gde su T (K) - apsolutna temperatura, R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) - univerzalna gasna konstanta, K_L ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) - Lengmirova adsorpciona konstanta. Vrednosti promene entalpije (ΔH°) i promene entropije (ΔS°) se izračunavaju iz nagiba i odsečka dijagrama zavisnosti $\ln(K_L) - T^{-1}$, redom, uz pretpostavku da je sistem postigao stacionarne uslove.

2.7. Kinetika fotodegradacionog procesa

Katalitička aktivnost ZnO katalizatora pod UV–Vis svetlom može se oceniti poređenjem prividnih konstanti brzine. Shodno tome, kinetika razgradnje anjonskih i katjonskih boja ispitivana je korišćenjem kinetike nultog, prvog i drugog reda prema sledećim jednačinama (3-5) [137]:

$$C - C_0 = -k_0 t \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (5)$$

Gde su C_0 i C (mg L^{-1}) - koncentracije analizirane boje na početku i nakon vremena t (min), a k_0 ($\text{mg min}^{-1} \text{ L}^{-1}$), k_1 (min^{-1}) i k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) su odgovarajuće konstante brzine za kinetiku nultog, prvog i drugog reda.

2.8. Instrumentalne metode karakterizacije

Instrumentalne metode karakterizacije predstavljaju ključne tehnike u analizi materijala i njihovih svojstava, koristeći različite instrumente za detaljno ispitivanje. *Spektroskopske metode*, uključujući UV-VIS spektroskopiju, infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom transformacijom (FTIR), atomsku apsorpcionu spektroskopiju (AAS), Raman spektroskopiju, rentgensku fotoelektronsku spektroskopiju (XPS) i nuklearnu magnetnu rezonancu (NMR), omogućavaju identifikaciju hemijskih elemenata i funkcionalnih grupa, kao i određivanje strukture molekula. *Hromatografske tehnike*, kao što su tečna hromatografija visokih performansi (HPLC) i gasna hromatografija (GC), koriste se za razdvajanje i analizu komponenti smeša. Masena spektrometrija omogućava analizu masa i struktura molekula kroz jonizaciju i merenje odnosa masa i naelektrisanja jona. *Difrakcijske metode*, poput rentgenske difrakcije (XRD) i neutronske difrakcije, pomažu u određivanju kristalnih struktura materijala. *Mikroskopske tehnike*, uključujući skenirajuću elektronsku mikroskopiju sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), transmisiju elektronsku mikroskopiju (TEM) i mikroskopiju atomskih sila (AFM), omogućavaju ispitivanje materijala na nanometarskom nivou. *Brunauer-Emmett-Tellerova metoda* (BET) spada u grupu tehnika za određivanje površinskih karakteristika materijala, posebno površinske oblasti i poroznosti. Izbor metode zavisi od vrste materijala i informacija koje se žele dobiti, a svaka od ovih tehnika doprinosi sveobuhvatnom razumevanju svojstava i strukture materijala. Zahvaljujući navedenim instrumentalnim metodama moguće je s velikom preciznošću utvrditi hemijski sastav mineralnih adsorbenata.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je tehnika koja meri apsorpciju infracrvenog zračenja u uzorku. Ova metoda pruža podatke o funkcionalnim grupama prisutnim u materijalu, što olakšava identifikaciju hemijskih veza i molekularnih struktura. FTIR je posebno korisna za detekciju hemijskog sastava i funkcionalnih grupa na površini uzoraka. FTIR funkcioniše tako što meri apsorpciju infracrvene svetlosti koja prolazi kroz uzorak, razjašnjavajući vibracione modove molekularnih veza. Rezultantni spektar pokazuje prisutne funkcionalne grupe kroz specifične frekvencije vibracija, koje se pojavljuju kao trake u spektru. Ove trake omogućavaju identifikaciju hemijskih veza. Koristi se za karakterizaciju tj. detekciju funkcionalnih grupa svih organskih i većinu neorganskih jedinjenja [138].

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS) predstavlja hibridnu metodu koja kombinuje mikroskopiju i analitičke tehnike za ispitivanje površine uzorka i određivanje njegovog elementarnog sastava. Ova tehnika je ključna za sveobuhvatnu karakterizaciju materijala, jer omogućava analizu površinske morfologije i elementarnog sastava uzorka. SEM funkcioniše tako što koristi fokusirani elektronski snop koji skenira uzorak u rasterskom šablonu, dok se rezultantni sekundarni elektroni prikupljaju kako bi se stvorile detaljne slike sa visokom rezolucijom, uvećane između 10 i 1.000.000 puta, omogućavajući uvid u površinske strukture na nanometarskom nivou. EDS, deo SEM-EDS sistema, koristi karakteristične rendgenske zrake koje se emituju kada elektronski snop interaguje sa uzorkom. Kada visokoenergetski elektroni udaraju atome u uzorku, izbacuju elektrone iz unutrašnjih ljuski, što dovodi do stvaranja praznih mesta. Elektroni sa viših nivoa zatim prelaze u ta prazna mesta, emitujući karakteristične rendgenske zrake. EDS detektuje ove zrake i analizira ih, pružajući kvalitativne i kvantitativne podatke o elementarnom sastavu uzorka [138].

Difrakcija X-zraka na raspršenim uzorcima (XRD) je nedestruktivna metoda koja se koristi za analizu kristalne strukture materijala. Kada se uzorak izloži rendgenskim zracima, nastaju obrasci difrakcije koji omogućavaju identifikaciju kristalnih faza, veličine kristalita i parametara rešetke. Ova tehnika je ključna za razumevanje strukturalnih karakteristika materijala. XRD funkcioniše na osnovu interakcije rendgenskih zraka sa kristalnom rešetkom uzorka. Kada rendgenski zraci udaraju na uzorak, difraktuju se pod određenim uglovima u zavisnosti od kristalne strukture. Difrakcioni obrazac se snima na detektoru, a analiza spektra omogućava dobijanje kristalografskih informacija kao što su kristalne faze, orijentacija i parametri kristalne rešetke. XRD je veoma korisna za karakterizaciju strukturnih osobina kristalnih materijala [139].

BET metoda koristi se za određivanje specifične površine i analizu poroznosti materijala, pružajući važne informacije o teksturama materijala i njihovim potencijalnim primenama u oblastima kao što su kataliza ili adsorpcija gasa. Ova metoda se zasniva na procesu adsorpcije molekula gasa, obično azota, na površini uzorka pri temperaturi ključanja i atmosferskom pritisku. U početku se adsorbuje monosloj molekula gasa na površini uzorka, dok se sa povećanjem pritiska razvija višeslojna adsorpcija. Analizom izoterme adsorpcije, BET metoda koristi matematički model za izračunavanje specifične površine. Ova tehnika omogućava uvid u površinske karakteristike, uključujući poroznost i ukupnu površinu, koje su ključne za procenu reaktivnosti i mogućnosti primene materijala [138].

Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS) i *atomska emisiona spektroskopija* (engl. *Atomic Emission Spectroscopy, AES*) su ključne analitičke tehnike za određivanje hemijskog sastava materijala. AAS je široko primenjivana kvantitativna metoda koja se koristi za merenje koncentracija elemenata u uzorcima. Ova tehnika funkcioniše na principu merenja apsorpcije svetlosti specifičnih talasnih dužina od strane atoma u gasnoj fazi, omogućavajući precizno kvantifikovanje metala u tragovima. Suprotno tome, AES pruža alternativan pristup analizi elemenata. Ova metoda detektuje svetlost koju emituju atomi kada su pobuđeni izvorima energije, nudeći kako kvalitativne, tako i kvantitativne informacije o elementima prisutnim u uzorku. Kada se atomi vrate u svoje osnovno energetske stanje, emituju svetlost karakterističnih talasnih dužina koja se zatim analizira za određivanje elementarnog sastava uzorka. Kombinovanjem AAS i AES, istraživači dobijaju sveobuhvatan set alata za analizu hemijskog sastava materijala. Dok AAS pruža visoku osetljivost i selektivnost za analizu elemenata u tragovima, AES omogućava analizu različitih materijala kroz različite izvore pobuđivanja. Ove metode zajedno omogućavaju detaljno istraživanje hemijskog sastava i strukture uzoraka.

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) zasniva se na analizi fluorescencije elektrona koje pobuđuju rendgenski zraci i proučavanju odgovarajući pikovi u spektru. Elektroni u svim elementima imaju karakteristične energetske nivoe vezivanja, što rezultira pojavom niza pikova na određenim kinetičkim energijama u fotoelektronskom spektru. Kroz analizu ovih pikova, moguće je izvršiti kvalitativnu analizu uzorka i identifikovati prisutne elemente i njihovu koncentraciju. S obzirom na to da je energija pobudnog zračenja poznata, spektar se obično prikazuje u funkciji energije veze (eV). Energija veze elektrona u atomu zavisi od nivoa sa kojeg dolazi fotoemisija, oksidacionog stanja atoma i njegovog lokalnog okruženja, što može uzrokovati male promene u položaju piksela, poznate kao hemijski pomaci (*chemical shifts*). Ove karakteristike predstavljaju jednu od glavnih prednosti XPS metode [139].

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) pruža izuzetno visoko uvećanje, koje može da dostigne čak 107 puta, kao i mogućnost prikazivanja mikrostruktura uzoraka do nano veličine sa izuzetnom rezolucijom. U standardnom TEM uređaju, elektroni se ubrzavaju do energija u rasponu od 100 do 400 keV, dok elektromagnetna sočiva fokusiraju elektronski snop u zrakasti snop prečnika oko 1 nm, usmeravajući ga na pripremljeni uzorak materijala, obično u veoma tankom sloju debljine do 200 nm. Transmitovani elektronski snop se zatim detektuje pomoću fluorescentnog ekrana, fotofilma ili kamere. Rasejanje dela upadnih elektrona na kristalnoj rešetki materijala stvara difrakcione slike, dok neelastično rasejanje drugih elektrona na nehomogenostima materijala (kao što su nizovi atoma, granice faza, dislokacije i defekti) izaziva promene u intenzitetu transmitovanog snopa. Ove promene omogućavaju generisanje elektronskih transmisivnih slika sa rezolucijom koja se kreće od nekoliko nanometara do oko 50 pm [138].

Ultravioletno-vidljiva spektroskopija (UV-Vis) poznata je i kao elektronska apsorpciona spektroskopija, jer molekuli prilikom apsorpcije zračenja prelaze između različitih elektronskih energetskih nivoa. Apsorpcija zračenja u UV opsegu (190-400 nm) i vidljivom opsegu (400-800 nm) izaziva ove prelaze. Načela elektronskih prelaza, kao i instrumenti koji se koriste za njihovo beleženje, isti su za oba spektralna područja. Elektronski prelaz se odvija prema Frank-Kondonovom principu, koji kaže da se prelaz događa toliko brzo da se međuatomsko rastojanje u vibrirajućem molekulu tokom prelaza ne menja značajno [140]. Ova metoda omogućava analizu hemijskih sastava i struktura materijala kroz proučavanje kako različiti uzorci apsorbuju svetlost na različitim talasnim dužinama. Princip rada UV-Vis spektroskopije se zasniva na interakciji između svetlosti i molekula u uzorku. Kada

uzorak apsorbira svetlost, dolazi do prelaza između energetski različitih stanja u molekulama. Merenjem apsorpcije svetlosti na specifičnim talasnim dužinama, spektroskopija omogućava identifikaciju prisutnih supstanci i kvantifikaciju njihovih koncentracija [140].

Raman spektroskopija omogućava detaljno ispitivanje vibracionih modova molekula u uzorcima, pružajući važne informacije o njihovoj molekularnoj strukturi i hemijskim vezama [140]. Ova metoda se zasniva na Raman efektu, gde se laserska svetlost raspršuje neelastično, uzrokujući promenu talasne dužine svetlosti koja je povezana sa vibracionim i rotacionim energetskim nivoima molekula u uzorku. Analizom promena u talasnoj dužini raspršene svetlosti, Raman spektroskopija generiše spektar u kojem pikovi odražavaju specifične vibracione modove, omogućavajući identifikaciju hemijskih veza i strukture materijala. Tehnika je široko primenjena u hemiji, materijalima, biologiji i farmaciji za analizu hemijskog sastava, identifikaciju materijala, istraživanje strukturnih osobina i praćenje promena u materijalima, pri čemu se izdvaja zbog svoje neinvazivnosti i sposobnosti da analizira uzorke u njihovom prirodnom stanju [141].

Nuklearna magnetska rezonanca (NMR) je napredna analitička tehnika koja omogućava detaljno istraživanje molekulske strukture i dinamike materijala na atomskoj skali. Metoda se zasniva na interakciji između atomskih jezgara, kao što su ^1H ili ^{13}C , i jakog magnetnog polja. Kada se uzorak izloži magnetnom polju, nuklearni spinovi jezgara se usklađuju sa poljem [142]. Primena radiofrekventnih talasa uzrokuje prelazak između različitih energetskih nivoa, što rezultira stvaranjem detektabilnog signala. Analizom NMR spektra, koji prikazuje frekvencije prelaza između ovih energetskih nivoa, moguće je precizno odrediti hemijsko okruženje atomskih jezgara i strukturu molekula [142].

Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC) je sofisticirana analitička tehnika koja se koristi za efikasnu separaciju, identifikaciju i kvantifikaciju komponenti u tečnim uzorcima. Ova metoda funkcioniše na principu tečne hromatografije, pri čemu uzorak prolazi kroz kolonu ispunjenu stacionarnom fazom dok mobilna faza (rastvarač) pokreće uzorak kroz kolonu. Komponente uzorka se razdvajaju na osnovu njihovih različitih afiniteta prema stacionarnoj i mobilnoj fazi. Nakon separacije, komponente se detektuju pomoću različitih tipova detektora, uključujući UV-Vis spektrofotometre, fluorescencijske detektore, ili masene spektrometre, što omogućava analizu prisutnosti i koncentracije svake komponente. Korišćenjem HPLC metode moguće je precizno kvantifikovati komponente i odrediti njihove koncentracije na osnovu vremena zadržavanja i veličine pikova u hromatogramu [143].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sirovi materijali i korišćene hemikalije

Za istraživanja koja su prikazana u ovoj doktorskoj disertaciji korišćeni su sirovi materijali koji predstavljaju nusproizvod procesa obrade tekstila i berbe konoplje sa poljoprivrednog zemljišta. Pamučni lintersi su dobijeni iz Loznice (Srbija), firma *Viskoza a.d.*, a konopljna vlakna iz Novog Sada (Srbija) od strane kompanije *Konobeton d.o.o.*

Spisak svih korišćenih hemikalija po imenima njihovog proizvođača i zemljama porekla:

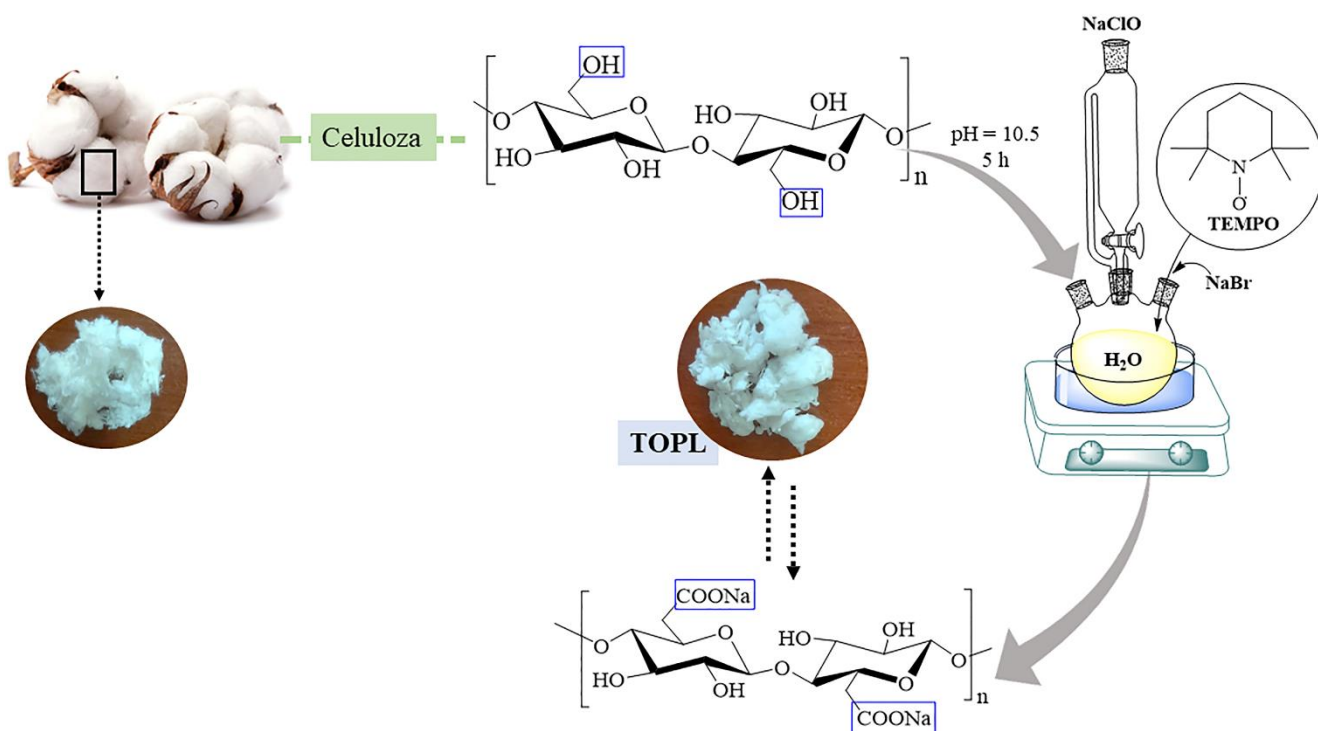
- *Acros*, Sjedinjene Američke Države: natrijum bromid (NaBr), natrijum hipohlorit (NaOCl), hloroform (CHCl_3), tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, THF);
- *Fluka AG*, Švajcarska: glacijalna sirćetna kiselina (CH_3COOH 99,5%), 1,2-propan-diol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), limunska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, LK);
- *Sigma-Aldrich*, Nemačka: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$, 98%, TEMPO), propilen glikol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, PG), tetrabutil titanat ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, TBT), anhidrid maleinske kiseline ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, MA), ksilen (C_8H_{14}), hidrohinon (C_6H_4 -1,4-(OH) $_2$, HQ), kraft lignin (KL), metil etil keton peroksid ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_6$, MEKP), kobalt oktoat ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{CoO}_4$, Co-oct), glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 99,5%), Kristal violet (engl. *Crystal violet*, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$, CV), cink oksid (ZnO), dimetilformamid ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), sumporna kiselina (H_2SO_4 , 95-97%), kalijum hidroksid (KOH), urea (NH_2CONH_2 , U), dimetil sulfoksid ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, DMSO), holin hlorid ($(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HH), natrijum citrat dihidrat ($\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}_3\text{O}_9$), diizopropilkarbodiimid ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$, DiPC), dimetilaminopiridin ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$, DMAP), 5-[(formil oksimetil)]furfural ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, FMF), akrilol hlorid ($\text{C}_3\text{H}_3\text{ClO}$);
- *Thermo Fisher Chemical*, Sjedinjene Američke Države: tetra-n-butilamonijum hidroksid ($\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}$, TBAOH), kalijum hlorid (KCl), standardi hroma i arsena (1000 mg L^{-1}), (3-Aminopropil)trimetoksilan ($\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$, 97%, APTMS);
- *RKS Kompoziti d.o.o.*, Srbija: Diizononil ftalat ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_9\text{H}_{19})_2$) i otpadni poli(etilen tereftalat) ($(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$, PET).
- *Zorka Pharma-HEMIJA d.o.o.*, Srbija: natrijum hlorid (NaCl), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95 %), azotna kiselina (65%, HNO_3), bakar(II)nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),
- *Merck*, Nemačka: Kongo crvena boja (engl. *Congo red*, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, CR), Kiselo žuta 36 (engl. *Acid yellow 36*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, AY36), Kiselo zelena 25 (engl. *Acid green 25*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$, AG25), Kiselo plava 92 (engl. *Acid blue 92*, $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{NaO}_{10}\text{S}_3$, AB92), natrijum nitrat (NaNO_3), natrijum nitrit (NaNO_2), srebro nitrat (AgNO_3), kalijum hromat (K_2CrO_4), metil-cijanoakrilat (MeCN), trietilamin ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, TEA);
- *Centrohem d.o.o.*, Srbija: natrijum benzoat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$), natrijum 4-nitrobenzoat ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_4$), natrijum 4-aminobenzoat ($\text{C}_7\text{H}_6\text{NNaO}_2$);
- *Alkaloid*, Republika Severna Makedonija: hlorovodonična kiselina (HCl), natrijum dihidrogen fosfat monohidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), natrijum fosfat dibazni dihidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- *Novozymes*, Danska: Lakaza iz bakterije *Mocrobolus termofila* izražen u gljivi *Aspergillus oryzae* (Novozym® 51003);
- *Lachema*, Češka: natrijum hidroksid (NaOH);
- *BASF*, Nemačka: natrijum hlorit (NaClO_2);
- *Kemika*, Hrvatska: kalcijum acetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- *Jelen Do d.o.o.*, Srbija: kalcijum hidroksid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- *Karl Rot*, Nemačka: olovo nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$);
- *B.D.H. Standard Stain*, Engleska: Metilensko plavo (engl. *Methylene blue*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{SClN}_3$, MB);
- *Lafarge d.o.o.*, Srbija: portland cement;
- *Tr Gravel*, Srbija: pesak;
- Uzorak zemljišta prikupljen je sa poljoprivrednog zemljišta u selu Bečmen, Surčin, Srbija (GPS koordinata 44.7807° N, 20.2029° E).

3.2. Predtretman i hemijske modifikacije pamučnih lintersa i konopljinih vlakana

Predtretman konopljinih vlakana urađen je kako bi se uklonile sve nečistoće s obzirom da predstavljaju otpad zaostao na poljoprivrednom zemljištu nakon berbe konoplje. Za razliku od konoplje, pamučni lintersi se stvaraju kao nusproizvod procesa obrade tkanine tako da su odmah hemijski tretirana, bez pripreme. Konopljna vlakna su nekoliko puta isprana destilovanom vodom i etanolom kako bi se uklonile nečistoće i povećala površinska reaktivnost, nakon čega je sušen na sobnoj temperaturi tokom 48 h. Dobijena čista vlakna su korišćena za hemijsku modifikaciju.

3.2.1. Oksidacija pamučnih lintersa sa TEMPO agensom (TOPL)

Oksidacija pamučnih lintersa izvršena je u sistemu TEMPO/NaBr/NaClO prema proceduri koju je opisala Jovana M. [144]. Količine od 0,005 g TEMPO radikala i 0,050 g NaBr su rastvorene u troglom balonu sa 750 ml destilovane vode u koju je dodato 10 g pamučnih lintersa. Potom je uz neprestano mešanje na magnetnoj mešalici započeta oksidacija dodavanjem rastvora NaClO, kojoj odgovara 12 mmol NaClO/g celuloze u pripremljenu smešu. pH suspenzije je održavan na 10,5 na sobnoj temperaturi tokom 5 sati dodavanjem rastvora 0,5 M NaOH. Da bi se održala pH vrednost tokom oksidativnog procesa i sprečile neželjene sporedne reakcije koje mogu nastati pri nižem pH (npr. hipohlorit postaje preagresivan i neselektivan oksidans, a takođe se smanjuje reaktivnost TEMPO radikala [55,56,145]) korišćen je otvoreni pH-stat [146]. Oksidacija je završena dodavanjem etanola. TEMPO oksidovani pamučni lintersi su prvo dobro isprani destilovanom vodom i etanolom nekoliko puta, zatim potopljeni u 0,01 M HCl tokom 1 sata kako bi se konvertovale formirane COONa u COOH grupe, i na kraju isprani vodom u bihnerovom (eng. *Büchner*) levku. Dobijeni oksidisani lintersi (TOPL) su čuvani vlažni na 5 °C (Slika 3).

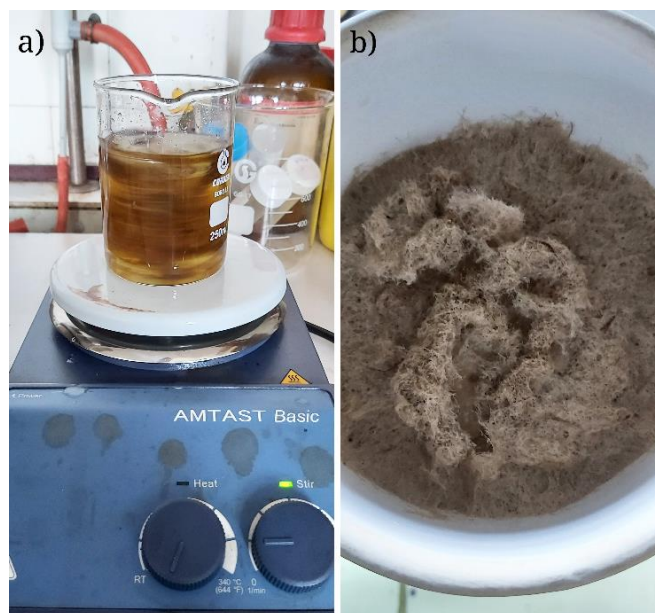


Slika 3. Šema TEMPO oksidacije pamučnih lintersa po sistemu TEMPO/NaBr/NaClO

3.2.2. Delignifikacija konopljinih vlakana u DMSO/TBAOH reaktivnom medijumu (RKV)

Prvi korak hemijske modifikacije konopljinih vlakana predstavlja njihovu delignifikaciju, tačnije regeneraciju celuloze u sistemu DMSO/TBAOH. Regenerisana celulozna vlakna konoplje (RKV) pripremljena su korišćenjem niskotoksičnog rastvaračkog sistema baziranog na dimetil sulfoksidu

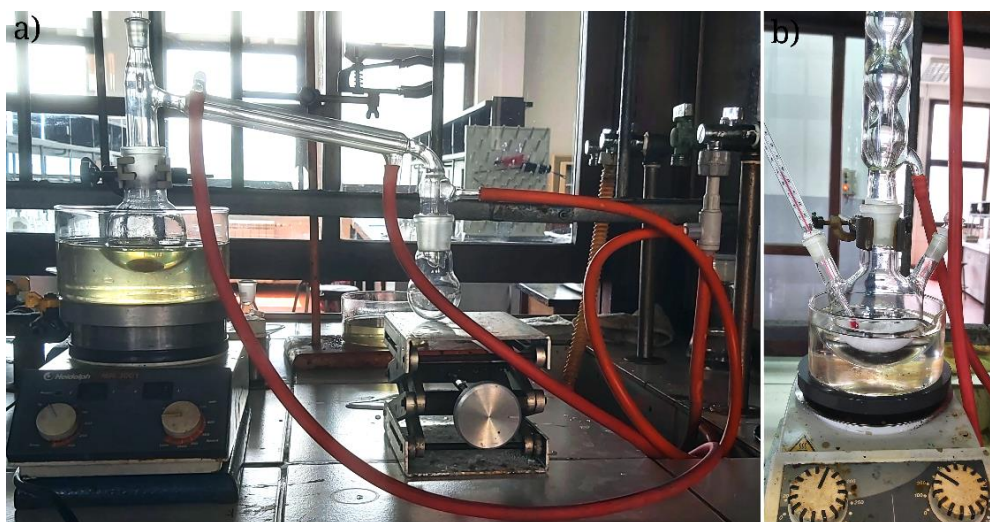
(DMSO), koji može rastvoriti celulozu pri sobnoj temperaturi. Prema literaturi [147], DMSO je kombinovan sa vodenim rastvorom TBAOH jer ima visoku rastvorljivost i blagi proces delignifikacije celuloze, kako bi se obezbedila defibrilacija vlakana. Konopljna vlakna (0,3g) su dispergovana u DMSO-u (32 ml) mešanjem na magnetnoj mešalici tokom 15 minuta na sobnoj temperaturi (Slika 4a). Zatim je dodata 9 puta manja zapremina TBAOH (4 ml) i cela smeša se mešala još 5 minuta. Nakon 10 minuta, celuloza je regenerisana postepenim dodavanjem 200 ml vode, nakon čega je uzorak filtriran pod vakuumom (Slika 4b) i dobro ispiran vodom dok suspenzija nije postala neutralna. Regenerisana vlakna su čuvana na 4 °C.



Slika 4. Konopljna vlakna (a) u procesu delignifikacije u sistemu DMSO/TBAOH i (b) nakon filtriranja na vakuumu (RKV)

3.2.3. Primena sintetisanog NADES-a za funkcionalizaciju konopljinih vlakana (HHH-UKV)

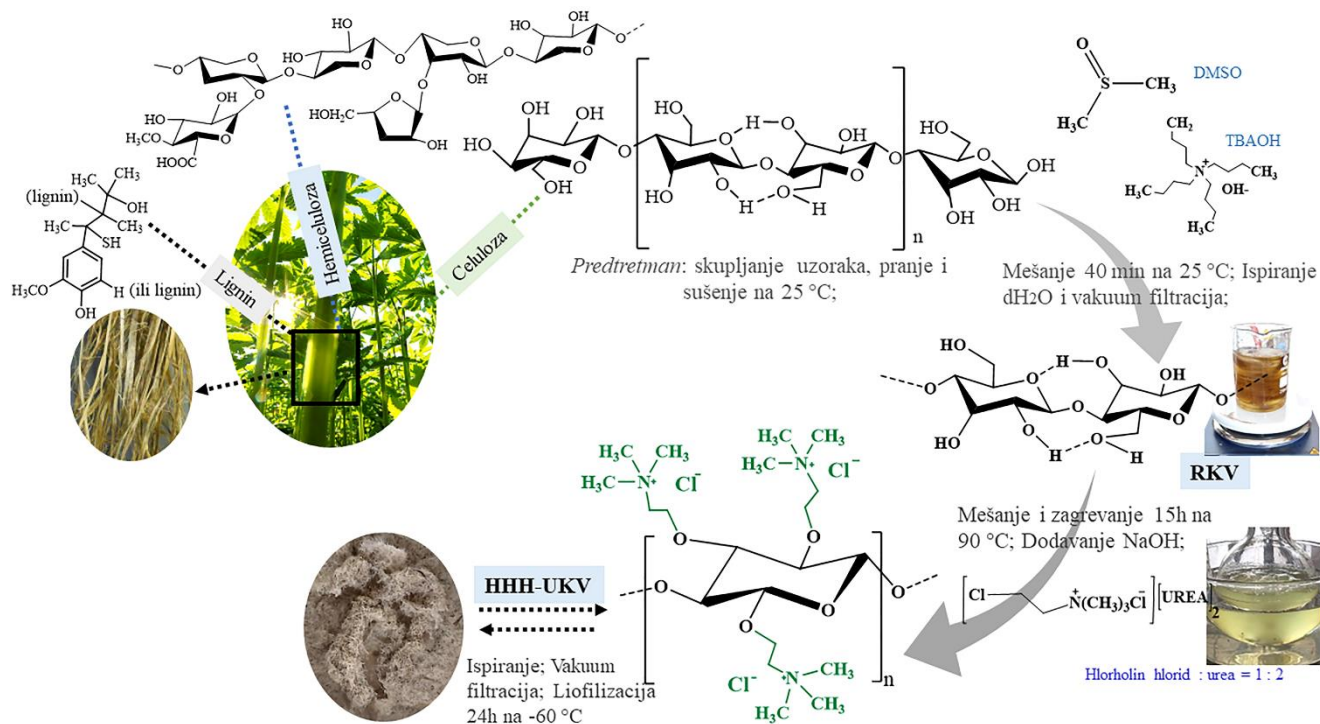
Pripremljena RKV tretirana su u drugom koraku sa prirodnim dubokim eutektičkim rastvaračem (NADES), koji čine sintetisani hlorholin hlorid (HHH) i urea. HHH je sintetisan prema proceduri iz publikacije [148] mešanjem 2,9 g (20,1 mmol) HH i 20 ml SOCl_2 u jednogrloj balonu sa hladnjakom, u uljanom kupatilu tokom 2 sata na 200 °C. Nakon rastvaranja, smeša je ostavljena da se ohladi, a zatim je sprovedena vakuum destilacija (Slika 5a) na 80 °C dok se rastvarač nije izdvojio. Sintetisani proizvod (HHH) bio je bele boje u obliku praha. NADES je pripremljen u trogrloj balonu mešanjem sintetisanog HHH (2,5 g, ~81%) i komercijalne uree (1,81 g) (Slika 5b) [148] u molarnom odnosu 1:2 na 80 °C tokom 45 minuta, dok se nije formirao homogeni tečni rastvor. Nakon toga je 0,1 g prethodno tretiranih vlakana natopljeno sa 5 ml ohlađenog NADES-a i dodato je 0,372 g NaOH. Reakciona smeša je mešana 15 sati na 90 °C. Modifikovana vlakna konoplje (HHH-UKV) su isprana dejonizovanom vodom, a zatim liofilizovana 24 sata na -60 °C. Tako modifikovana vlakna korišćena su za proizvodnju konopljine membrane (HHH-UKM). Na Slici 5 prikazana je aparatura korišćena u drugom koraku modifikacije vlakana.



Slika 5. Laboratorijska aparatura korišćena za (a) destilaciju sintetisanog HHH i (b) sintezu NADES-a

3.3. Priprema pamučnih i konopljinih membrana kao bio-sorbenta

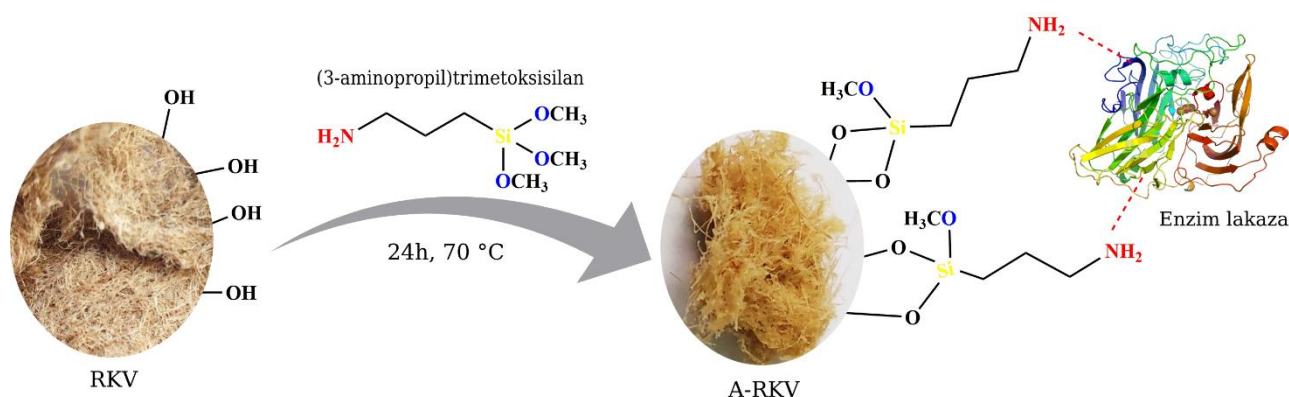
Metoda pripreme membrana izvedena je s ciljem uspostavljanja optimalnog odnosa konstituenata materijala, kako bi se postigla ravnoteža između adsorpcionih performansi i mehaničke čvrstoće finalnog proizvoda. Na taj način, pravljenje membrana ima za cilj formiranje materijala za sorpciju koji poseduje uravnotežena svojstva, uključujući mehaničku čvrstoću i odgovarajuću količinu površinskih funkcionalnih grupa. Proces umrežavanja TOPL i HHH-UKV pri formiranju membrane je izveden na sledeći način: TOPL/HHH-UKV su esterifikovani, tj. umreženi, koristeći limunsku kiselinu (LK) u masenom odnosu 1:0,15 (100 g TOPL:150 cm³ LK rastvora, 0,52 mol dm⁻³) [149]. LK je prvo rastvorena u 150 cm³ dimetilformamida (DMF) i pomešana sa 100 g TOPL koristeći mehanički mešač (pri 60 rpm) 15 minuta na sobnoj temperaturi. Nakon toga, dodato je 19,6 g diizopropilkarbodiimida (DiPC) (0,156 mol) i 2 g dimetilaminopiridina (DMAP) (10 mol.% u odnosu na DiPC). Sadržaj je podeljen u šest aluminijumskih kiveta (maksimalni pritisak od 10 bara) i postavljen u termošejker (Thermo Scientific™ - Digital Heating Shaking Drybath, Sjedinjene Američke Države) koji obezbeđuje grejanje na 100 °C tokom 6 sati pri brzini mešanja od 150 rpm. Nakon 6 sati, kako bi se uklonio višak DMF-a, tretirani materijal je presovan između poroznih aluminijumskih ploča (sa porama od 0,2 mm) u presi pod opterećenjem od 20-30 kN, uz dodatno grejanje na 100 °C tokom 4 sata, što dovodi do stvaranja kompaktnog materijala (debljine 4 mm) kao rezultat umrežavanja (formiranja estarskih veza). Dobijeni materijal je izvađen iz kalupa, tri puta ispran sa 40 vol.% etanola, a zatim i vodom. Ceo proces proizvodnje HHH-UK membrana je isti. Šema tretmana od sirovog vlakna konoplje do sinteze HHH-UKV, prikazana je na Slici 6.



Slika 6. Šema primenjenih modifikacija konopljinih vlakana pre pripreme HHH-UKM

3.4. Amino funkcionalizacija modifikovanih konopljinih valakana za imobilizaciju lakaze

Modifikovana vlakna konoplje iz prvog koraka, tj. RKV (potpoglavlje 3.2.2.), presovana su pri 8 MPa na sobnoj temperaturi tokom 5 minuta, a zatim su dodatno modifikovana (3-Aminopropil)trimetoksisilanom (APTMS). Uvođenjem amino grupa povećava se afinitet vlakana za komercijalnu pripremu lakaze iz bakterije *Mocrobulus thermophilus*, izražene u gljivi *Aspergillus oryzae*, čime se poboljšava interakcija sa enzimom i omogućava stabilna imobilizacija. Proces silanizacije izveden je u troglom balonu prema sledećoj proceduri: 2,5 g presovanih RKV suspendovano je u 0,625 ml APTMS-a i 80 ml etanola na 70 °C tokom 24 sata (Slika 7). Nakon hlađenja, dobijeni proizvod (A-RKV) je filtriran, temeljno ispran tolueonom i etanolom, osušen pod vakuumom na 50 °C/2000 Pa tokom 6 sati.

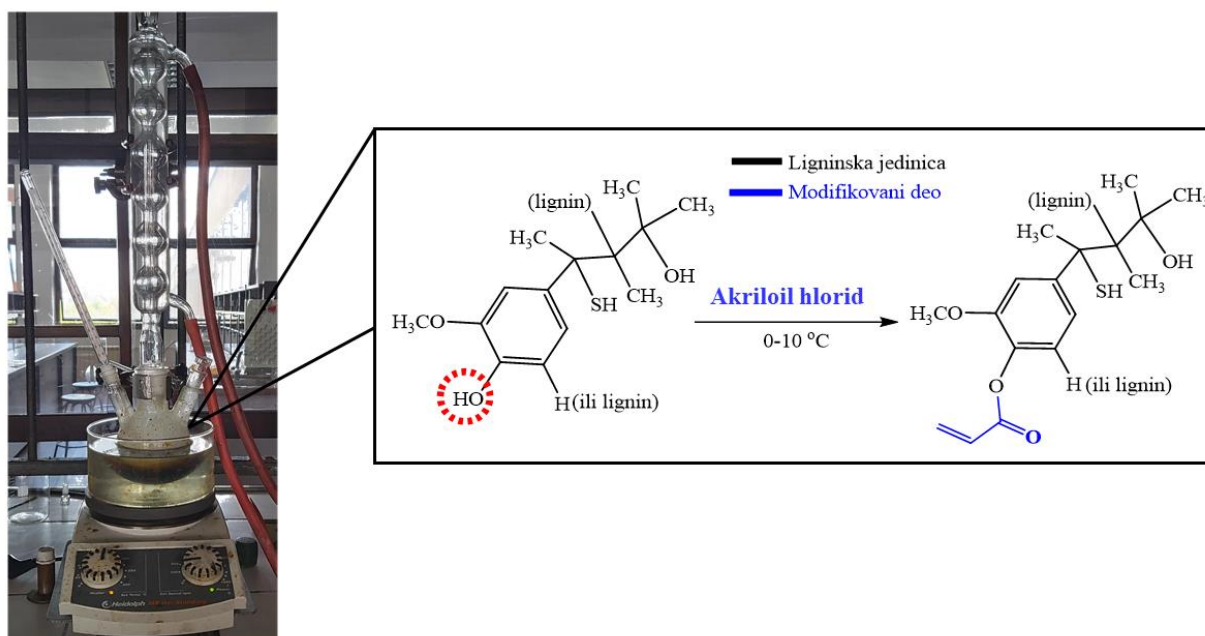


Slika 7. Šematski prikaz modifikacije površine RKV-a koristeći (3-Aminopropil)trimetoksisilan

3.5. Kompoziti na bazi bio-smole i olovo-ftalata

3.5.1. Akrilna modifikacija kraft lignina

Akriloil modifikovani kraft lignin (A-KL) pripremljen je prema modifikovanoj proceduri koju su predložili Salih i saradnici [150]. Modifikacija lignina izvedena je u troglom balonu zapremine 250 ml, opremljenim sa termometrom, levkom za ukapavanje (Slika 8) i kalcijum-hloridnom cevčicom radi održanja suve atmosfere, prema sledećoj proceduri: 10 g kraft lignina je rastoreno u 23 ml dejonizovane vode, 3 ml NaOH vodenog rastvora (1,05 g NaOH u 3,5 ml dejonizovane vode) i 23 ml tetrahidrofurana (THF). Nakon mešanja na sobnoj temperaturi 20 minuta, dodato je 1,40 ml trietilamina (TEA) i nastavljeno sa mešanjem u ledenom kupatilu do temperature $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zatim je dodato 3,7 ml akriloil hlorida kap po kap tokom 1 sata na $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nako toga reakciona smeša je mešana 1 sat na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 1 sat na $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon reakcije, smeša je razblažena sa 100 ml hladne dejonizovane vode i ostavljena preko noći u ledenom kupatilu da bi se istaložio konačni proizvod. Dobijeni talog je filtriran i dva puta opran apsolutnim etanolom i dejonizovanom vodom. Dobijeni proizvod je osušen pod vakuumom na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 12 sati.



Slika 8. Šematski prikaz modifikacije i laboratorijska aparatura za modifikaciju kraft lignina (A-KL)

3.5.2. Sinteza nezasićene poliestarske smole (NPSM) od otpadnog poli(etilen tereftalata)

Sinteza MA i PG iz biobaziranih resursa

Sinteza anhidrida maleinske kiseline (MA) iz 5-[(formil oksimetil)]furfurala (FMF) izvršena je uz upotrebu vazduha kao oksidacionog sredstva, uz pomoć $\text{MnO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kao katalizatora kroz dva koraka. U prvom koraku sintetisan je katalizator $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ prema proceduri opisanoj u literaturi Gao Fengyu i saradnika [151], nakon čega je u drugom koraku sintetisan MA prema proceduri iz rada Wenlong Jia i saradnika [152]. U nerđajućem čeličnom reaktoru zapremine 50 ml, 5 mmol FMF-a je rastvoreno u smeši rastvarača destilovane vode (5ml) i metil-cijanoacrilata (MeCN) (25 ml) uz dodatak 2,5 mmol $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i 10 mas.% $\text{MnO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1:1). Reakciona smeša je zagrevana na $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 5 sati. FMF je prvo oksidovan do 2,5-diformilfurana (DFF) kao međuprodukta, a zatim je DFF podvrgnut oksidacionoj dekarbonizaciji, hidrataciji i 1,4-pregradnji čime se dobija 5-hidroksil-2(5H)-furanon, koji se potom oksiduje do MA. Katalizator $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ je korišćen jer se omogućava

veći prinos MA potpomognut oksidaciono-redukcionim procesima usled procesa koji su rezultat prisustva redoks para Mn(IV)/Mn(II) i redoks ciklusa Cu(II)/Cu(I) i NO₃/NO₂/NO u prisustvu kiseonika.

Sinteza 1,2-propan-diola (1,2-PD) je takođe izvedena u dva koraka. Najpre je sintetisan katalizator prema proceduri od Lopez i saradnika: γ -Al₂O₃ je impregniran rastvorom Cu(NO₃)₂·3H₂O u vodi kako bi se dobili katalizatori sa 20 mas.% bakra. Rastvarač je uklonjen sušenjem na sobnoj temperaturi. Uzorci su zatim zagrevani na 110 °C tokom 12 sati i kalcinirani na 700 °C tokom 5 sati [153]. U sledećem koraku izvedena je hidroliza glicerola u nerđajućem čeličnom autoklavu (zapremine 500 ml, kompanije Parr, Sjedinjene Američke Države) opremljenom magnetnom mešalicom, termometrom, manometrom i cevčicom za uzorkovanje. Pripremljeni Cu/Al₂O₃ katalizator (10 g) redukovan je upotrebom smeše 10% H₂/N₂ na 300 °C tokom 3 sata. Reakcija je započeta stavljanjem 100 g glicerola i zagrevanjem na 220 °C uz mešanje na 100 rpm. Primećeno je da se početni pritisak reakcije povećava sa povećanjem temperature i dostiže maksimum kada temperatura dostigne željenu vrednost. Nakon toga, pritisak je polako opadao sa vremenom reakcije, što ukazuje na potrošnju vodonika tokom reakcije. Nakon 6 sati, reakcija je završena. Autoklav je ohlađen na sobnu temperaturu u ledenom kupatilu tokom 20 minuta, a zatim je sistem doveden na atmosferski pritisak. Proizvod tečne faze je centrifugiran, nakon čega je talog sušen na 60 °C. Dobijeni 1,2-propan-diol je pročišćen vakuumskom destilacijom, a čistoća je potvrđena elementalnom analizom i određivanjem indeksa prelamanja prema ASTM D 1218-21 [154].

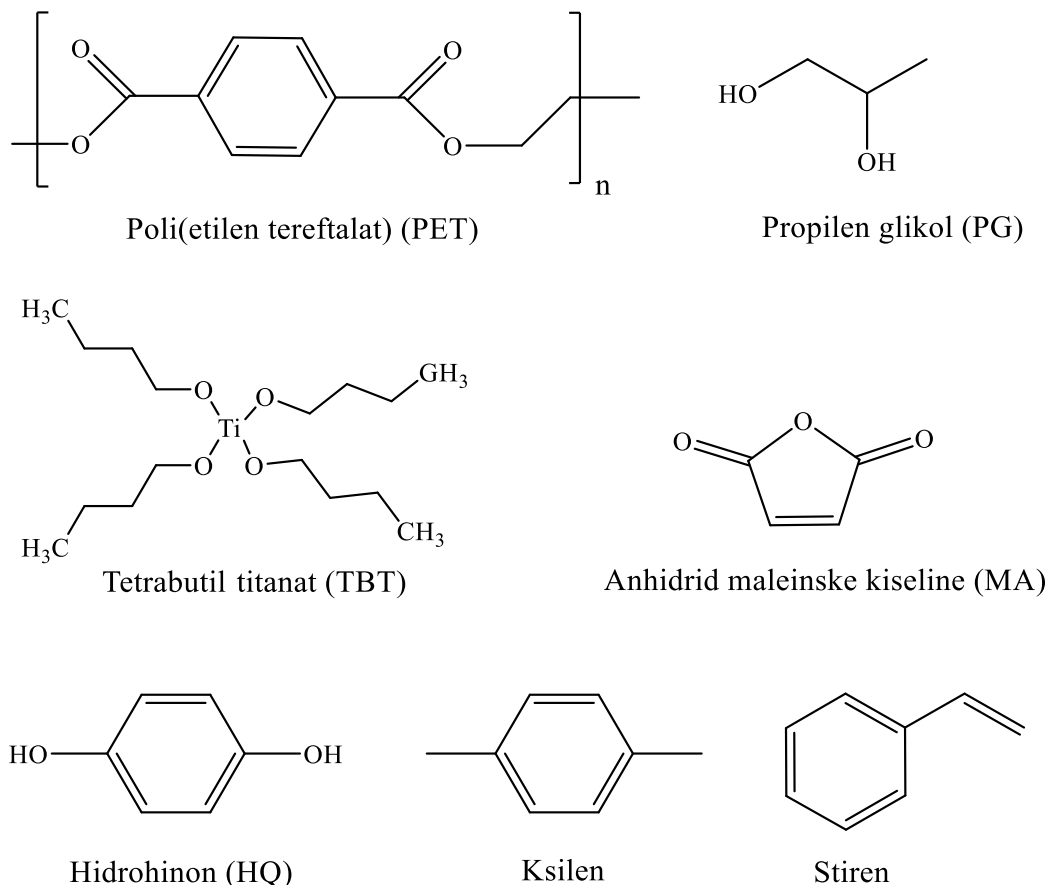
Elementalna analiza (teorijski izračunato, %): C, 47,35; H, 10,60; O, 42,05

Elementalna analiza (eksperimentalno dobijeno, %): C, 47,58; H, 10,58; O, 41,99

Indeks prelamanja (n) = 1,4397

Sinteza NPSM iz otpadnog PET-a i pripremljenih MA i PG

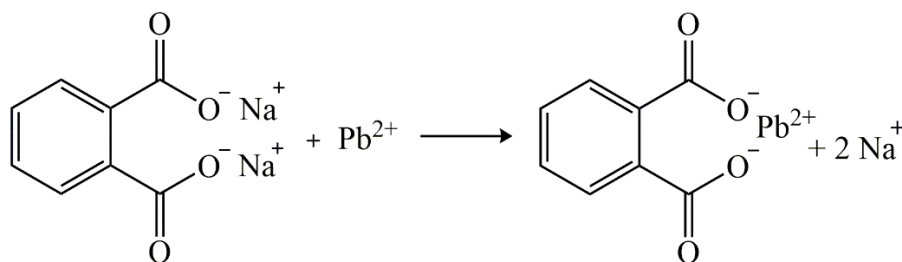
Otpadne boce od poli(etilen tereftalata) (PET) korišćene su kao polazna sirovina za sintezu nezasićene poliestarske smole (NPSM). Sakupljene boce su temeljno oprane deterdžentom i etanolom. U reakciji katalitičke depolimerizacije (glikolize) PET-a, korišćeni su propilenglikol (PG) i tetrabutil titanat (TBT) kao katalizator, pri čemu je odnos PET : PG = 2 : 1. Sinteza NPSM-a izvedena je prema postupku opisanom u literaturi [155]. Strukturne karakteristike NPSM-a određene su NMR i FTIR spektrometrijom. Nakon reakcije glikolize, urađene prema literaturi [156], postavljena je reakcija sinteze NPSM-a u četvorogrlo balonu od 250 ml, koji je opremljen mehaničkom mešalicom, termometrom, kondenzatorom, Din-Šarkovim nastavkom i sistemom za uvođenje azota radi postizanja inertne atmosfere. Reakciona smeša nakon glikolize PET-a je ohlađena do 90 °C i zajedno sa anhidridom maleinske kiseline (MA, 59,0 g; 0,60 mol) i hidrohinonom (HQ, 0,02 g) dodata u balon (Slika 9). Smeša je zagrevana na 115 °C tokom 1 h. Nakon toga, temperatura je kontinuirano povećavana brzinom od 15 °C/h. Kada je temperatura reakcione smeše dostigla 150 °C, dodat je ksilen (5,5 g; 3 mas.% u odnosu na reakcioni smešu) da bi se omogućilo uklanjanje vode putem binarnog azeotropa, čime se obezbedila pogonska sila za dostizanje krajnje tačke reakcije na 210 °C. Nakon završetka reakcije, dobijena smola je ohlađena na 120 °C i dodato je 0,02 g HQ u 0,2 ml apsolutnog etanola. Zatim je pažljivo primenjena vakuum destilacija (vodena pumpa) tokom 1 h uz sporo smanjenje temperature na 90 °C. Vruća smola je polako izlivena u posudu sa stirenom (konačno razblaženje je bilo na 40 mas.%) uz konstantno sporo mešanje (50 o/min) kako bi se obezbedila homogenost NPSM-a. Boja kompozitne smole je blago zelenkasta.



Slika 9. Strukturne formule komponenti korišćenih pri sinteza NPSM

3.5.3. Regeneracija desorbovanog olova u olovo-ftalat (OF)

Za sintezu OF korišćen je diizononil ftalat (DINP) nižeg kvaliteta (neprimenjiv kao plastifikator u industrijskim procesima) (83,7 g; 0,2 mol) primenom postupka hidrolize sa 200 ml NaOH (16,4 g; 0,41 mol) na 90 °C. Nakon završetka reakcije, proizvod je prebačen u levak za odvajanje gde su vodeni i organski sloj (isononil alkohol) odvojeni. Vodeni sloj je tretiran sa 1 g aktivnog uglja, filtriran, i zakiseljen do pH vrednosti 2,5-2,7 sa koncentrovanom HCl. Bela čvrsta *o*-ftalatna kiselina je filtrirana, isprana dejonizovanom vodom do pH vrednosti 6 filtrata, i filtracijski kolač sušen do postizanja konstantne mase. Pre sinteze OF, *o*-ftalatna kiselina (25 g; 0,15 mol) je neutralisana sa NaOH (12 g; 0,31 mol) u odnosu 1:2 u 380 ml metanola. Dobijena di-natrijumova so *o*-ftalatne kiseline (31,5 g; 0,15 mol) i rastvor olova dobijen nakon desorpcije (koncentrisan do 8460 mg L⁻¹; 1835 ml; 0,075 mol) reagovali su na sobnoj temperaturi tokom 1 h, a zatim na refluksu tokom 1 h (Slika 10). Beli talog je izolovan filtracijom i sušen na 105 °C do dobijanja konstantne mase proizvoda. Sintaza OF je potvrđena rezultatima elementalne analize i određivanjem olova korišćenjem atomske apsorpcione spektroskopije i FTIR spektroskopije.



Slika 10. Sintaza olovo-ftalata (C₈H₄O₄Pb; OF) putem reakcije jonske izmene disodijum ftalata i desorbovanog katjona olova

3.6. Primenjene metode karakterizacije sintetisanih materijala

3.6.1. Tačka nutog naelektrisanja

Vrednost pH_{pzc} je dobijena korišćenjem pH metra, HI-2210-02 Bench Top, HANNA Instruments, Mađarska, sa tačnošću instrumenta od $\pm 0,01$. Serija pH rastvora u rasponu od 2 do 12 je kreirana korišćenjem rastvora KNO_3 sa koncentracijama od 0,1, 0,01 i 0,001 M, redom. Nakon što su se rastvori uravnotežili tokom 24 sata dodavanjem iste količine sorbenta (po 100 mg) istoj količini elektrolita (50 ml), pH vrednost je ponovo izmerena i uzeta kao konačna. Vrednost pH_{pzc} se dobija kao tačka preseka dijagonale koja prolazi kroz koordinatni početak i prave pH_f/pH_i , na osnovu dijagrama zavisnosti početne (pH_i) i krajnje pH vrednosti (pH_f).

3.6.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektri uzoraka i zagađujućih materija su snimljeni korišćenjem Nicolet™ iS™10 FT-IR Spektrometra (Thermo Fisher Scientific) sa Smart iTR™ Attenuated Total Reflectance (ATR) tehnologijom, Sjedinjene Američke Države. Opseg broja talasnih brojeva bio je od 4000 do 500 cm^{-1} . Rezolucija skeniranja bila je 4 cm^{-1} , dok je broj skeniranja 20.

3.6.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Površinska morfologija i veličina lintersa/vlakana potvrđene su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) sa Tescan Mira 3 XMU FEG opremom sa Schottky poljskom emisijskom cevi koja se koristi na 20 kV, Češka Republika.

3.6.4. Raman spektroskopija

Mikro-Raman spektri konopljinih vlakana i membrane su mereni koristeći konfiguraciju retrodifuzije pomoću TriVista 557 trostrukog spektrometra opremljenog azotom hlađenim CCD detektorom, Sjedinjene Američke Države. Kao izvor ekscitacije korišćena je 532 nm linija čvrstog Nd lasera, obezbeđujući incidentnu lasersku snagu manju od 40 mW kako bi se umanjili mogući efekti zagrevanja ili degradacije uzorka. Spektralni podaci su prikupljeni u opsegu od 300 do 2000 cm^{-1} uz održavanje spektralne rezolucije od 2,0 cm^{-1} po Ramanovom pomaku.

3.6.5. Spektroskopija fotoelektrona rendgenskim zracima (XPS)

Hemijska analiza konopljinih uzoraka izvršena je X-zračnom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), koristeći SPECS Systems sa XP50M izvorom X-zraka za Focus 500 i PHOIBOS 100/150 analizatorom, Nemačka. Za ovu studiju korišćen je izvor Al $K\alpha$ (1486.74 eV) na 12,5 kV i 32 mA. Pregledni spektri (0-1000 eV energije vezivanja) snimani su sa konstantnom energetsom propusnošću od 40 eV, korakom od 0,5 eV i vremenom zadržavanja od 0,2 s u modu fiksne analizatorske transmisije (FAT). Spektri visoke rezolucije za pikove C 1s, O 1s i N 1s snimani su sa konstantnom energetsom propusnošću od 20 eV, korakom od 0,1 eV i vremenom zadržavanja od 2 s u modu FAT. Za neutralizaciju naboja na uzorcima korišćen je elektronski poplavni top (SPECS FG15/40). Sve pozicije pikova referisane su na C 1s na 284,8 eV. Spektri su prikupljeni pomoću SpecLab softverskog paketa za analizu podataka i analizirani pomoću CasaXPS softverskog paketa.

3.6.6. Nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija (NMR)

NMR spektri modifikovanog lignina i sintetisane smole su snimljeni u DMSO- d_6 i $CDCl_3$ rastvaračima, redom, na Bruker AVANCE III 500 spektrometru opremljenom širokopojasnim direktnim sondom na 500 MHz, Češka Republika. Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi na 500 MHz za 1H i 125 MHz za ^{13}C spektre. Hemijska pomeranja su izražena u odnosu na tetrametilsilan kao

unutrašnji standard za ^1H NMR i rezidualni signal rastvarača u ^{13}C NMR spektrima i izraženi su u ppm jedinicama na δ skali.

Elementalna analiza (C, H, N) je izvršena standardnim mikrometodama korišćenjem analizatora ELEMENTAR Vario EL III CHNS/O, Nemačka.

3.6.7. Rentgenske difrakcije (XRD)

Analiza rendgenske difrakcije katalizatora ZnO izvedena je korišćenjem Bragg-Brentano geometrije na dva različita difraktometra. Početne analize su sprovedene na difraktometru Ital Structure APD2000, koristeći $\text{CuK}\alpha$ zračenje u opsegu 2θ od $5-80^\circ$. Dalja merenja su izvršena na difraktometru SmartLab Rigaku, takođe koristeći Bragg-Brentano geometriju, sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem talasne dužine $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$. Rendgenska cev je radila pri naponu od 40 kV i struji od 30 mA . Podaci o difrakciji prikupljeni su u opsegu 2θ od 6 do 80° , sa veličinom koraka od $0,02^\circ$ i brzinom skeniranja od $2^\circ/\text{min}$.

3.6.8. Softverska analiza slike

Za dobijanje statističkih podataka o prečniku lintersa/vlakana i poroznosti membrana (TOPM i HHH-UKM) korišćen je softver Image-Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics). Automatski algoritam je primenjen radi identifikacije tamnih (pore) i svetlih delova (vlakana) na analiziranoj slici.

3.6.9. Određivanje poroznosti materijala, prečnika pora, specifične gustine i provodljivosti membrana

Gravimetrijskom metodom („suva-vlažna masa”) takođe je određena poroznost i srednji prečnik pora izrađenih membrana prema proceduri opisanoj u literaturi [157], primenom sledećih jednačina [157,158]:

$$\text{Poroznost}(\%) = \left(\frac{m_m - m_s}{\rho A \delta} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$r = \sqrt{\frac{(2,9 - 1,75\varepsilon)8\eta l Q}{\varepsilon A \Delta p}} \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{Q_M - Q_P}{Q_P} = 1 - \frac{Q_M}{Q_P} \quad (8)$$

Gde je m_m - težina mokrog uzorka (g), m_s - težina suvog uzorka (g), ρ - gustina čiste vode (g cm^{-3}), A - površina membrane u mokrom stanju (cm^2), δ - debljina membrane u mokrom stanju (cm), η - viskoznost vode ($8,4 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$), l - debljina membrane (cm), Q - zapremina permeatne vode po jedinici vremena ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$), r - veličina pora (μm), ε - poroznost membrane (%) i Δp - transmembranski pritisak ($0,1 \text{ MPa}$).

Gustina materijala i formiranih membrana, Q_M i Q_P , izračunate su pomoću jednačine (9) i jednačine (10), koje su zasnovane na eksperimentalno utvrđenim razlikama u težini i zapremini između suvih i mokrih uzoraka (etanol) [159]:

$$Q_M = \frac{m_s}{\left(V - \frac{(m_m - m_s)}{q} \right)} \quad (9)$$

$$Q_P = \frac{m_s}{V} \quad (10)$$

Gde je m_s - masa suvog uzorka (g), m_m - masa mokrog uzorka (g), V - zapremina mokrog uzorka (cm^3) i q - gustina etanola (g cm^{-3}).

Permeacioni fluks (J) HHH-UK membrane predstavlja količinu tečnosti (V , L) koja protiče kroz sintetizovanu membranu po jedinici površine (A , m^2) u jedinici vremena (t , h). Izračunat je prema postupku i korišćenjem jednačina prikazanih u radovima (Perendija i saradnici, 2020) i (Ni i saradnici, 2022):

$$J = \frac{V}{At} \quad (11)$$

Rejekcija (R) se izračunava pomoću jednačine:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (12)$$

Permeacioni fluks boje, opisan jednačinom (11), korišćen je za istraživanje karakteristika permeacije nemodifikovane i HHH-UK membrane, dok je odnos odbijanja (R) izračunat korišćenjem jednačine (12).

3.6.10. Određivanje sadržaja karboksilnih i karbonilnih grupa u pamučnim lintersima

Formirane karbonilne grupe (CHO) u oksidisanom lintersu se, nastavkom TEMPO oksidacije celuloze, konvertuju u karboksilne grupe (COOH) pri pH 4-5. Količine karbonilnih grupa merene su prema poznatoj metodi Parks-a i Hebert-a [160]. U 57 ml destilovane vode dodato je 5 M CH_3COOH (20 g), TEMPO oksidisani pamučni lintersi (1 g) i NaClO_2 (1,81 g). Uzorci su mešani pomoću šejkera tokom 48 h na sobnoj temperaturi, a potom su temeljno isprani vodom i acetonom, te sušeni na vazduhu do konstantne težine. Dalje se primenila kalcijum-acetatna metoda za određivanje sadržaja COOH grupa u modifikovanim uzorcima pamuka [144,161]. Uzorci težine 0,5 g tretirani su sa 100 ml 0,01 M HCl tokom 1 h, a zatim isprani destilovanom vodom. Potom su stavljeni u rastvor koji sadrži 30 ml 0,25 M kalcijum-acetata i 50 ml destilovane vode, gde su ostavljeni 2 h uz mešanje na magnetnoj mešalici. Iz ovog rastvora je uzeto 30 ml za titraciju sa 0,01 M NaOH uz fenolftalein kao indikator. Količina karboksilnih grupa je izračunata pomoću jednačine [144]:

$$C_{\text{COOH}} = \left(\frac{\frac{80}{30} 0,01 V_{\text{NaOH}}}{m \left(1 - \frac{w}{100} \right)} \right) \quad (13)$$

Gde je 0,01 koncentracija NaOH, $V(\text{NaOH})$ - zapremina NaOH rastvora korišćenog za titraciju (cm^3), m - masa korišćenih lintersa (g), w - sadržaj vlage (%), C_{COOH} - broj karboksilnih grupa (mmol g^{-1}).

3.6.11. Određivanje amino grupa, epoksidnog broja, hlorida i nitrata u konopljinim membranama

Broj amino grupa (AN) određen je indirektnom titracijom prema ASTM D3644 standardu [111]. U erlenmajer zapremine 20 ml je dodato 10 mg A-RKV uzorka nakon čega je dodana standardna HCl otopina ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) i ultrazvučno tretirana 30 minuta. Nakon uspostavljanja ravnoteže sistema, A-RKV uzorci su odvojeni filtracijom (koristeći PTFE filter membranu od $22 \mu\text{m}$), a dobijena smeša je titrisana standardnim NaOH rastvorom ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) uz prisustvo fenolftaleina. Broj amino grupa izračunat je korištenjem sledeće jednačine:

$$AN = \frac{V_{HCl} C_{HCl} - V_{NaOH} C_{NaOH}}{w} \quad (14)$$

Gde je V - zapremina korišćenih rastvora HCl i NaOH (ml), a w - masa A-RKV uzorka (mg).

Hloridni joni u HHH-UKM uzorku određeni su primenom Mohr metode (precipitaciona titracija) [162]. Koncentracija hloridnih jona izračunata je titracijom uzorka sa rastvorom $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$, koristeći $100 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ kao indikator.

Sadržaj ukupnog azota (N_c) u HHH-UKM uzorku određen je primenom Kjeldahl metode [163,164]. Azot je određen prema ASTM D3590-17 standardu.

Estarski broj u HHH-UKM (EV) određen je prema ASTM D1617-07 standardu (ponovo odobren 2012. godine) [67,165].

3.6.12. Određivanje hemijske potrošnje kiseonika

Metodom ISO 6060 određena je hemijska potrošnja kiseonika (HKP) pomoću Lovibond MD 600 spektrofotometra i Lovibond RD 125 aparata za zagrevanje uzorka. Za određivanje HKP sprovedene su spektrofotometrijske analize uz korišćenje HgSO_4 za maskiranje hlorida. Uzroci koji prelaze granice detekcije su razblaženi kako bi zadovoljili kriterijume propisane Službenim glasnikom Republike Srbije, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016.

3.6.13. Ispitivanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala i bio-membrana

Zatezna čvrstoća uzoraka materijala na bazi sintetisane smole dobijenih u eksperimentima jednoosnog istezanja testirana je prema metodi ASTM D882 na univerzalnoj test mašini AG-X plus, Shimadzu, Nemačka. Sva ispitivanja su obavljena na temperaturi od $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu istezanja od $0,5 \text{ mm/min}$. Za svaki materijal testirana su tri uzorka napravljena u kalupu standardnih dimenzija ($80 \text{ mm} \cdot 10 \text{ mm} \cdot 4 \text{ mm}$), a dobijene su prosečne vrednosti čvrstoće, deformacije i modula elastičnosti. Tokom izlaganja materijala dejstvu zatezne sile, u njemu se formiraju mikropukotine koje predstavljaju slabe tačke odakle se oštećenje širi dalje, dovodeći do loma materijala. Klješta na uređaju koja se koriste za ispitivanje mogu se programirati da izvode eksperimente pri različitim brzinama ($1\text{-}500 \text{ mm/min}$) u zavisnosti od tipa materijala. Kriva naprezanje-deformacija ($\sigma - \epsilon$) konstruiše se na osnovu podataka dobijenih tokom testova loma, a uzdužni modul elastičnosti E se izračunava na osnovu linearnog dela krive.

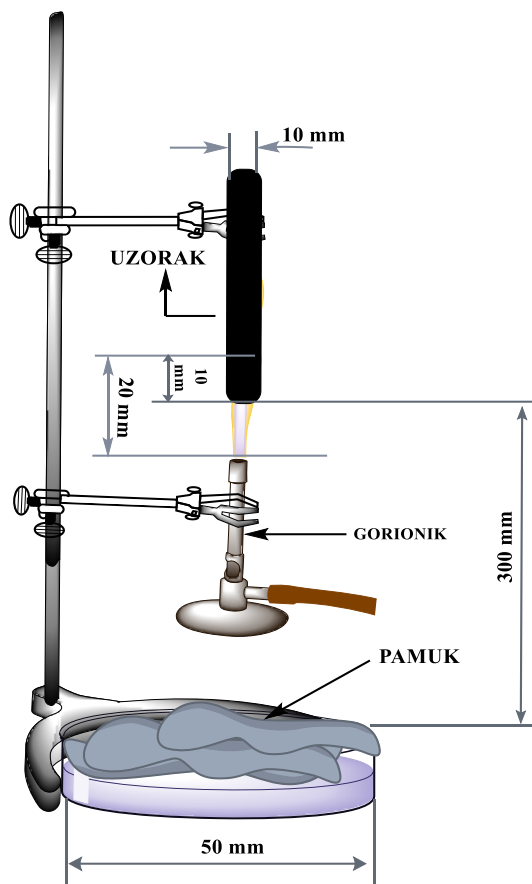
Tvrdoća novih materijala određena je korišćenjem mikro Vickers (eng. *Vickers*) testa tvrdoće (HV) Leitz, Kleinhartepufer Durimetri, Velika Britanija, sa pritiskom indentora od $0,49 \text{ N}$ i vremenom zadržavanja od 25 s . Merenja su obavljena pri konstantnoj sili indentacije na sobnoj temperaturi, u skladu sa standardnom metodom ASTM E384-16. Veličina dijagonale indentacije merena je korišćenjem optičkog mikroskopa, Olympus CKS41, Japan. Za svaki uzorak izvršena su tri merenja, a veličine dijagonala indentacija su izmerene korišćenjem softvera za analizu slike. Prosečna vrednost dijagonale korišćena je za izračunavanje tvrdoće kompozita. Za izračunavanje mikrotvrdoće korišćena je jednačina [166]:

$$HV = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (15)$$

Gde je P - primenjeno opterećenje (N), konstanta $1,8544$ je geometrijski faktor za Vickers piramidu, a d - prosečna dužina dijagonale otiska (mm).

Otpornost na otvoreni plamen i brzinu gorenja uzoraka sa polimernom matricom testirani su korišćenjem vertikalnog UL-94 standardnog testa [167]. Nakon izlaganja otvorenom plamenu u trajanju od 10 s, materijali su klasifikovani u tri kategorije gorivosti [168]:

- V-0 - materijal se spontano gasi u roku od 10 s nakon uklanjanja plamena;
- V-1 - materijal se spontano gasi u roku od 30 s nakon uklanjanja plamena;
- V-2 - materijal se spontano gasi u roku od 30 s nakon uklanjanja plamena i dolazi do sagorevanja vate (pamuk) postavljene ispod uzorka zbog kapanja otopljenog materijala.



Slika 11. Šematski prikaz izvođenja standardnog vertikalnog UL-94 testa

Za ispitivanje mehaničkih svojstava membrana dobijenih na bazi konoplje korišćen je uređaj Instron 1332 opremljen mernom ćelijom od 100 kN i 5 kN. Prilikom određivanja čvrstoće membrane, merena je snaga potrebna za lom uzorka, a čvrstoća je izračunata primenom brazilskog testa [169].

Vrednost čvrstoće dobija se iz sledeće jednačine:

$$\sigma_o = \frac{2F}{dh\pi} \quad (16)$$

Gde je d - prečnik membrane (mm), h - visina uzorka (mm), i F - sila loma uzorka (N).

3.7. Adsorpcioni i desorpcioni eksperimenti

3.7.1. Adsorpcija u šaržnom sistemu

Svi ravnotežni, termodinamički i kinetički parametri, pri ispitivanju performansi adsorbenata, određeni su u adsorpcionim eksperimentima korišćenjem rastvora anjonskih i katjonskih zagađivača.

Membrana TOPM testiran je kao adsorbent za Pb^{2+} jon, CV i MB boje, dok je membrana HHH-UKM testirana kao adsorbent za Cr(VI) i As(V) oksianjone i AY36, CR, AG25, i AB92 boje. Prvi korak u procesu adsorpcije metala bio je uravnotežavanje rastvora katjona (Pb^{2+}) i oksianjona (As(V) i Cr(VI)) određene koncentracije s različitim masama adsorbenta (1, 2,5, 5, 7,5 i 10 mg) pri optimalnoj pH vrednosti 7, na različitim temperaturama (25 °C, 35 °C i 45 °C). Za podešavanje pH vrednosti vodenih rastvora zagađujućih materija korišćeni su rastvori 0,1 M KOH i 0,1 M HCl. Adsorpciona kinetika je proučavana variranjem vremena kontakta: 30, 60, 90, 120 minuta i 24 sata. Mešanje sorbenta i rastvora zagađivača u šaržnom sistemu je vršeno na magnetnoj mešalici (Thermo SCIENTIFIC Laboratories, Sjedinjene Američke Države). Nakon uravnotežavanja, rastvor je odvojen od adsorbenta filtriranjem pomoću filtera od PTFE materijala (pore 0,22 μm). Analiza sakupljenog filtrata urađena je primenom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS) (Perkin-Elmer AAnalyst 700, Sjedinjene Američke Države). Paralelno sa uklanjanjem metala i oksianjona, sproveden je isti set ispitivanja uklanjanja anjonskih (AY36, CR, AG25, i AB92) i katjonskih (CV, MB) boja. Praćenje procesa uspostavljanja adsorpcione ravnoteže boja vršeno je UV-Vis spektrofotometrom 1800, Shimadzu, Japan, na odgovarajućim talasnim dužinama za svaku boju (Slika 12).

Tabela 4. Koncentracije, pH vrednosti, zapremina adsorbata i vreme dostizanja ravnotežne koncentracije svih testiranih zagađivača

Parametri/ zagađivači	TOPM			HHH-UKM					
	Pb^{2+}	MB	CV	As(V)	Cr(VI)	AY36	CR	AG25	AB92
pH rastvora	6	7,1	6,3	4,99	5,95	8,05	8,73	8,90	8,20
Koncentracija adsorbata ($mg L^{-1}$)	20	20	20	10	10	50	50	50	50
Vreme adsorpcije	90	90	90	60	60	45	45	30	30
Zapremina rastvora (ml)	7,5	7,5	25	7,5	7,5	15	15	15	15

Adsorpcioni kapacitet za sve šaržne adsorpcione eksperimente (q_e , $mg g^{-1}$) je izračunat na osnovu razlike između početne (C_0 , $mg L^{-1}$) i ravnotežne koncentracije adsorbata (C_e , $mg L^{-1}$), kako je opisano u studijama [170,171]:

$$q_e = \left(\frac{(C_0 - C_e)}{W} \right) \times V \quad (17)$$

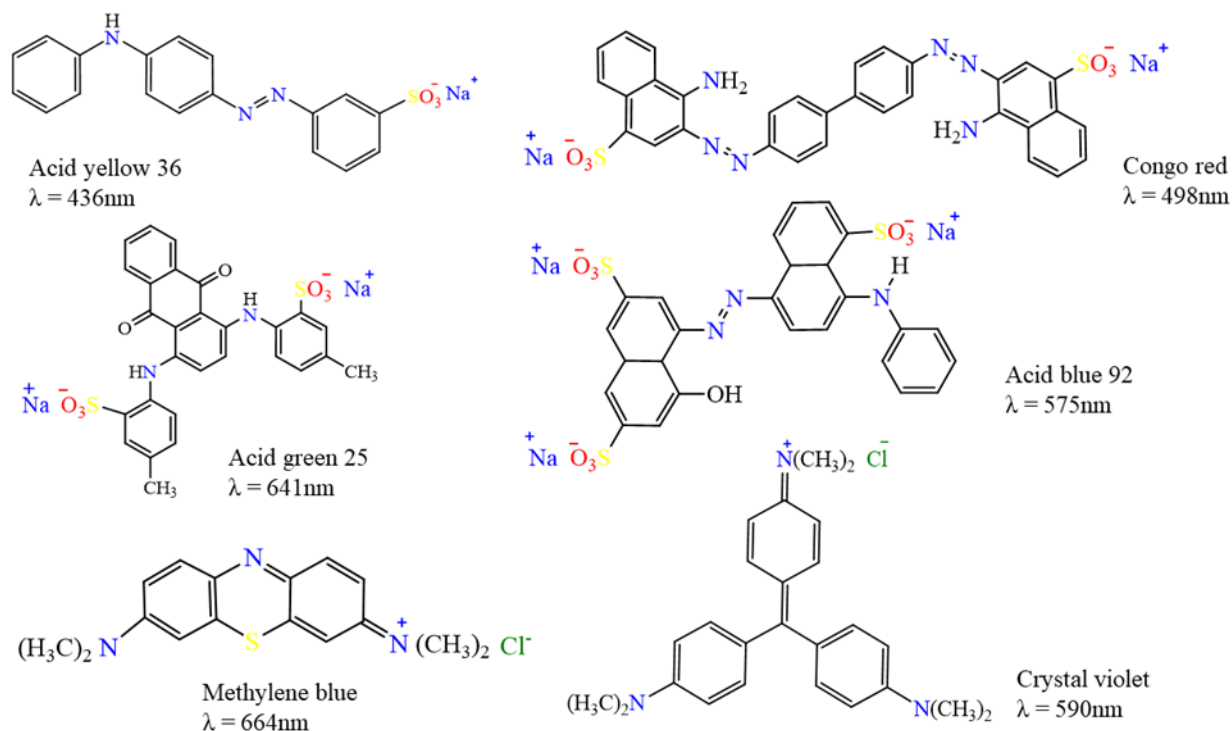
Gde su C_0 i C_e ($mg L^{-1}$) inicijalna (početna) i finalna (ravnotežna) koncentracija adsorbata, V - zapremina rastvora (L), a W - masa adsorbenta (g).

Procenat uklonjenog adsorbata može se izračunati na sledeći način prema datoj jednačini [170]:

$$Uklanjanje(\%) = \left(\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right) \times 100 \quad (18)$$

Adsorpcione izoterme određene su kao zavisnost q_e ($mg g^{-1}$) od ravnotežne koncentracije C_e ($mg dm^{-3}$) na osnovu izračunatih vrednosti q_e . U ovoj disertaciji izračunate vrednosti su obrađene korišćenjem četiri modela adsorpcionih izoterma: Lengmirov, Frojndlihov, Temkinov i Dubinin-Raduškevičev model.

Struktura boja korišćenih u adsorpcionim eksperimentima prikazana je na Slici 12.



Slika 12. Engleski nazivi i 2D hemijske strukture katjonskih i anjonskih boja sa karakterističnim talasnim dužinama apsorpcije u UV spektrima

3.7.2. Adsorpcija/desorpcija u kontinualnom sistemu

Za oba sorbenta, eksperimenti adsorpcije i desorpcije u kontinualnom sistemu izvedeni su u staklenoj koloni prečnika 0,8 cm i visine 12 cm. Staklena vuna postavljena je na dno kolone, čiji je primarni cilj bio da „nosi” sloj adsorbenta. Korišćeni su vodeni rastvori adsorbata $Ci_{[Pb/MB/CV]} = 2 \text{ mg L}^{-1}$, $Ci_{[AY36/CR/AG25/AB92]} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ i $Ci_{[As(V)/Cr(VI)]} = 5 \text{ mg L}^{-1}$. Odnos koncentracije na izlazu (C_e) u trenutku proboja bio je $C_e/C_i > 95\%$, kako je preporučeno u literaturi [172]. Na vrhu sloja adsorpcionog materijala takođe je postavljen sloj staklene vune kako bi se postigla ravnomerna distribucija rastvora kroz kolonu. Eksperimenti su sprovedeni pri protoku rastvora $Q = 0,5 - 1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Masa testiranog adsorbenta u korišćenim kolonama bila je prosečno 84,5 mg (HHH-UKM) i 422 mg (TOPM), a rastvori jona poznate koncentracije podešeni su na $\text{pH} = 6$ i propušteni kroz kolonu različitim brzinama protoka. Svi eksperimenti izvedeni su na temperaturi od 25°C . Korišćenim modelima, Bohart-Adamsov (B-A) [173], Tomasov, i Jon-Nelsonov model (J-N), [114,116] opisane su dinamičke karakteristike kolone i pruža se dublje objašnjenje procesa adsorpcije u protočnom sistemu.

Pet uzastopnih ciklusa adsorpcije/desorpcije sprovedeni su u tri ponavljanja i izvršeni su sa ciljem ispitivanja uspešnosti regeneracije korišćenih TOPM i HHH-UKM adsorbenata. Primenjena je sledeća procedura: za sorbent HHH-UKM, 420 mg materijala je stavljeno u kolonu kroz koju je propušteno 100 ml 2 mas.% M NaOH ili 8 mas.% NaCl ($Q = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$) rastvora za desorpciju tokom 90 min na sobnoj temperaturi. Za sorbent TOPM, korišćeno je 0,0845 g, 0,0892 g i 0,0878 g membrane za kolonu kroz koju je propuštan 20 ml 0,5 M HCl ($Q = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$) tokom 60 min. Svi desorpcioni ciklusi izvedeni su na sobnoj temperaturi. Nakon svakog ciklusa, rastvori su filtrirani, a preostali materijal korišćen je za sledeći ciklus adsorpcije i desorpcije. Efluent je odvojen od testiranog adsorbenta filtracijom kroz PTFE filter sa prečnikom pora od $0,22 \mu\text{m}$. Prikupljena efluentna voda analizirana je pomoću atomske apsorpcione spektrometrije (AAS) koristeći

instrument Perkin Elmer PinAAcle 900T za metale, dok su boje analizirane primenom UV-Vis spektroskopije. Efikasnost regeneracije adsorbenta izračunata je prema sledećoj jednačini [127].

$$RE(\%) = \frac{q_r}{q_o} \times 100 \quad (19)$$

Kapaciteti adsorpcije adsorbenata, q_0 i q_r (mmol g⁻¹ ili mg g⁻¹), odnose se na vrednosti pre i posle procesa desorpcije, redom. Efikasnost desorpcije (*RE*) označava procenat desorbovanog zagađivača u odnosu na adsorbovani zagađivač po jedinici mase adsorbenta [127].

3.7.3. Adsorpcija u binarnom sistemu

Konkurentna adsorpcija zagađivača na sintetizovanim membranama kao sorbentima sprovedena je u binarnim sistemima sa različitim odnosima početnih koncentracija adsorbata: 3:1, 1:1 i 1:3. U ovom istraživanju ispitivana je konkurentnost zagađivača u četiri sistema (jedan anjonski i tri katjonska): As-Cr, Pb²⁺-CV, Pb²⁺-MB i MB-CV. Za svaki zagađivač pripremljen je po jedan rastvor (100 ml) sa koncentracijama od 15, 10 i 5 mg L⁻¹, koji su, nakon mešanja sa rastvorom drugog zagađivača, formirali binarni rastvor sa odgovarajućim odnosima. Na primer, 7,5 mg L⁻¹ As(V):2,5 mg L⁻¹ Cr(VI) (odnos 3:1), 5 mg L⁻¹ As(V):5 mg L⁻¹ Cr(VI) (odnos 1:1) i 2,5 mg L⁻¹ As(V):7,5 mg L⁻¹ Cr(VI) (odnos 1:3). Isti odnosi primenjeni su i za katjonski binarni sistem.

3.7.4. Kvantnohemijski proračuni za mehanizam adsorpcije anjonskih zagađivača

Geometrije boja i HHH-UKM sorbenta optimizovane su korišćenjem polja sila pomoću metode MMFF94s (engl. *Force field*) [174]. Kako bi se odredili najbolji režimi vezivanja svake boje na sintetisanom adsorbentu, primenjene su AutoDock Vina 1.2.4 simulacije [175] gde je adsorbent tretiran kao receptor, a boje (AY36, CR, AG25 i AB92) kao ligandi. Nivo temeljnosti pretrage je postavljen na 100, a analizirano je 10 režima vezivanja. Rezultat modelovanja koji daje najnižu energiju vezivanja korišćen je kao početni unos za optimizacije geometrije na višem nivou teorije. Zatim su optimizovane strukture adsorbenta, boja i kompleksa adsorbent/boja koristeći PM7 semiempirijsku kvantnohemijsku metodu [176]. Zbog veličine sistema, primenjena je MOZYME metoda lokalizovanih molekularnih orbitala [177], koja se pokazala efikasnom za predviđanje entalpija adsorpcije, čak i za složenije sorbente poput MOF-ova [178]. Entalpije vezivanja (*BE*, kcal mol⁻¹) izračunate su na osnovu entalpija (*H*, kcal mol⁻¹) optimizovanog kompleksa, sorbenta HHH-UKM i boja:

$$BE = H_{kompleks} - (H_{sorbent} + H_{boja}) \quad (20)$$

Vega ZZ 3.2.3 korišćena je za grafičko prikazivanje za sve semiempirijske proračune i proračune molekularnog dokovanja [179].

3.8. Zelene metode zbrinjavanja rastvora nastalih u procesima desorpcije

3.8.1. Priprema kompozitnih materijala od NPSM i OF

Kompozitni materijali su napravljeni kako bi se efluent nastao nakon desorpcije stabilizovao na ekološki prihvatljiv način. Kombinovani su funkcionalizovani kraft lignin kao punilo i sintetisana smola kao polimerna matrica, zbog njene niske cene, široke primene i mogućnosti reakcija nakon polimerizacije [168]. Dispergovanje punila (A-KL) i olovo-ftalata u NPSM izvedeno je kombinacijom ultrazvučnog tretmana i mešanja na magnetnoj mešalici tokom 10 minuta. Za pripremu jednog uzorka, u 3 g NPSM-a dodata je odmerena količina punila (Tabela 5) i/ili olovo-ftalata. Nakon homogenizacije komponenata na magnetnoj mešalici, smeši je dodat aktivator kobalt oktoat (Co-oct,

1 mas.%) i inicijator umrežavanja metil etil keton peroksid (MEKP, 2 mas.%). Dobijena disperzija izlivena je u kalupe dimenzija 80 x 10 x 4 mm. Umrežavanje kompozita odvijalo se prvo na sobnoj temperaturi tokom 16 h, a zatim 4 sata na 80 °C. Efikasnost ispiranja jona olova iz kompozita testirana je primenom TCLP metode izluživanja.

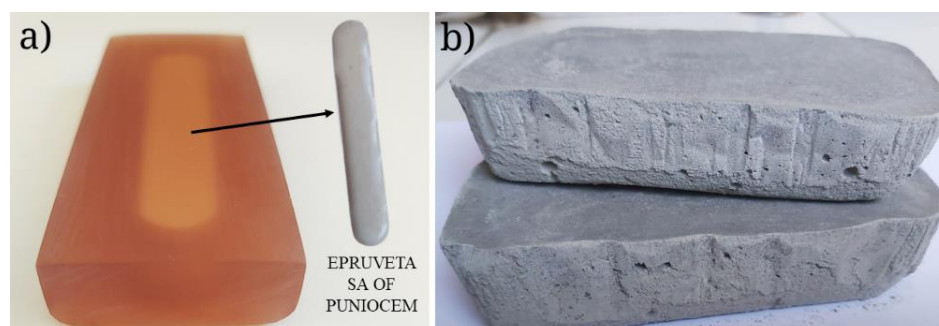
Tabela 5. Sastav NPSM/A-KL, NPSM/OF i NPSM/A-KL/OF kompozita

Uzorci/komponente	NPSM (g)	A-KL (mas.%)	OF (mas.%)	MEKP (mas.%)	Co-oct (mas.%)
NPSM		-	-		
NPSM/OF		-	15		
NPSM/A-KL	3	15	-	2*	1
NPSM/A-KL/OF		10	5		
NPSM/A-KL/OF		5	10		

*U svim kompozicijama korišćeno je duplo više udela MEKP nego Co-oct.

3.8.2. Test izluživanja stabilizovanog olova u cementu i NPSM

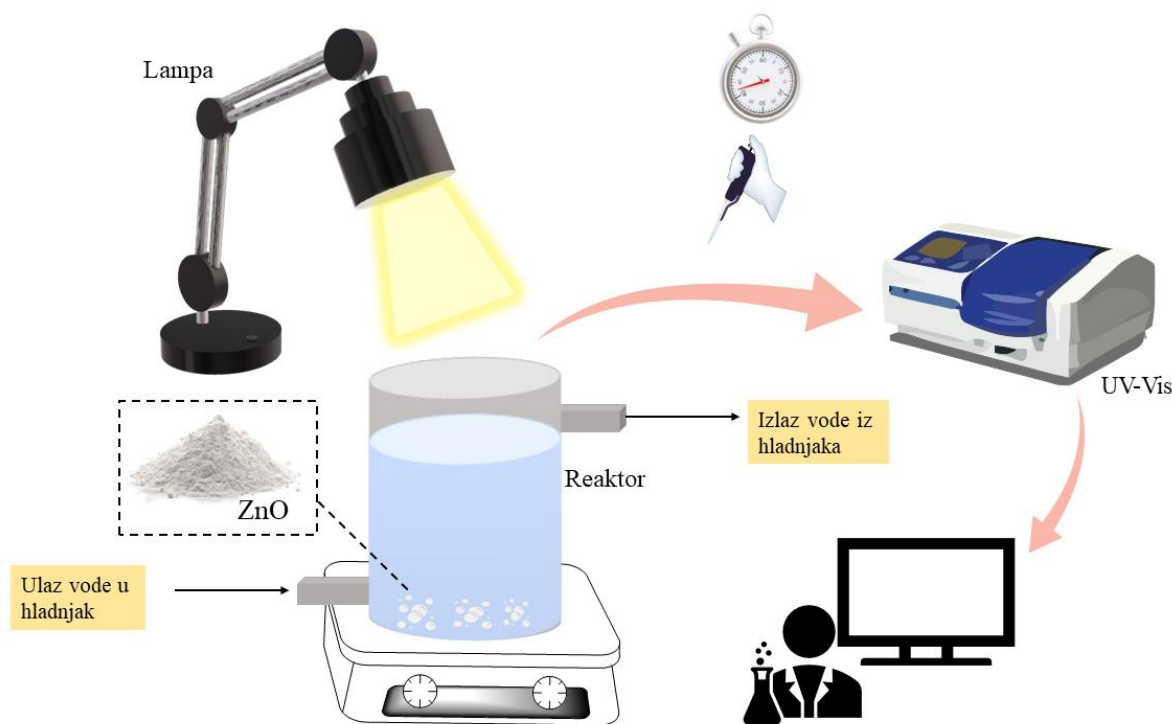
Da bi se ispitalo potencijalno otpuštanje zagađujućih materija iz dobijenih materijala, neophodno je sprovesti TCLP test izluživanja. U ovoj disertaciji korišćeni su $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cement i sintetisana NPSM kao matrice za stabilizaciju soli olovo-ftalat. Eksperiment je izveden prema metodi Američke agencije za zaštitu životne sredine (US EPA, Metoda 1311) za klasifikaciju otpada [180]. Uzorci su pripremljeni prema standardnoj metodi JUS B.C1.017:2001 [17] dodavanjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /cementa, olovo-ftalata, standardnog peska i vode u masenom odnosu 2:1:9:1.8. Nakon sušenja u kalupima na sobnoj temperaturi, dobili su se uzorci pravougaonog oblika prikazani na Slici 13. Test izluživanja izveden je pripremom rastvora od 5,7 ml sirćetne kiseline (CH_3COOH) i 64 ml 1 M natrijum hidroksida (NaOH) u 500 ml destilovane vode, razblaženog do 1 L [181], sa pH vrednošću $4,92 \pm 0,05$. Uzorci su pripremljeni pri odnosu rastvor-čvrsta faza 20:1. Postupak je bio sledeći: 10 g uzorka (ili 40 g uzorka sa NPSM) stavljeno je u ekstrakcionu posudu i dodato je 200 ml (ili 800 ml za NPSM uzorak) pripremljenog rastvora. Suspenzija je mešana na rotacionom ekstraktoru 18 sati na temperaturi od 20 ± 2 °C. Cilj je bio da se analizira uticaj pH vrednosti rastvora na ispiranje metala u različitim uslovima [182]. Tri rastvora za izluživanje (pH 3,2, pH 6,7 i pH 9) napravljena su korišćenjem azotne kiseline (HNO_3) i natrijum hidroksida (NaOH) u dejonizovanoj vodi, kako bi se simulirali kiseli, neutralni i alkalni uslovi. Nakon 18 sati, rastvor je filtriran, a filtrat je korišćen za određivanje koncentracije metala tehnikom AAS.



Slika 13. Moduli za test izluživanja pripremljeni sa (a) NPSM-om i (b) cementom

3.8.3. Fotokatalitička metoda za razgradnju organskih boja

Fotodegradacija se odvija u prisustvu fotokatalizatora, pri čemu je u ovom radu kao katalizator izabran cink oksid (ZnO) zbog njegove izuzetne fotokatalitičke aktivnosti i stabilnosti. ZnO apsorbira UV svetlost i generiše reaktivne vrste kiseonika koje efikasno razgrađuju strukturu jedinjenja. Istraživanja su pokazala da ZnO može značajno poboljšati brzinu fotodegradacije u različitim sistemima [183,184]. Eksperimenti su izvedeni u kvarcnom staklenom reaktoru sa plaštom za hlađenje koji je ozračen lampom marke Osram Ultra Vitalux lampa (Nemačka) sa snagom od 300 W (UVA : UVB = 13,6 : 3) (Slika 14). Fotodegradacija boja (MB, CV, AY36 i CR) inicijalno je testirana sa visokim koncentracijama u efluentu, nakon prvog ciklusa desorpcije, i potpuna degradacija postignuta je nakon nekoliko sati. Kako bi se optimizovalo vreme katalitičkog procesa, rastvori su razblaženi, te su sledeći testovi izvedeni sa koncentracijama zagađivača od 20 mg L⁻¹. Za početak degradacije, 0,05 g L⁻¹ (MB i CV) ili 0,67 g L⁻¹ (AY3 i CR) katalizatora je dodato u reaktor sa 150 ml ispranog određenog rastvora bez podešavanja pH. Katalizator i rastvor boje prvo su mešani u mraku 30 minuta (150 rpm), nakon čega su izloženi zračenju talasne dužine 200-800 nm do potpune degradacije. Razdaljina između reaktora i lampe bila je optimalna, 20 cm. Tokom zračenja, reaktor je konstantno hlađen kako bi se izbeglo pregrevanje rastvora. U određenim vremenskim intervalima, 3 ml rastvora uzimano je špricom i propuštano kroz PVDF filtere od 0,22 µm, nakon čega je filtrirani rastvor analiziran UV spektrometrijom, koristeći isti UV-Vis spektrofotometar kao u eksperimentima adsorpcije i HPLC, Shimadzu Prominence, Japan (sa Zorbax Eclipse XDB-C18 250 x 4,6 mm x 5 µm kolonom (mešavina metanola - 25%, acetonitrila - 25%, vode - 50% kao eluent). Sva merenja su izvedena u tri ponavljanja.



Slika 14. Šematski prikaz procesa fotodegradacije obojenih efluenata u prisustvu katalizatora ZnO. Jednačine korišćene za izračunavanje određenih parametara karakterističnih za fotokatalitične reakcije su sledeće [185–189]:

$$X(\%) = \left(\frac{C_o - C_t}{C_o} \right) \times 100 \quad (21)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -Kt \quad (22)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (23)$$

$$k' = \frac{K}{m} \quad (24)$$

Gde su C_0 i C_t koncentracije praćenog analita (boje) na početku i u određenom vremenu t (mg L^{-1}), t - vremenski interval uzorkovanja (min), X - stepen degradacije boje (%), K - konstanta brzine degradacije pseudo-prvog reda (s^{-1} ili min^{-1}), $t_{1/2}$ - poluvreme reakcije koje bolje opisuje reakciju pseudo-prvog reda, m - masa ZnO (g) korišćena za katalizovanje rastvora boje.

3.8.4. Precipitacija hroma i arsena iz desorpcionog rastvora

Odlaganje rastvora arsenata i hromata nakon desorpcije ostvareno je optimizacijom uslova za hemijsku precipitaciju, pri čemu su formirana slabo rastvorljiva jedinjenja u vodi [16]. Taloženje As(V) u šaržnom sistemu je postignuto tretiranjem desorpcionog rastvora sa 5% rastvorom gvožđe(III)-sulfata, uz podešavanje pH na 6,5 dodavanjem 15% HCl i konstantnim mešanjem na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi. Proces koagulacije i precipitacije trajao je 12 sati, nakon čega je tamno smeđi talog centrifugiran (5000 rpm tokom 10 minuta) i korišćen u vlažnom stanju [16]. Dodavanje jona gvožđa je pomoglo procesu precipitacije As(V) u pH opsegu gde dominiraju H_2AsO_4^- joni, kako su opisali Karanac i saradnici (2018) [17]. Redukcija Cr(VI) do Cr(III) pri pH 2 pomoću gvožđe(II)-sulfata i sumporne kiseline omogućilo je konverziju Cr(VI) od 90%, prema Perendiji i saradnicima [127]. Primenom navedene metode uz iskorišćenje CaO osigurava se visoka konverzija Cr(III) u stabilisan proizvod. Upotrebom smeše sa CaO ili MgO postignuta je efikasna precipitacija $\text{Cr}(\text{OH})_3$, smanjujući zapreminu mulja. Primećeno je da $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ima najmanju rastvorljivost u pH opsegu od 8,0 do 8,5. Zbog toga je pH 8,9 korišćen za precipitaciju Cr(III) sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.8.5. Enzimatska dekolorizacija sa imobilisanom lakazom na A-RKV

Imobilizacija enzima lakaze Novozymes® 51003 [10] izvedena je mešanjem 10 mg A-RKV uzorka sa 1 ml enzimске preparacije rastvorene u puferu (pH 6,5) na magnetnoj mešalici pri 150 rpm i 25 °C tokom 2 sata. Za pH 5 korišćen je 0.1 M Na-citratni pufer [190], a za pH 6,5 0,1 M Na-fosfatni pufer [191]. Nakon završetka imobilizacije, imobilizovane preparacije su odvojene uz pomoć mikropipete od reakcione mešavine. Zatim je 10 mg imobilizovane lakaze na nosač A-RKV pomešano u erlenmajeru sa 25 ml rastvora boje (koncentracija 20 mg L^{-1}). Da bi se testirao efekat adsorpcije boje na A-RKV, napravljen je kontrolni uzorak sa istom količinom nosača (20 mg) i rastvora boje. Promena boje reakcione mešavine (sa nosačem A-RKV i imobilizovanim enzimom) praćena je u erlenmajeru konstantnim mešanjem na magnetnoj mešalici, a zatim spektrofotometrijski merenjem apsorbance na karakterističnim talasnim dužinama za svaku boju ($\lambda_{\text{AG25}} = 641 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{AB92}} = 575 \text{ nm}$). Efikasnost dekolorizacije (%) izračunata je kao procentualni odnos promene apsorbance reakcione mešavine prema početnoj apsorbanci rastvora boje (20 mg ml^{-1}). Sposobnost ponovnog korišćenja imobilizovane lakaze ispitana je korišćenjem imobilizovane preparacije u uzastopnim ciklusima reakcija (po 1 h) u procesima dekolorizacije boje. Nakon svakog ciklusa, rastvor boje je uklonjen i izmerena je apsorbance, dok je imobilizovani enzim dva puta ispran puferom, a zatim korišćen u sledećem ciklusu dodavanjem nove, iste količine rastvora boje.

Efikasnost dekolorizacije boje procenjena je izračunavanjem smanjenja maksimalne apsorbance za svaku boju koristeći sledeću jednačinu:

$$\text{Efikasnost dekolorizacije (\%)} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (25)$$

Gde je A_0 početna apsorbanca boje, a A_t apsorbanca boje tokom vremena t .

3.8.6. Biodegradacija iskorišćenih membrana

Da bi se dokazala ekološka prihvatljivost sintetisanih materijala, korišćene membrane (TOPM i HHH-UKM) su podvrgnute testovima biorazgradivosti koristeći test zakopavanja u zemljište (engl. *Soil Burial Test*; AATCC Test Method 30-1993) [60]. Testiranje je izvedeno u kontrolisanim laboratorijskim uslovima tokom 76 dana za TOPM i 90 dana za HHH-UKM. Svaka membrana je stavljena u petrijevu šolju i pokrivena zemljom sa poljoprivrednog zemljišta obogaćenog živim organizmima, uključujući različite sojeve bakterija. Temperatura u laboratoriji je održavana na 24 °C, dok je temperatura posuda sa uzorcima bila oko 21 °C. Održavan je nivo vlage u zemljištu na oko 40%. Pre početka testa biorazgranje, u poljoprivrednom zemljištu određeni je sadržaj ortofosfata i hidrolizabilnost fosfora prema standardnim metodama (EPA Method 365.1, Revizija 2.0; APHA 4000 (1995)). Nakon određenog broja dana, praćena je promena mase testiranih membrana tako što su uzorci prvo dobro očišćeni od zemlje, isprani vodom, osušeni, a zatim je izmerena težina membrane i procenjen gubitak mase prema jednačini 26 [192].

$$\text{Gubitak mase (\%)} = \left(\frac{A_p - A_s}{A_p} \right) \times 100 \quad (26)$$

Gde je A_p - masa uzorka pre prvog zakopavanja (početna masa) (mg), a A_s - masa nakon svakog sušenja i pre ponovnog vraćanja u zemlju (mg).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

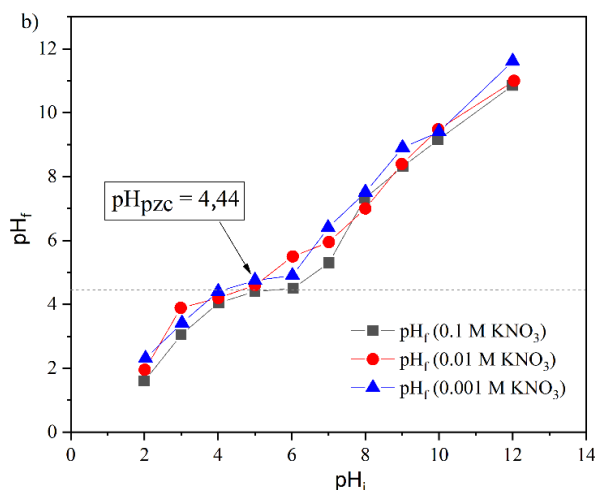
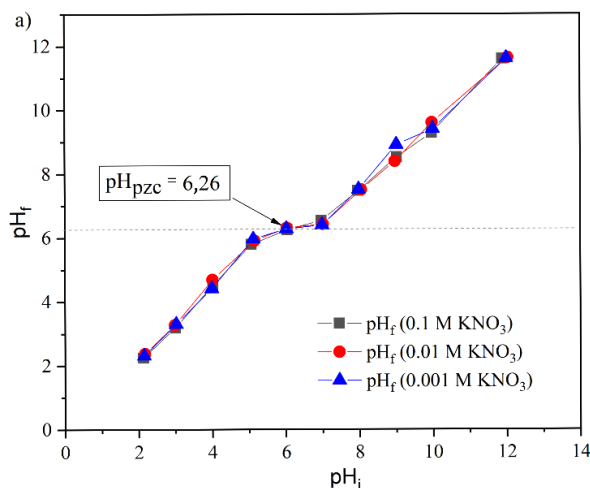
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih materijala

Ovakav tehnološki razvoj u proizvodnji membrana motivisan je ograničenjima nemodifikovanih prirodnih materijala kao što su pamuk i konoplja, koji imaju nizak kapacitet adsorpcije, čineći ih nepodesnim za upotrebu kao vlaknaste materijale. Primarni cilj ove disertacije bio je kreiranje visoko funkcionalnih poroznih lintersa i vlakana kao komponenata proizvedenih adsorbenata za uklanjanje zagađujućih materija iz otpadnih voda. Fokus je bio na osvajanju tehnologija uvođenja odgovarajućih funkcionalnih grupa i njihovog broja na površinu vlakana kako bi se poboljšala reaktivnost u procesima proizvodnje membrana i omogućilo efikasno uklanjanje zagađivača, a da se pri tome ne ugroze mehanička svojstva, omogućavajući upotrebu membrana u protočnim sistemima. U nastavku su prikazane fizičke i hemijske analize modifikovanih lintersa i vlakana te sinteze membrana, TOPM i HHH-UKM.

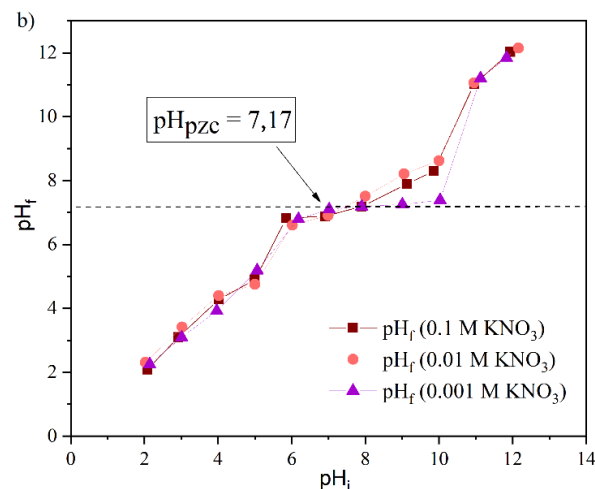
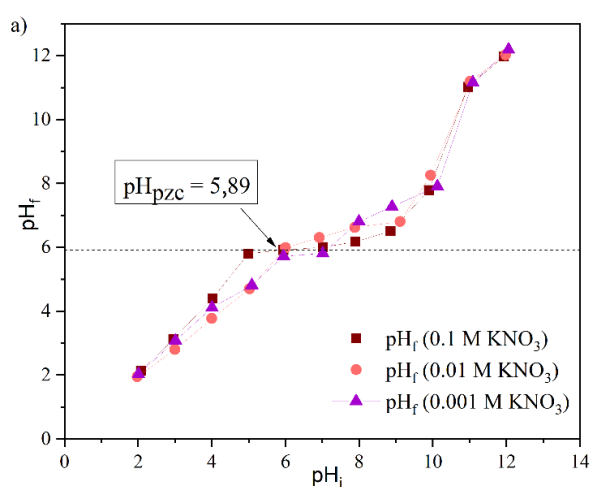
4.1.1. Tačka nultog naelektrisanja (pHpzc)

Vrednosti tačke nultog naelektrisanja (pHpzc), izvedene iz odnosa između krajnje pH (pH_f) vrednosti i početne pH (pH_i), prikazane su grafički na Slici 15. Grafikon pokazuje da TOPM ima nižu vrednost pHpzc nakon modifikacije sa TEMPO radikalom od 4,44, što se pripisuje prisustvu uvedenih karboksilnih grupa. S druge strane, za HHH-UKM, pHpzc iznosi 7,17, otkrivajući pH na kojem se na površini vlakana nalazi jednak broj negativnih i pozitivnih grupa. Zabeležen je gotovo linearni odnos na pH vrednostima ispod 7,17, što ukazuje na slabu koordinacionu sposobnost H^+ jona sa površinom adsorbenta. Slično, pri pH vrednostima iznad 7,17, kada je površina adsorbenta HHH-UKM negativna, povećava se afinitet prema katjonskim vrstama, ukazujući na povećan sadržaj funkcionalnih grupa na površini membrane prema katjonskim zagađujućim materijama. Rezultati pokazuju povećanu aktivnost kvaternernih amonijum grupa prema procesima jonske izmene. Pri povećanim vrednostima pH, tj. iznad 9 ($\text{pH} > 9$), hidroksid zamenjuje hloridni jon u kvaternernim amonijum grupama, formirajući organske hidrokside kao bazna mesta koja utiču na malu varijaciju u vrednostima pH.

PAMUK



KONOPLJA

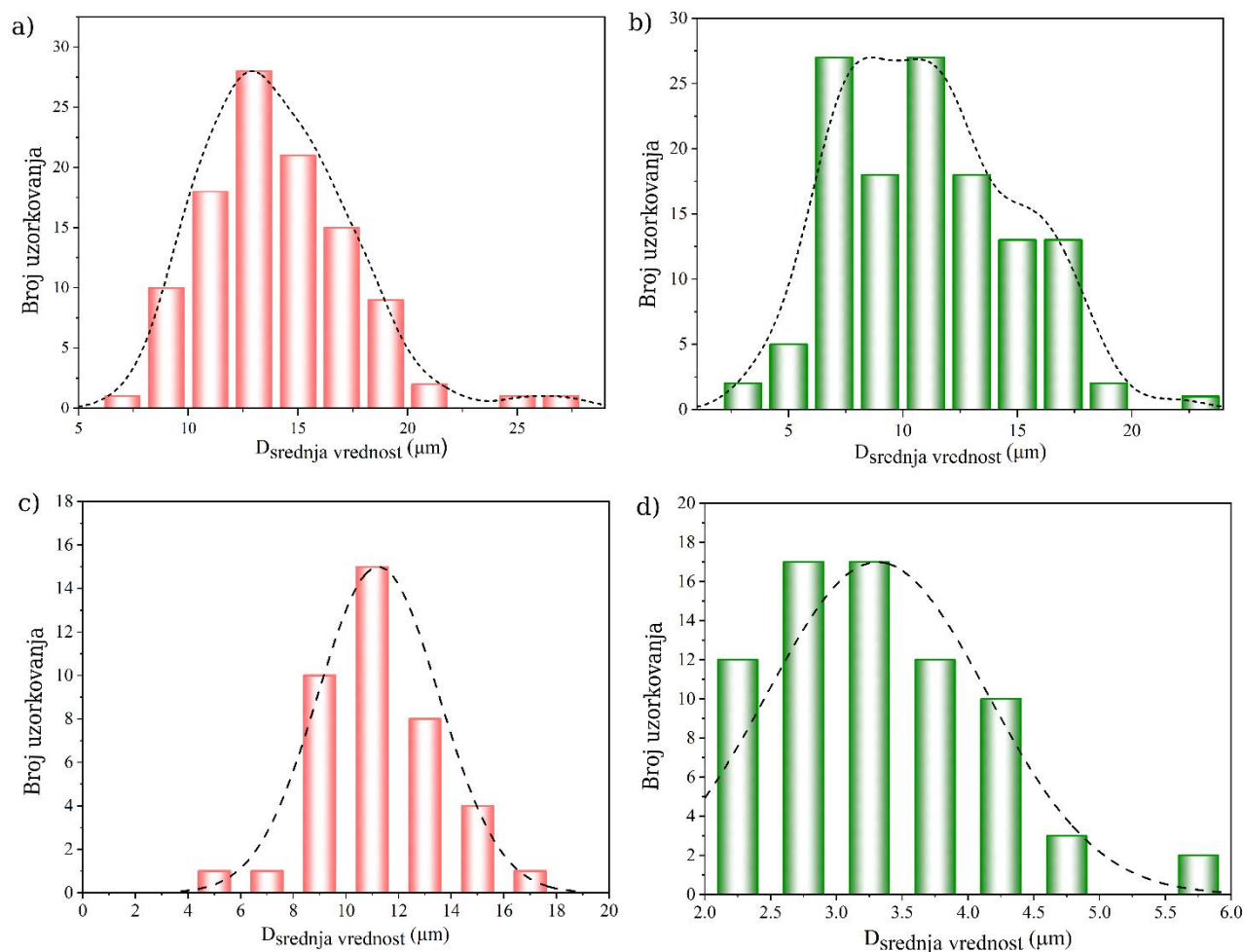


Slika 15. Promena krajnje pH (pH_f) vrednosti u odnosu na početnu pH (pH_i) za pamučne linterse i konopljina vlakna, (a) sirovog materijala i (b) modifikovanih lintersa/vlakana

Adsorpcija katjonskih vrsta kao što su Pb^{2+} i boje MB i CV, sa pK_a vrednostima 3,14 za MB i $pK_{a1}=5,31$ i $pK_{a2}=8,64$ za CV, je poboljšana usled povećanog sadržaja negativnog naelektrisanja na površini adsorbenta TOPM. Koncentracija H^+ jona na površini adsorbenta se menja u zavisnosti od jonske jačine rastvora. Međutim, Slika 15b pokazuje da je ova zavisnost zanemarljiva u oblasti $3 < pH < 7$. Dužina platoa i njegov nagib ukazuju da materijal u uskom rasponu reverzibilno razmenjuje H^+ jone, što je tipično za biopolimere. Više pH_{pzc} vrednosti zabeležene su za širok spektar sličnih materijala, poput otpadne celuloze (6,6), lignina (6,2), konoplje (5,89) i drugih biljnih materijala [3]. Tokom procesa adsorpcije anjonskih zagađivača, kao i nakon njegovog završetka, promena pH_{pzc} vrednosti je veoma niska, manja od 0,2, što ukazuje na dominantan doprinos procesa fizisorpcije, uključujući jonsku razmenu i elektrostatičke interakcije. Postojanje boja u anjonskom obliku pri pH vrednostima većim od 1 ($pH > 1$) i niska osetljivost HHH-UKM na promene pH omogućavaju izbor radnog pH u širokom opsegu od 2 do 10. Radi minimizacije uticaja agresivnog okruženja na hidrolitičke procese izmene u kvaternim grupama adsorbenta, i težnji ka izboru pH koji odgovara prirodnim vodama, za eksperimente adsorpcije izabran je pH 7.

4.1.2. Poroznost, sadržaj funkcionalnih grupa i mehanička svojstva sorbenata

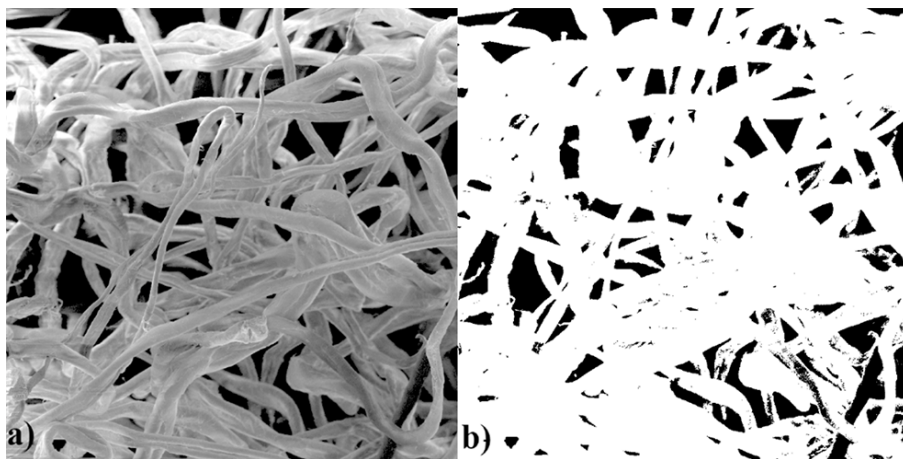
Softverska analiza slike je korišćena za određivanje poroznosti sintetisanih sorbenata i prečnika pamučnih lintersa (Slika 16a i 16b) i konopljinih vlakana (Slika 16c i 16d), kao što je prikazano u nastavku disertacije.



Slika 16. Distribucija prečnika lintersa (a) pre i (b) nakon tretmana, i vlakana (c) pre i (d) nakon hemijske modifikacije

Vrednost distribucije prečnika nemodifikovanih lintersa (Slika 16a), dobijena analizom slike približno je 22 μm, dok je prosečan prečnik lintersa 14 μm. U TOPM sorbentu, prosečan prečnik lintersa je manji i iznosi 11 μm. Vrednost prečnika sirovih vlakana konoplje je znatno manji, oko 11 μm, dok za modifikovana vlakna konoplje u HHH-UKM iznose 2,5 μm (Slika 16b). Manja vrednost prečnika modifikovanih vlakna konoplje pripisuje se razdvajanju mikrofibrila usled primenjenog tretmana.

Pored standardne metode izračunavanja poroznosti, program Image Pro Plus omogućio je razdvajanje svetlih i tamnih delova slike, odnosno linterse koji formiraju membranu i međuprostorne pore. Na taj način, izračunata je poroznost pamučnih lintersa i konopljinih vlakana koja se umrežavaju u sorbentne membrane. Analizirano je pet SEM mikrografija, i urađeno je više od stotinu merenja. Primer slike korišćene za karakterizaciju TOPM membrane prikazan je na Slici 17.



Slika 17. Binarni snimci zasnovani na SEM mikrografijama korišćenim za softversku analizu slike

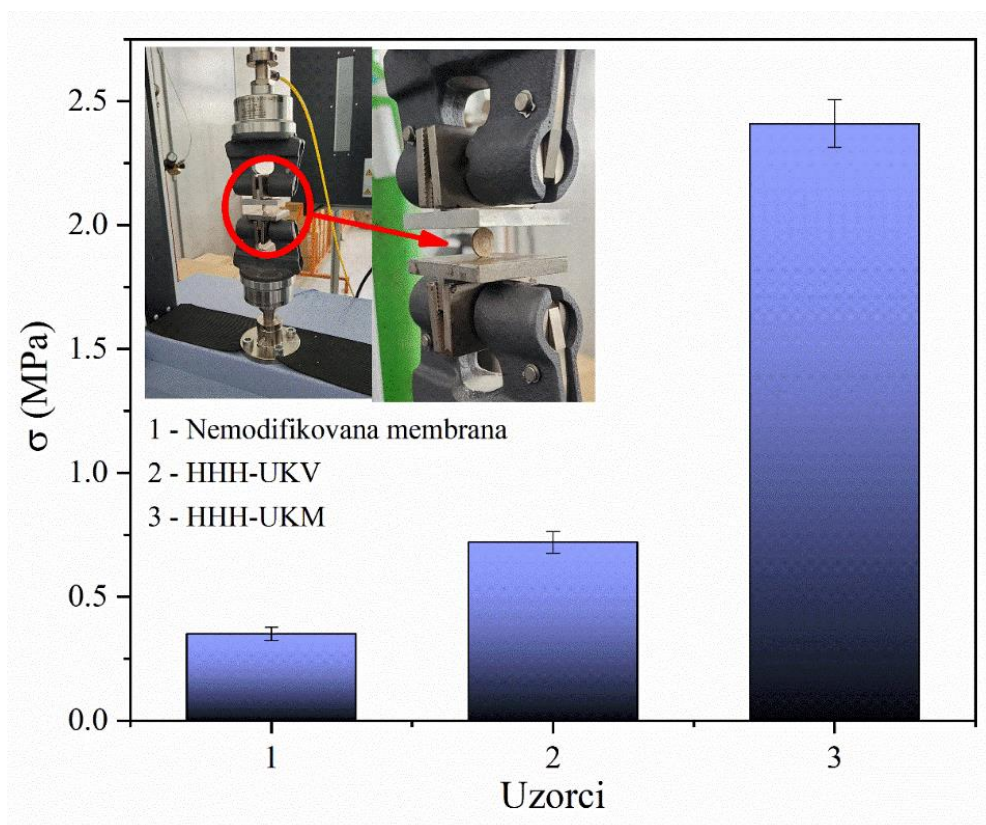
Metodom „suva-vlažna masa” utvrđena je poroznost TOPM, približno 53,3% (Tabela 6), sa prosečnim prečnikom pora od 5,34 μm . Primenom jednačina (9) i (10) datim u poglavlju 3.6.9, izračunata gustina sintetisane membrane TOPM je 0,630 g cm^{-3} (Tabela 6). Gustina HHH-UKM je vrlo slična gustini TOPM (0,618 g cm^{-3}) (Tabela 6), što se poklapa sa vrednostima navedenim u literaturi od strane Silve (2015) [193]. Poroznost nemodifikovane konopljinke membrane i HHH-UKM određene softverskom analizom slike iznosi 73% i 69,9%, redom. Procenjena veličina pora sorbenta HHH-UKM ukazuje na njegovu sposobnost za mikrofiltraciju i potencijal za postizanje visokog protoka, što se slaže s poroznošću membrane od 67% (metoda „suva-vlažna masa”) (Tabela 6). Uzimajući u obzir geometrijske osobine adsorbata i površinske karakteristike modifikovanih lintera i vlakana, visokoporozne membrane pružaju povoljne uslove za značajan protok i uklanjanje širokog spektra zagađujućih materija. Dobijeni rezultati za nemodifikovane i HHH-UKM podudaraju se s brzinama permeacije iz studije Perendije i saradnika (2020) [20], pri čemu obe membrane pokazuju protok od 2100-2200 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Detalji o navedenim istraživanjima mogu se naći u literaturi [159,194]. Sadržaj karboksilnih i karbonilnih funkcionalnih grupa, dobijenih oksidacijom pamučnih lintera posredstvom TEMPO radikala, prikazan je u Tabeli 6. Količina uvedenih karboksilnih (COOH) i karbonilnih (CHO) grupa u TOPM je 24,05 i 5 puta veća nego u sirovim pamučnim lintersima što jasno odražava uspešnost modifikacije celuloznih vlakana. Ovi rezultati su očekivani, jer kako je poznato, oksidacija pomoću TEMPO radikala je efikasan postupak za uvođenje karboksilnih grupa [56]. Pored uvođenja velike količine funkcionalnih grupa, prednosti izvođenja oksidacije korišćenjem TEMPO radikala pod optimalnim uslovima, takođe je imao uticaj i na proces starenja uzorka [195]. Broj uvedenih kvaternarnih amonijumovih grupa prilikom modifikacije konopljinih vlakana (KV) sa sintetisanim NADES-om je 17,9 mg g^{-1} (Tabela 6), što je skoro 20 puta više nego kod nemodifikovanih vlakana i potvrđuje proizvodnju materijala koji ima potencijal za visoku selektivnost za uklanjanje anjonskih zagađujućih materija iz vode.

Tabela 6. Vrednosti za poroznost, sadržaj funkcionalnih grupa i gustinu ispitivanih materijala

Materijal/Fizičko-hemijska svojstva	Poroznost ^a	CHO grupa (mmol g ⁻¹)	COOH grupa (mmol g ⁻¹)	ρ_{Cl} (mg g ⁻¹)	Nc^b (mg g ⁻¹)	EV (mg KOH g ⁻¹)	Gustina (g ml ⁻¹)
Celulozni lintersi	-	0,006	0,040	-	-	-	-
TOPM	53,3%	0,030	0,962	-	-	-	0,630
Nemodifikovana membrana	72%	-	-	-	0,9	12,5	0,790
HHH-UKM	67%	-	-	46,2	17,9	106,4	0,618

^aMetoda „suva-vlažna masa”, ^bizraženo u relativnoj atomskoj težini azota

Jedan od ključnih preduslova za upotrebu adsorbenta u obliku membrane u prečišćavanju vode je njegova mehanička čvrstoća. Zbog toga je HHH-UKM, s obzirom na svoju strukturu i izgled vlakana, korišćen za proučavanje promena čvrstoće u odnosu na uticaj jačine potisne sile. Na Slici 18 prikazan je grafikon čvrstoće na istezanje ispitivane membrane.

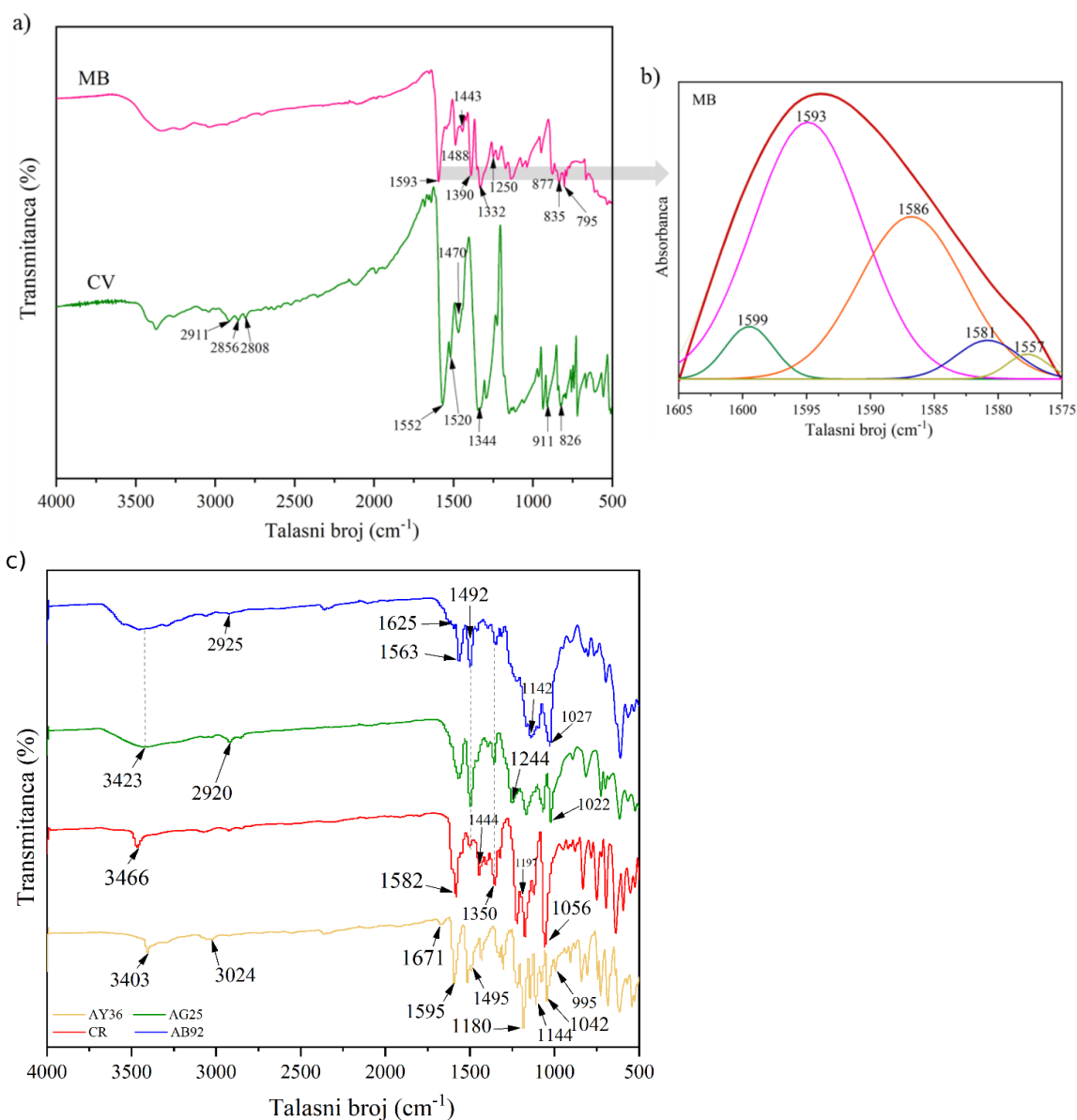


Slika 18. Tenska čvrstoća nemodifikovane i modifikovane konopljin membrane

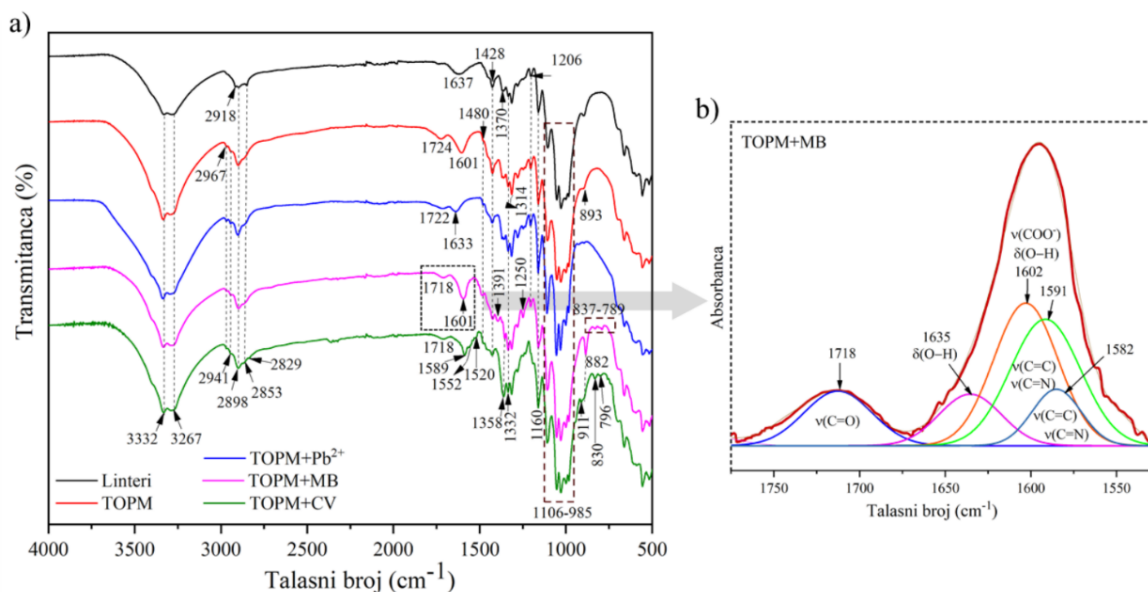
Rezultati pokazuju da membrana napravljena od nemodifikovanih, sirovih vlakana ima smanjenu čvrstoću na istezanje (σ) od 0,35 MPa. Uvođenje kvaternerne amonijumove grupe na površinu HHH-UKV poboljšava međumolekulske interakcije između lanaca celuloze, što dovodi do poboljšane efikasnosti čvrstoće i njenog rasta do 0,72 MPa. Sinergijski efekat slabijih fizičkih međumolekulskih interakcija između HHH-UKV i jačih interakcija u umrežavanju vlakana korišćenjem sistema LK/DiPC/DMAp rezultirao je značajno poboljšanom čvrstoćom na istezanje od 2,41 MPa kod HHH-UKM što ukazuje na njenu funkcionalnost i dugovečnost.

4.1.3. FTIR spektri i njihova analiza

FTIR spektri pamučnih lintersa i konopljinih vlakana pre i posle modifikacije, kao i nakon adsorpcije zagađivača prikazani su na Slikama 20-22. FTIR spektri ispitivanih boja dati su na Slici 19.



Slika 19. FTIR spektri (a) MB i CV boje, i (b) dekonvolucija adsorpcionog pika MB u opsegu 1605-1575 cm⁻¹, (c) AY36, CR, AG25 i AB92 boje

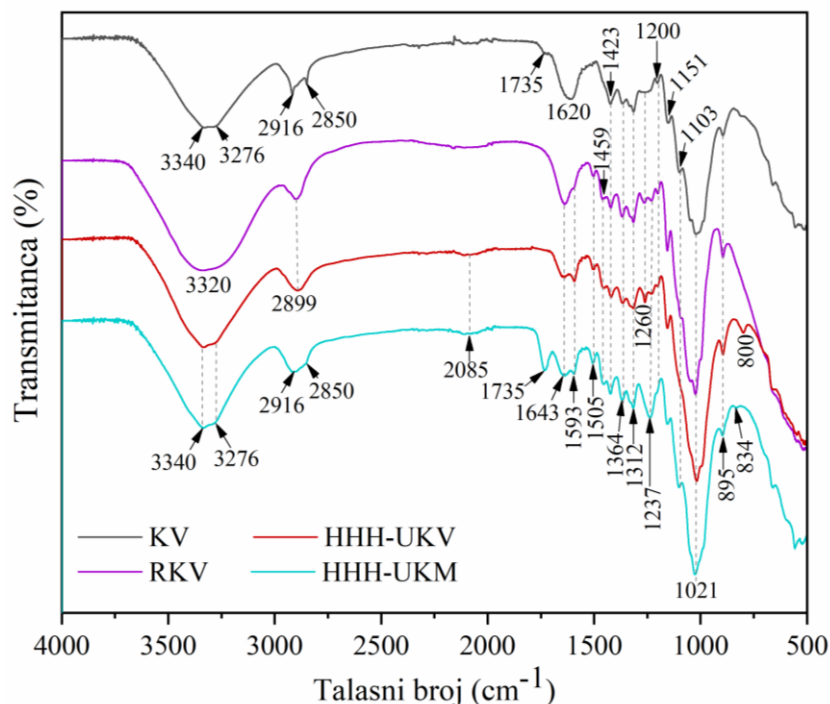


Slika 20. FTIR spektri pamuka: (a) od nemodifikovanih lintersa do TOPM nakon sorpcije Pb^{2+} , MB i CV, (b) spektar TOPM+MB nakon primenjenog postupka dekonvolucije u opsegu $1550\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$

Na Slici 20 prikazani su pikovi sa talasnim brojevima 3332 i 3267 cm^{-1} , koji su karakteristični za istežanje O-H vibracija iz hidroksilnih grupa preklapljenih sa karboksilnim grupama [196]. Pikovi na 2918 , 2898 i 2853 cm^{-1} pripisuju se istežanju C-H vibracija asimetričnih i simetričnih alkil grupa [197]. TEMPO oksidacija je uticala na vodonične veze između celuloznih lanaca, što je dovelo do povećanja intenziteta istih i pojave novih traka na 2941 i 2967 cm^{-1} . Nakon adsorpcije zagađivača na TOPM, primećena je mala promena u intenzitetu pikova i pojava novog pika na 2829 cm^{-1} iz CV boje (Slika 20a). FTIR spektar TOPM prikazuje dva pika na 1724 i 1601 cm^{-1} , koji potiču od simetričnih i asimetričnih vibracija istežanja C=O prisutne u estarskoj i manje aldehidnoj grupi, i karboksilatnog anjona (COO^-), redom [196,198]. Traka na 1637 cm^{-1} kod lintersa se pojavljuje zbog O-H deformacione vibracije. Nakon adsorpcije Pb^{2+} , traka koji odgovara C=O vibracijama je blago smanjena i pomerena na 1722 cm^{-1} , dok je nakon adsorpcije MB i CV pomerena na 1718 cm^{-1} (Slika 20a). U spektrima TOPM nakon adsorpcije (TOPM+ Pb^{2+} , TOPM+MB i TOPM+CV), javljaju se pikovi na 1633 , 1601 i 1589 cm^{-1} se kao rezultat interakcije između Pb^{2+} , MB ili CV i karboksilatnog anjona prisutnog u sorbentu.

U spektru TOPM+CV, vibracije na 1552 i 1520 cm^{-1} , potiču od C=C aromatične strukture adsorbovane CV boje. U spektru TOPM+MB, pik na 1589 cm^{-1} koji se pripisuje C=C i C=N vibracijama istežanja iz MB (pik na 1593 cm^{-1} , Slika 19a) boje preklapa se sa vibracijama karboksilatne grupe iz membrane. Da bi se razlikovale preklapajuće trake, izvršena je dekonvolucija spektra TOPM+MB i MB u opsegu $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ (Slike 19b i 20b). Trake na 1635 cm^{-1} i 1602 cm^{-1} (Slika 20b) pripisuju se O-H savijajućim i asimetričnim vibracijama istežanja COO^- . Pikovi na 1591 i 1582 cm^{-1} (Slika 20b) i pet pikova na 1599 , 1593 , 1586 , 1581 i 1557 cm^{-1} (Slika 19b), koji su definisani u postupku dekonvolucije, pripisani su C=C i C=N vibracijama prisutnim u MB. Deformacione vibracije savijanja C-H i C-C funkcionalnih grupa i vibracije istežanja C-O i C-O-C grupa identifikovane su u oblasti od 1480 do 985 cm^{-1} , dok se vibracija β -glikozidnih veza (C1–O–C4) pojavljuje na 896 cm^{-1} [199] u svim spektrima. Kao što se može videti u spektru TOPM (Slika 20a), nema značajnih promena u ovom regionu. Pored toga u ovoj oblasti trake između 1480 i 1250 cm^{-1} potiču od aromatičnih struktura boja i alifatičnih delova prisutnih u celuloznoj strukturi. Shodno tome usled interakcija C=C asimetričnih vibracija istežanja i C-H deformacionih veza iz MB i CV (pikovi 1488 , 1470 i 1443 cm^{-1}) sa celuloznim skeletom nakon adsorpcije uočeno je smanjenje inteziteta pikova na 1480 i 1428 cm^{-1} . Takođe kao rezultat adsorpcije MB boje, novi pikovi na 1391 i 1250 cm^{-1} su primećeni u TOPM+MB spektru, dok su inteziteti pikova na 1358 i 1332 cm^{-1} povećani

u oba TOPM+MB i TOPM+CV spektra. Pikovi koji odgovaraju C-H vibracijama van ravni deformacije aromatičnog prstena, tj. pikovi na 911, 882, 837/830, 800 i 789/796 cm^{-1} , potvrđuju adsorpciju katjonskih boja.



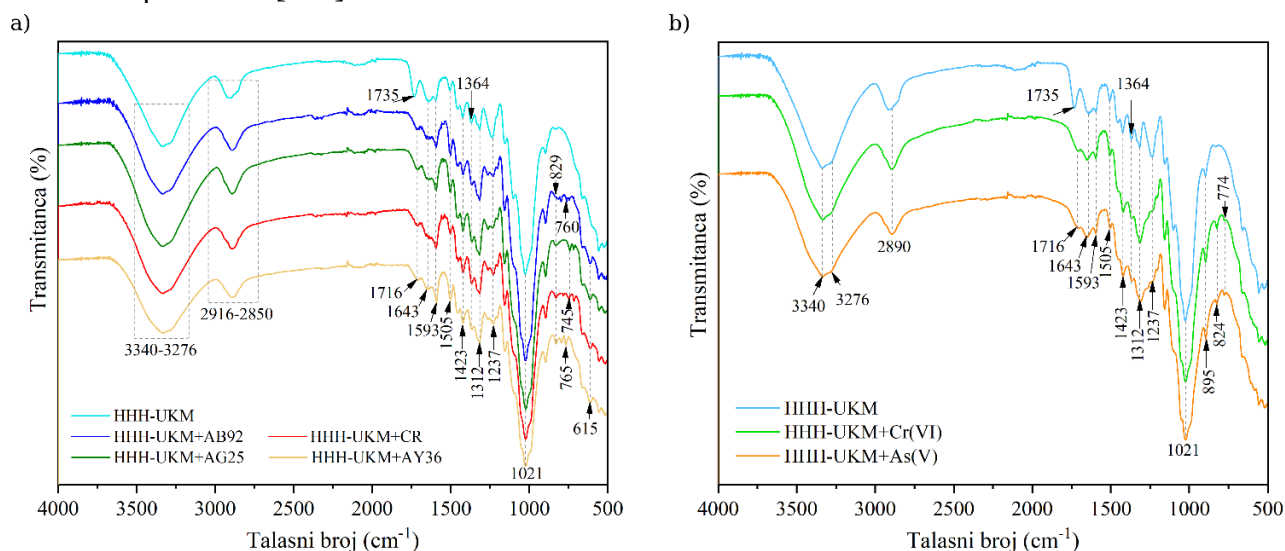
Slika 21. FTIR spektri konopljinih vlakana: nemodifikovana (KV), DMSO/TBAOH modifikovana (RKV), HHH-U modifikovana (HHH-UKV) i sintetisana membrana (HHH-UKM)

FTIR spektri uzorka KV pokazuju široku traku sa dva pika na 3340 i 3276 cm^{-1} , koji se pripisuju vibracijama istezanja O-H hidroksilnih veza u celulozi i ligninu [200]. Pikovi na 2916 i 2850 cm^{-1} potiču od C-H simetričnih i asimetričnih vibracija metil i metilenskih grupa prisutne u lignoceluloznoj strukturi [46,201,202]. Vibracije savijanja ovih grupa i deformacione vibracije hidroksilnih (-OH) grupa van ravni iz lignina primećene su između 1423 i 1312 cm^{-1} [50]. U ovoj oblasti pik malog inteziteta na 1364 cm^{-1} pripisuje se metoksi (-CH₃O) vibracijama iz siringilnih i gvajacilnih jedinica lignina. U spektru KV istezanje estarskih grupa (C=O) acetilnih i karboksilnih u hemicelulozi i ligninu primećeno je na 1735 cm^{-1} [200]. Široka traka na 1620 cm^{-1} odgovara O-H vibracijama savijanja iz apsorbovane vode u celulozi [200,202]. Simetrične i asimetrične vibracije C-O-C, C-O i C-OH fenolne grupe kao i vibracije piranoznog prstena u celulozi, hemicelulozi i ligninu primećene su u regionu 1260-1021 cm^{-1} , dok je traka na 895 cm^{-1} pripisana $\beta(1-4)$ glikozidnim vezama celuloze u polisaharidima [203]. Nakon modifikacije sa DMSO/TBAOH i kasnije sa HHH-U, u spektrima RKV i HHH-UKV primećeno je odsustvo pikova povezanih sa estarskim i metoksi grupama, što ukazuje na uklanjanje hemiceluloze i lignina iz strukture vlakana konoplje. Promena oblika pika za hidroksilne grupe i njihovo pomeranje na 3320 cm^{-1} u RKV spektru ukazuje na interakciju između hidroksilnog anjona u DMSO/TBAOH rastvaraču i hidroksilnih grupa u celulozi [204]. U spektru HHH-UKV, kao rezultat katjonske funkcionalizacije asimetrične vibracije istezanja sekundarnih N-H grupa preklapaju se sa vibracijama istezanja O-H grupa iz celuloze i lignina [205–207].

Nakon modifikacije, novi pikovi na 2085, 1593, 1505, 1459 i 800 cm^{-1} pripisani su kvaternernom amonijumovom katjonu ($\equiv\text{N}^{+}$), asimetričnim i simetričnim vibracijama savijanja NH_3^{+} , C-H u CH_3 i CH_2 grupama vezanim za $\equiv\text{N}^{+}$, kao i deformacionim N-H vibracijama. Vibracija savijanja O-H grupa u celulozi pomerena je na 1643 cm^{-1} , što potvrđuje intermolekularnu vodoničnu interakciju između O-H grupa u celulozi i kvaternarne amonijumove $\equiv\text{N}^{+}$ grupe [208]. Kako je ranije

objavljeno u radu Li i saradnika [209], NADES rastvarači formirani od holin hlorida i uree mogu dovesti do depolimerizuje lignina raskidanjem β -O-4' veze. Međutim, u poređenju sa referentnim uzorkom, spektri RKV i HHH-UKV pokazuju povećane intezitete pikova u oblasti 1423-895 cm^{-1} talasnih brojeva, sugerišući da ugljenvodonične/etarske/aril-etarske veze između polisaharida i lignina nisu raskinule tokom modifikacije. Spektar membrane prikazuje prisustvo svih funkcionalnih grupa iz modifikovanih vlakana inkorporiranih tokom umrežavanja sa LK/DiPC/DMAp sistemom. Formiranje estarske C=O veze potvrđeno je pojavom pika na 1735 cm^{-1} .

Na Slici 19c, pikovi između 3500 i 3000 cm^{-1} ukazuju na vibracije istezanja primarnih i sekundarnih amina (-NH). Pikovi na 1563-1514 cm^{-1} označavaju vibracije istezanja C=C u aromatičnoj strukturi, preklapljene su sa vibracijama savijanja NH_2 grupa anjonskih boja [210]. Pikovi na 1350-1180 cm^{-1} pripisani su istezanju -C-N veza, preklapljenih sa vibracijama S=O iz (SO_3) grupe. Pikovi na 1595 i 1144 cm^{-1} , povezani su sa vibracijama azo veze. Trake na 1027, 1022, 1056, 1042 i 1197 cm^{-1} potiču iz sulfonatne grupe (-S=O). Pikovi između 900 i 615 cm^{-1} pripisani su C-H deformacijama van ravni i O-H supstituisanog benzenovog prstena boja. U spektru AG25, vibracija na 1244 cm^{-1} potiče iz sulfonatne grupe, dok pikovi na 1625 i 1446 cm^{-1} ukazuju na istezanje -N=N veze, što potvrđuje azo prirodu boje [211]. Pikovi na 1142 cm^{-1} su karakteristični za disupstituisane benzenske prstenove [211].

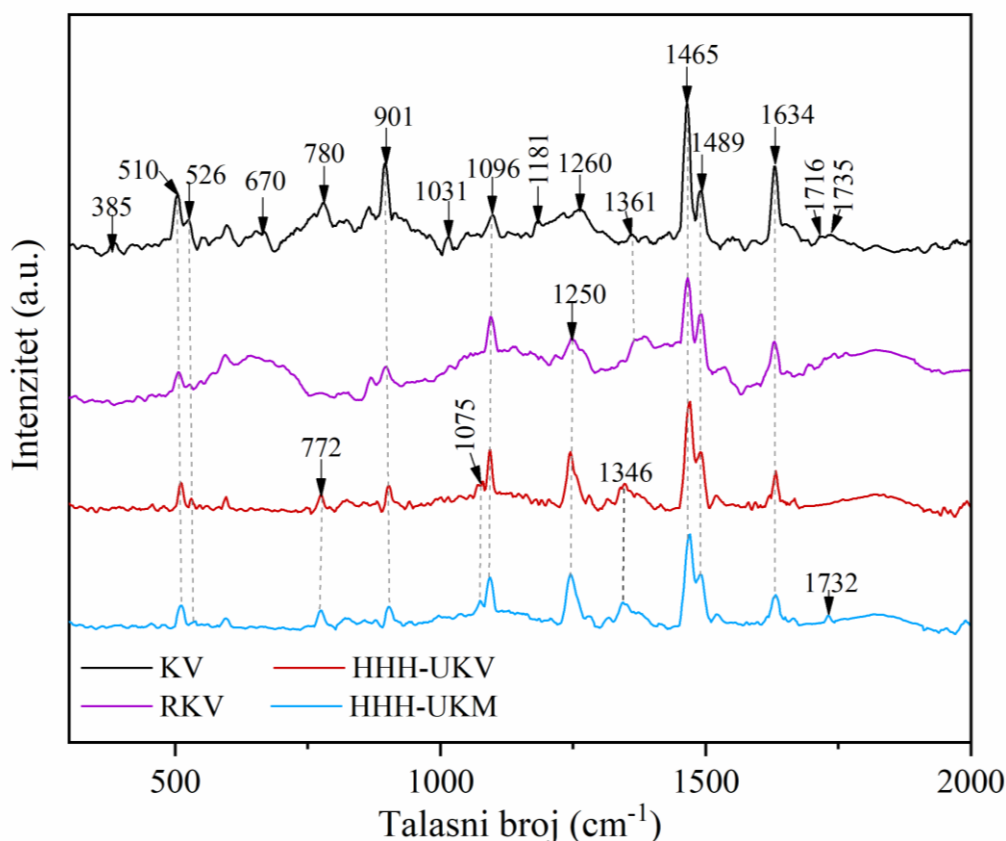


Slika 22. FTIR spektri HHH-UKM pre i posle adsorpcije anjonskih boja i oksianjona

Na FTIR spektrima nakon adsorpcije anjonskih zagađujućih materija na HHH-UKM, uočene su promene u pikovima, intenzitetu i pomeranju spektra u odnosu na spektre prikazane na Slici 21. Smanjenje intenziteta pikova na 1735 i 1237 cm^{-1} , koje su povezane sa vibracijama karbonilne i C-O estarske grupe, primećeno je u svim spektrima kao posledica adsorpcije boje i prekrivanja inherentne strukture membrane. Ove promene su najizraženije u pikovima povezanim sa strukturom membrane. Najveće promene u spektralnoj strukturi zabeležene su u regionu od 900 do 500 cm^{-1} . Manje promene u FTIR spektru HHH-UKM+AB92, koje se pojavljuju na 1563 cm^{-1} , rezultat su skeletnih vibracija naftil grupe. Pojava pikova u regionu 900-500 cm^{-1} odnosi se na deformacione vibracije van ravni različitih aromatičnih struktura prisutnih u molekulima boje. Slični zaključci važe i za FTIR spektre dobijene nakon adsorpcije As(V) i Cr(VI) (Slika 22b). Smanjenje intenziteta pikova estarske karbonilne grupe i značajna promena strukture pikova u regionu od 1503 do 1237 cm^{-1} ukazuju na veliki broj oksianjonskih vrsta vezanih za površinu adsorbenta. Specifične vibracije na 824 i 774 cm^{-1} odražavaju prisustvo različitih struktura adsorbovanih oksianjona. Takođe, rezultati XPS analize (potpoglavlje 4.1.6) za AG25 boju sugerišu da je adsorpcija anjonskih boja na membranu uglavnom vođena jonskom izmenom, praćenom elektrostatičkim interakcijama i međumolekulskim vodoničnim vezivanjem.

4.1.4. Raman spektroskopija

U ovom radu prikazani su Raman spektri nemodifikovanih i tretiranih konopljinih vlakana, kao i sintetisane membrane, snimljeni u opsegu od 300 do 2000 cm^{-1} (Slika 23).



Slika 23. Raman spektri konopljinih vlakana: nemodifikovana (KV), modifikovana DMSO/TBAOH (RKV), HHH-U modifikovana (HHH-UKV), i sintetisana membrana (HHH-UKM)

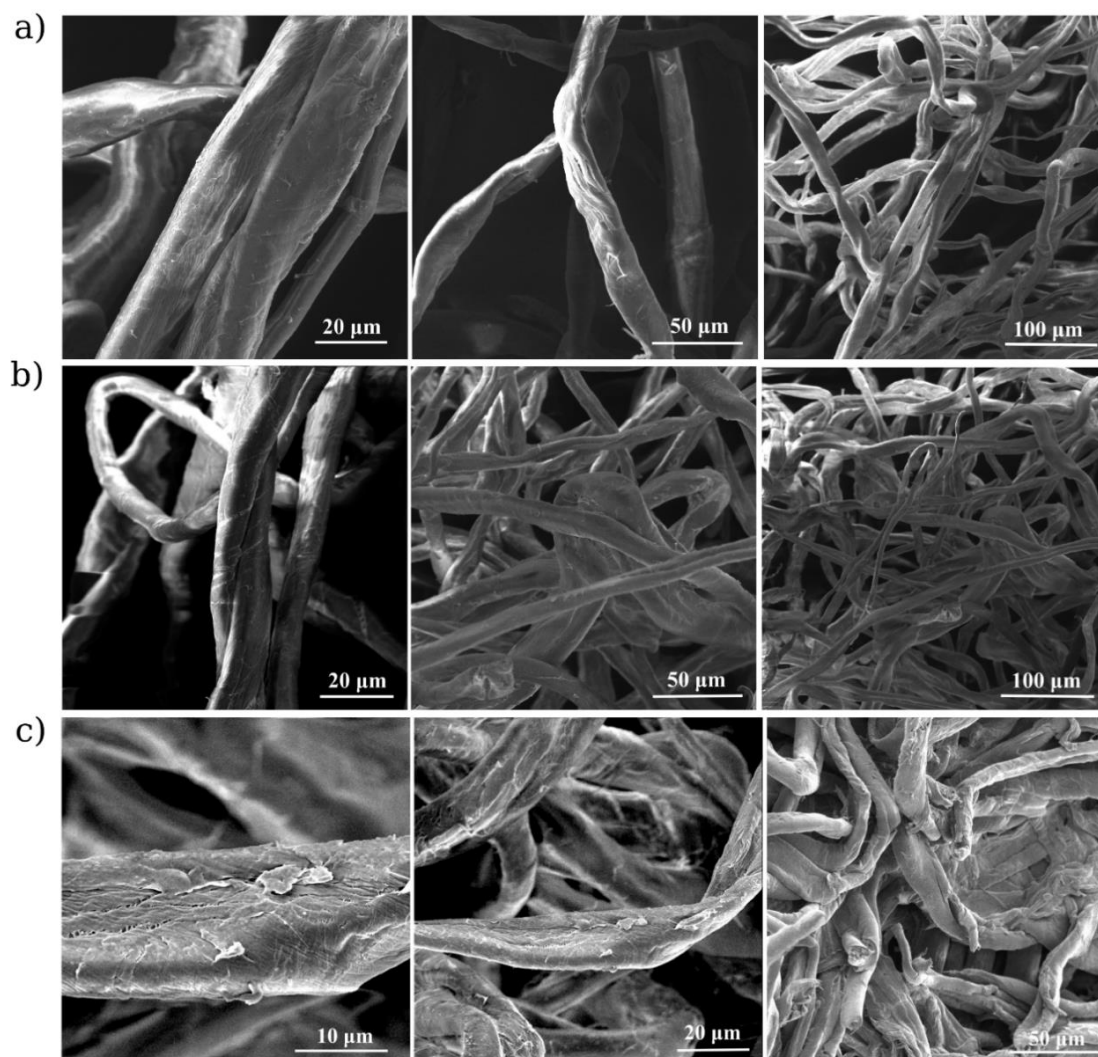
Raman spektroskopija, zajedno sa FTIR spektroskopijom, korišćena je za praćenje promena u funkcionalnim grupama tokom procesa modifikacije konopljinih vlakana. Raman spektri potvrdili su prisustvo polisaharidne/aromatske strukture u uzorku KV. Trake u oblasti od 385-670 cm^{-1} pripisani su vibracijama istezanja veza C-C-C, C-O-C i C-O, kao i deformaciji glikozidnih i aromatskih prstenova u celulozi i ligninu [212,213]. Trake manjeg inteziteta oko: 780 cm^{-1} (C-O istezanje i aromatski prsten), 825 cm^{-1} (C-H deformacije van ravni), 1031 i 1043 cm^{-1} (CH_3 mahanje, C-O istezanje i vibracije aromatske skeletne strukture), i 1181 cm^{-1} (C-O-H savijanje u ravni) povezani su sa vibracijama komponenti lignina, dok su raman signali na 901 cm^{-1} (C-H glikozidni prsten) i 1096 cm^{-1} (C-C i C-O istezanje i asimetrične vibracije istezanja C-O-C glikozidnog prstena) povezani sa celuloznom komponentom u konopljinom vlaknu [212–214]. Opseg signala od 1260-1500 cm^{-1} opisuje karakteristične pikove za različite vibracije savijanja celuloznih i ligninskih funkcionalnih grupa $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{H-C-C})$, $\delta(\text{H-C-O})$, $\delta(\text{C-O-H})$, $\delta(\text{H-C-H})$, kao i vibracije makaze CH_3 grupe [215]. U opsegu od 1590-1660 cm^{-1} , uočene su vibracije istezanja C=C aromatskog prstena, C=O grupa koniferil i sinapil alkohola, i fenolnih estara iz lignina [213,214]. Dva manja pika na 1716 i 1735 cm^{-1} ukazuju na prisustvo vibracija istezanja C=O estarskih grupa i karboksilnih grupa iz hemiceluloze i lignina.

Hemijska modifikacija vlakana konoplje uticala je na promene intenziteta raman signala. Intezitet raman spektra KV uzorka sličan je spektrima modifikovanih vlakana i membrana, što ukazuje na to da se hemijska i strukturna svojstva nisu značajno promenila u lignoceluloznoj strukturi.

Traka na 1260 cm^{-1} povezana sa vibracijama savijanja C-H-H, H-C-O i CH_2 u celulozi pomera se na niže talasne brojeve (1250 cm^{-1}) u RKV, HHH-UKV i HHH-UKM. Takođe, u spektru HHH-UKV i HHH-UKM, C-H vibracije savijanja metilenske grupe i vibracije savijanja O-H grupa iz KV spektra (pik na 1361 cm^{-1}) pomera se na 1346 cm^{-1} . Pored toga, pik na 1465 cm^{-1} kod vlakna konoplje preklapa se sa asimetričnim vibracijama istezanja C-N grupa iz NADES rastvarača [216]. Ove promene u položaju, kao i promene intenziteta i oblika traka u oblasti od $1465\text{--}1489\text{ cm}^{-1}$ uled preklapanja pikova, ukazuju na moguću interakciju i formiranje vodoničnih veza između ovih pikova i sintetisanog NADES rastvarača tokom obrade vlakana. Odsustvo pikova za C=O estarske i karboksilne grupe potvrđuje rezultat dobijen analizom FTIR spektara da su hemiceluloza i delimično lignin uklonjeni iz vlakana. Dva manja pika na 772 i 1075 cm^{-1} u spektrima HHH-UKV potiču od simetričnih vibracija istezanja C-N grupe holin katjona i uree, redom, u NADES sistemu [216,217]. Intenzitet ovih signala se nije značajno promenio u spektru HHH-UKM. Formiranje pika malog intenziteta na 1732 cm^{-1} ukazuje na prisustvo C=O estarske veze u stukturi membrane, sugerišući na uspešno umrežavanje veza u membrani.

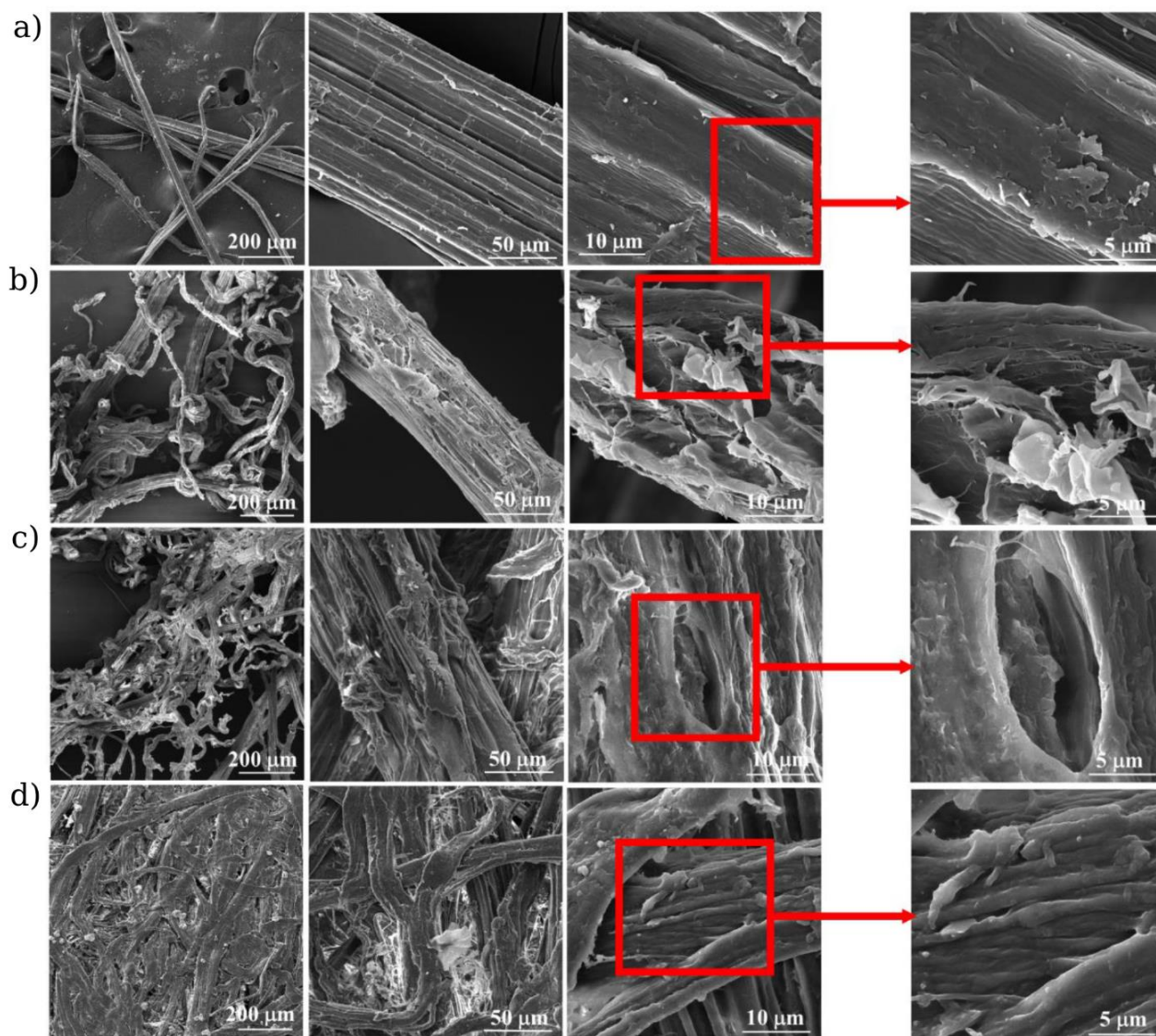
4.1.5. SEM mikrofotografije

SEM mikroskopska analiza površinske morfologije sorbenata od sirovog do membranskog oblika data je na Slikama 24 i 25.



Slika 24. SEM mikrofotografije (a) nemodifikovanih lintersa, (b) TOPM i (c) TOPM nakon sorpcije CV boje pri uvećanju od 1000, 2000 i 5000 puta

Na Slici 24 može se uočiti uređena struktura nemodifikovanih celuloznih lintersa, koja je zatim aktivirana da bi se dobio veći broj aktivnih mesta za vezivanje zagađivača. Efekat oksidacionog sredstva ogleda se u istezanju, uvijanju i distorziji lintersa, čime se generalno menja morfologija. Poređenjem SEM mikrografija površine lintersa, koje su snimljene pri uvećanju od 1000, 2000 i 5000 puta pre i posle modifikacije, može se primetiti hrapava struktura sa pojavom pukotina i žlebova u telu lintersa. Na Slici 24b formiranje estarskih veza između lintersa potvrđuje uspešnu proizvodnju membrane nakon tretiranja sa limunskom kiselinom. Poređenjem SEM mikrografija snimljenih pre i posle adsorpcije CV boje, može se uočiti gubitak vlaknaste strukture, cepanje lintersa i formiranje hrapavih površina (Slika 24c). Površina adsorbenta postala je zasićena i prekrivena CV molekulima, koji su popunili pore i šupljine tokom procesa adsorpcije.



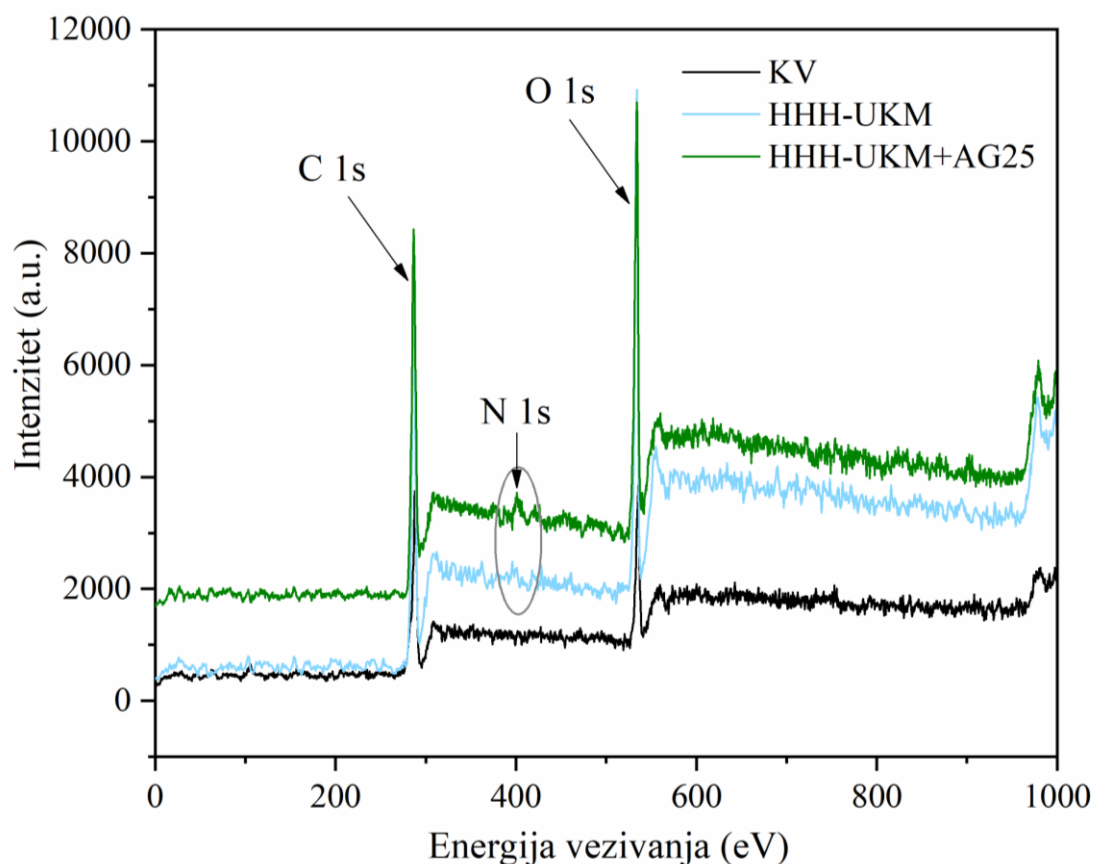
Slika 25. SEM mikrografije (a) nemodifikovanih vlakana, (b) DMSO/TBAOH modifikovanih, (c) HHH-UKV, i (d) HHH-UKM pri uvećanju od 200, 1000, 5000 i 10000 puta

Kao kod lintersa i kod konoplje SEM mikrografije su otkrile promene u morfologiji površine, defibrilaciji i efektu degumiranja nemodifikovanih, modifikovanih i umreženih vlakana. Na Slici 25a može se videti površina vlakna koja je izravnana i očišćena kako bi se dobila aktivnija površina za budući proces funkcionalizacije i vezivanja zagađujućih molekula. Očigledno je da sirova vlakna konoplje sadrže lignin, hemicelulozu, ulja, voskove i pektin, što rezultira krutom površinom vlakana na SEM mikrografijama. Slika 25c sugerise da uzastopni tretman sa DMSO/TBAOH i HHH-U

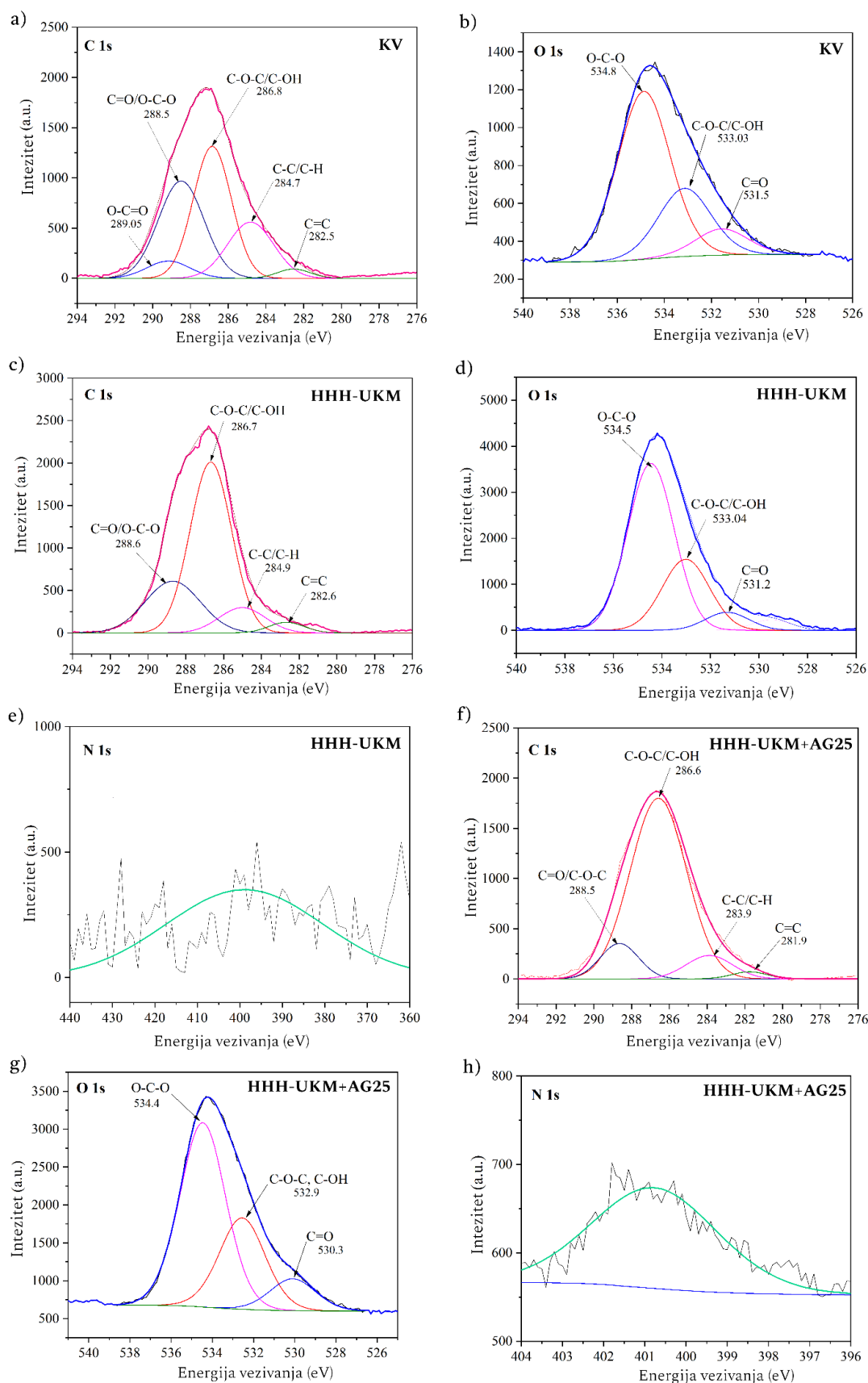
izaziva pojavu hrapave strukture sa delimično ispunjenim prorezima i žlebovima u dubini vlakana, narušavanje mikrofibrilarne strukture u vidu formiranih spirala, i smanjenje debljine pojedinačnih vlakana. Može se primetiti uticaj rastvarača koji dezintegrira strukturu vlakana i stvara pahuljast oblik, kao i nekoliko nerastvorenih vlakana sa oštećenom strukturom. Kontrolisana modifikacija KV pomoću DMSO/TBAOH (Slika 25b) i naknadno sintetisani HHH-U uzrokuju promenu površinske oblasti vlakana i morfologije materijala, što ga čini pogodnim za efikasnije vezivanje anjonskih molekula. SEM analiza membrane (HHH-UKM) potvrđuje uspešnu proizvodnju membrane, sa formiranjem gustih estarskih veza između vlakana.

4.1.6. Difrakcija X-zraka na konopljinim vlaknima

XPS spektri za konoplju, KV, HHH-UKM i HHH-UKM+AG25 otkrili su prisustvo osnovnih nivoa kao što su C 1s, O 1s i N 1s. XPS spektri su dati na Slikama 26 i 27.



Slika 26. Pregledni spektar za KV, HHH-UKM i HHH-UKV+AG25



Slika 27. XPS spektri osnovnih nivoa C 1s i O 1s za KV, HHH-UKM i HHH-UKV+AG25, kao i N 1s za HHH-UKM i HHH-UKM+AG25

Pregledni spektar KV (Slika 26) pokazuje dva pika koja odgovaraju C 1s (Slika 27a) koji se sastoji od pet traka sa energijom vezivanja u oblasti od 276 do 294 eV i O 1s (Slika 27b) koji se sastoji od tri trake sa energijom vezivanja u oblasti od 526-540 eV. C 1s dekonvolucionni pik na 282,5 eV (Slika 27a) odgovara ugljeniku u C=C vezama [218] strukture konoplje. Pik na 284,7 eV povezan je sa C-C/C-H ugljovodoničnim vezama, metilnim i metilenskim grupama iz lignocelulozne strukture materijala konoplje, dok se traka na 286,8 eV obično pripisuje C-O vezama u hidroksilnim (C-OH) i etarskim (C-O-C) grupama [219,220]. Trake na 288,5 i 289,05 eV pripisane su funkcionalnim grupama C=O/O-C-O i O-C=O vezama, redom [220]. O 1s (Slika 27b) pik ukazuje na prisustvo C=O, C-O-C/C-OH i O-C-O veza na 531,5, 533,03 i 534,8 eV, redom u KV.

Pregledni spektar HHH-UKM membrane (Slika 26) sličan je referentnom KV sa dva karakteristična pika ugljenika i kiseonika iz lignoceluloze i sa novim pikom funkcionalne grupe azota iz NADES rastvarača. Dekonvolucija spektra C 1s i O 1s (Slike 27c i 27d) HHH-UKM otkrila je povećanje/smanjenje i malo pomeranje pikova na 282,6 eV (C=C veze), 284,9 eV (C-C/C-H veze), 286,7 eV (C-O-C/C-OH) i 288,6 eV (C=O/O-C-O) u C 1s spektru i 531,2 eV (C=O), 533,04 eV (C-O-C/C-OH) i 534,5 eV (O-C-O) nakon postupka dekonvolucije u O 1s spektru. Ovo je potvrdilo da nije bilo značajnih promena u lignoceluloznoj strukturi na površini membrane tokom umrežavanja, što je u skladu sa rezultatima dobijenim FTIR i Raman analizama. Jedina razlika u spektru HHH-UKM je odsustvo pika na 289,05 eV (C 1s), što se može pripisati hemijskoj modifikaciji početnog materijala. Ovo je rezultat uklanjanja hemiceluloze u postupku katjonske funkcionalizacije, što je takođe potvrđeno FTIR i Raman spektroskopskom analizom. Estarske veze koje se formiraju tokom reakcije umrežavanja su vidljive na 288,6 eV i preklapaju se sa funkcionalnom grupom C=O iz KV. Nova traka koja se nalazi na oko 400 eV pripisuje se N 1s (C-N) vezama NADES rastvarača adsorbovanog na površini vlakna (Slika 27e) [216]. Pregledni spektar membrane nakon sorpcije sa AG25 bojom (HHH-UKM+AG25) (Slika 26) pokazuje karakterističan pik sa energijom vezivanja koja odgovara membrani. Iz Slike 27f za C 1s spektar, može se videti da membrana i nakon sorpcije anjonske boje AG25 sadrži iste komponente, ali su njihove relativne vrednosti pomećene. Dalje, dekonvoluisani pik O 1s spektra na 530,5 eV (Slika 27g) potiče od hinonske grupe u AG25 [221]. Pored toga, adsorpcija anjonske boje povećala je udeo veza na ~400 eV (Slika 27h), što je takođe potvrđeno povećanjem pika u spektru.

Generalno, analiza FTIR, Raman i XPS spektra potvrdila je strukturne promene i uspešnu modifikaciju konopljinog lignoceluloznog vlakna, kao i esterifikaciju limunskom kiselinom za stvaranje membrane.

4.2. Rezultati adsorpcije anjonskih i katjonskih zagađujućih materija

4.2.1. Adsorpcione izoterme

Interakcije između adsorbensa i adsorbata mogu se detaljnije objasniti na osnovu podataka o adsorpcionoj ravnoteži. Dobijeni podaci korišćeni su za određivanje adsorpcionog kapaciteta HHH-UKM i TOPM-a na tri različite temperature. Rezultati nelinearnog modelovanja rezultata pomoću Lengmirovog i Frojndlihovog modela izoterme (Tabela 3) koji pretpostavljaju adsorpciju u jednom sloju i adsorpciju u više slojeva na površini sa određenim brojem identičnih mesta, redom, dati su u Tabelama 7 i 9 za TOPM i HHH-UKM, redom. Nelinearne vrednosti ova dva modela za oba sorbenta grafički su prikazane u Prilogu ove disertacije na Slikama P1 i P2. Takođe, rezultati obrade adsorpcionih podataka korišćenjem Dubinin-Raduškevičevog i Temkinovog modela dati su u Tabelama 8 i 10.

Tabela 7. Rezultati nelinearnog Lengmirovog i Frojndlihovog modela za adsorpciju katjona na TOPM

Model		Lengmir			Frojndlih		
Zagađivač	T (°C)	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R^2
Pb ²⁺	25	101	1,97	0,9684	55,6	57,9	60,4
	35	105	2,05	0,9751	3,80	3,74	3,71
	45	108	2,17	0,9797	0,8319	0,8533	0,8719
MB	25	165	1,31	0,9711	81,6	85,5	90,0
	35	167	1,39	0,9709	2,01	2,00	1,99
	45	170	1,49	0,9708	0,9985	0,9986	0,9988
CV	25	426	1,99	0,9332	236	240	245
	35	428	2,10	0,9338	2,73	2,75	2,77
	45	812	8,10	0,965	0,9932	0,9932	0,9928

Tabela 8. Rezultati nelinearnog Dubinin-Raduškevičevog i Temkinovog modela za adsorpciju katjona na TOPM

Izotermni modeli i parametri				Temperatura		
				25 °C	35 °C	45 °C
Dubinin-Raduškevič	q_m (mg g ⁻¹)	Pb ²⁺		74,3	76,6	79,1
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)			7,93	7,90	7,87
	E_a (kJ mol ⁻¹)			7,94	7,95	7,97
	R^2			0,8989	0,9023	0,9065
	q_m (mg g ⁻¹)	MB		85,7	87,3	89,1
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)			8,22	8,21	8,19
	E_a (kJ mol ⁻¹)			7,80	7,81	7,82
	R^2			0,8994	0,9025	0,9258
	q_m (mg g ⁻¹)	CV		240	242	245
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)			7,44	7,43	7,42
	E_a (kJ mol ⁻¹)			8,20	8,02	8,21
	R^2			0,8501	0,8535	0,8563
Temkin	A_T (dm ³ g ⁻¹)	Pb ²⁺		34,8	36,5	39,2
	b			144	144	145
	B (mg g ⁻¹)			17,2	17,8	18,3
	R^2			0,9431	0,9558	0,9662
	A_T (dm ³ g ⁻¹)	MB		26,5	28,6	31,0
	b			91,0	93,2	95,4
	B (mg g ⁻¹)			27,2	27,5	27,7
	R^2			0,9302	0,9282	0,9262
	A_T (dm ³ g ⁻¹)	CV		63,8	67,9	71,0
	b			39,6	40,8	41,9
	B (mg g ⁻¹)			62,6	62,7	63,1
	R^2			0,9282	0,9290	0,9309

Rezultati adsorpcionih izoterma prikazani u Tabelama 7 i 8 pokazuju trend povećanja adsorpcionog kapaciteta sa porastom temperature tokom uklanjanja Pb²⁺ (101 mg g⁻¹) i katjonskih boja (MB, (165 mg g⁻¹) i CV (426 mg g⁻¹)), što ukazuje na endotermnu prirodu procesa adsorpcije.

Prema koeficijentima korelacije (R^2), adsorpcija CV je doslednije opisana korišćenjem Frojndlihovog modela u poređenju sa Pb^{2+} i MB. Vrednosti parametra n u rasponu od 1-10 ukazuju na povoljan proces adsorpcije ovih katjonskih vrsta. Konstanta K_F , kao približni indikator adsorpcionog kapaciteta, ukazuje na visok adsorpcioni kapacitet TOPM prema CV.

Tabela 9. Rezultati nelinearnog Lengmirovog i Frojndlihovog modela za adsorpciju anjona na HHH-UKM

Model		Lengmir			Frojndlih		
Zagađivač	T (°C)	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R^2
AY36	25	302,9	1,98	0,745	173,9	4,73	0,998
	35	297,9	2,03	0,741	172,1	4,76	0,998
	45	292,9	2,08	0,736	170,2	4,80	0,998
CR	25	456,8	1,04	0,789	213,3	3,48	0,997
	35	460,1	1,03	0,790	214,2	3,47	0,997
	45	463,6	1,02	0,790	215,1	3,45	0,997
AG25	25	812,8	8,29	0,965	735,3	2,66	0,986
	35	812,6	8,19	0,965	731,7	2,66	0,986
	45	812,3	8,10	0,965	728,1	2,66	0,986
AB92	25	587,6	1,54	0,870	293,0	3,25	0,999
	35	590,5	1,55	0,870	295,8	3,24	0,999
	45	593,4	1,56	0,871	296,7	3,23	0,999
As(V)	25	107,9	1,75	0,861	60,79	2,56	0,992
	35	106,1	2,11	0,861	63,21	2,65	0,994
	45	104,1	2,61	0,858	65,75	2,76	0,996
Cr(VI)	25	67,84	2,24	0,839	40,93	3,21	0,999
	35	70,38	2,73	0,845	44,59	3,34	0,998
	45	72,24	3,57	0,836	48,72	3,54	0,996

Tabela 10. Rezultati nelinearnog Dubinin-Raduškevičevog i Temkinovog modela za adsorpciju anjona na HHH-UKM

Izotermni model i parametri			Temperatura		
			25 °C	35 °C	45 °C
Dubinin-Raduškevič	q_m (mg g ⁻¹)	AY36	222,4	220,6	218,8
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)		7,43	7,44	7,45
	E_a (kJ mol ⁻¹)		8,20	8,20	8,19
	R^2		0,750	0,751	0,752
	q_m (mg g ⁻¹)	CR	267,4	268,1	268,8
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)		7,87	7,86	7,86
	E_a (kJ mol ⁻¹)		7,97	7,97	7,98
	R^2		0,731	0,730	0,730
	q_m (mg g ⁻¹)	AG25	453,9	453,0	452,0
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)		7,22	7,23	7,23
	E_a (kJ mol ⁻¹)		8,32	8,32	8,32
	R^2		0,838	0,837	0,836

Temkin	q_m (mg g ⁻¹)	AB92	318,4	319,3	320,3
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)		7,69	7,69	7,68
	E_a (kJ mol ⁻¹)		8,064	8,065	8,067
	R^2		0,768	0,768	0,768
	q_m (mg g ⁻¹)	As(V)	57,80	60,11	62,81
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)		7,17	7,13	7,08
	E_a (kJ mol ⁻¹)		8,352	8,375	8,401
	R^2		0,792	0,817	0,843
	q_m (mg g ⁻¹)	Cr(VI)	44,71	47,52	50,53
	K_{DR} (mol ² kJ ⁻²)		7,06	7,00	6,94
	E_a (kJ mol ⁻¹)		8,416	8,453	8,490
	R^2		0,783	0,806	0,831
	A_T (L g ⁻¹)	AY36	171,3	173,1	175,3
	B (mg g ⁻¹)		37,73	37,20	36,65
	b		65,70	68,88	72,18
	R^2		0,962	0,962	0,963
	A_T (L g ⁻¹)	CR	80,02	79,91	79,82
	B (mg g ⁻¹)		57,72	58,03	58,34
	b		42,94	44,15	45,34
	R^2		0,902	0,901	0,900
	A_T (L g ⁻¹)	AG25	366,3	361,9	357,6
	B (mg g ⁻¹)		104,9	104,0	104,9
	b		23,62	24,42	25,22
	R^2		0,865	0,865	0,865
	A_T (L g ⁻¹)	AB92	97,04	97,85	98,69
	B (mg g ⁻¹)		74,66	74,94	75,23
	b		33,20	34,19	35,16
	R^2		0,908	0,907	0,906
	A_T (L g ⁻¹)	As(V)	77,20	85,87	97,70
	B (mg g ⁻¹)		14,84	14,99	15,10
	b		167,0	170,9	175,2
	R^2		0,870	0,886	0,902
	A_T (L g ⁻¹)	Cr(VI)	73,66	95,67	142,7
	B (mg g ⁻¹)		10,33	10,54	10,49
	b		239,9	243,1	252,1
	R^2		0,932	0,940	0,946

Adsorpcioni kapaciteti (Tabela 9), dobijeni prema prilagođavanju Lengmirovog modela, ukazuju na veliki potencijal HHH-UKM za uklanjanje anjonskih zagađivača: 302,9 mg g⁻¹ za AY36, 456,8 mg g⁻¹ za CR, 812,8 mg g⁻¹ za AG25, 587,6 mg g⁻¹ za AB92, 107,9 mg g⁻¹ za As(V) i 67,84 mg g⁻¹ za Cr(VI) na 25 °C. Rezultati pokazuju trend povećanja adsorpcionog kapaciteta sa porastom temperature tokom uklanjanja boja CR i AB92, što ukazuje na endotermnu prirodu procesa adsorpcije. Suprotan trend promene kapaciteta sa porastom temperature javlja se kod uklanjanja boja AY36 i AG25, što ukazuje na značaj baznosti sulfonatne grupe, specifične geometrijske i prostorne karakteristike boja, kao i njihovu dipolarnost/polarizabilnost. Visokointenzivne interakcije između funkcionalnih grupa na površini adsorbensa i adsorbata potvrđuju visoke vrednosti Lengmirove konstante (K_L) za AG25, što odražava viši adsorpcioni afinitet u odnosu na sve zagađivače. Koeficijenti korelacije R^2 za Lengmirov model su u rasponu od 0,736 - 0,965, dok su za Frojndliov model veći, u rasponu od 0,986 - 0,999 (Tabela 9). Pored toga, kao što je prikazano u Tabeli 10,

maksimalni kapaciteti (q_m) HHH-UKM za anjonske boje su u dobrom skladu sa sposobnostima ravnotežne adsorpcije. Ovi podaci impliciraju da adsorpcija anjonskih zagađivača na HHH-UKM prati Frojndlihov model adsorpcione izoterme. Kao i kod adsorbenta TOPM, vrednosti parametra n ukazuju na povoljan proces adsorpcije za ove anjonske vrste. Frojndlihova konstanta (K_F), kao približni indikator adsorpcionog kapaciteta, ukazuje na visok adsorpcioni kapacitet HHH-UKM za AG25. Iako su vrednosti koeficijena korelacije, izračunate korišćenjem Temkinovog i Dubinin-Raduškevičevog modela za oba sorbenta (Tabele 8 i 10), niže, one ipak pružaju važne informacije o proučavanim sistemima. Prema Dubinin-Raduškevičevom modelu, koji određuje srednju vrednost slobodne energije, fizički proces u velikoj meri doprinosi adsorpciji katjonskih zagađivača i boje CR zbog $E_a < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok hemijska razmena jona dominira u procesima adsorpcije boja AY36, AG25, AB92, kao i As(V) i Cr(VI) zbog čega se E_a nalazi u rasponu od 8 do 16 kJ mol^{-1} , kao što se vidi u Tabelama 8 i 10.

4.2.2. Kinetika procesa adsorpcije

Da bi se bolje shvatio mehanizam adsorpcije, potrebno je odrediti brzinu adsorpcije i korake koji utiču na ceo proces. Za modelovanje eksperimentalnih podataka korišćene su sledeće jednačine kinetičkih brzina [48]: pseudo-prvi red (PPR; Lagergrenov model), pseudo-drugi red (PDR), tj. Ho Mekejev i model drugog reda, primenom nelinearne metode najmanjih kvadrata. Jednačine kinetičkih modela adsorpcije prikazane su u Teorijskom delu, potpoglavlje 2.6.1. Dobijeni rezultati pokazuju da je najbolja korelacija postignuta nelinearnim fitovanjem korišćenjem PDR jednačine (Tabele 11 i 12). Vrednosti konstante brzine PDR na 25, 35 i 45 °C pružaju podatke za određivanje energije aktivacije, čije su vrednosti prikazane u Tabelama 12 i 14 za sve zagađivače na oba adsorbenta.

Tabela 11. Kinetički parametri za adsorpciju Pb^{2+} , MB i CV boja na TOPM pri $T = 25 \text{ °C}$

Zagađivač	Parametri	Pseudo-prvi (PPR)	Pseudo-drugi (PDR)	Drugi red
Pb^{2+}	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	57,3	109	109
	$k_1 (\text{min}^{-1})/k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,0653	0,00124	0,000560
	R^2	0,868	0,994	0,758
MB	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	40,7	140	140
	$k_1 (\text{min}^{-1})/k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,0662	0,00210	0,00506
	R^2	0,789	0,997	0,709
CV	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	263	432	432
	$k_1 (\text{min}^{-1})/k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,155	0,000870	0,00558
	R^2	0,963	0,998	0,935

Tabela 12. Kinetički parametri za adsorpciju AY36, CR, AG25, AB92, As(V) i Cr(VI) na HHH-UKM pri T = 25 °C

Zagađivač	Parametri	Pseudo-prvi (PPR)	Pseudo-drugi (PDR)	Drugi red
AY36	q_e (mg g ⁻¹)	102,4	88,52	88,52
	k_1 (min ⁻¹)/ k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,162	0,00163	0,102
	R^2	0,872	0,990	0,873
CR	q_e (mg g ⁻¹)	73,00	83,25	83,25
	k_1 (min ⁻¹)/ k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,221	0,00407	0,193
	R^2	0,946	0,999	0,868
AG25	q_e (mg g ⁻¹)	85,18	77,55	77,55
	k_1 (min ⁻¹)/ k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,352	0,0140	18,28
	R^2	0,934	0,999	0,692
AB92	q_e (mg g ⁻¹)	89,36	79,29	79,29
	k_1 (min ⁻¹)/ k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,287	0,00789	0,298
	R^2	0,952	0,999	0,854
As(V)	q_e (mg g ⁻¹)	45,36	106,1	106,1
	k_1 (min ⁻¹)/ k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0466	0,00185	0,00167
	R^2	0,943	0,999	0,826
Cr(VI)	q_e (mg g ⁻¹)	29,88	73,75	73,75
	k_1 (min ⁻¹)/ k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0348	0,00258	0,00059
	R^2	0,925	0,999	0,800

Prema vrednostima regresionog koeficijenta (R^2) za svaki zagađivač pri svakom kinetičkom modelu i standardnoj grešci za sve parametre modela, kinetika se najbolje opisuje korišćenjem nelinearnog PDR modela. PRD kinetički model dao je opšte vrednosti kinetičkih parametara (q_e , k , R^2) povezanih sa celokupnim procesom, bez dublje analize mehanizma i najsporijeg koraka adsorpcije. Dobijene vrednosti za oba sorbenta prikazane su u Tabelama 13 i 14.

Tabela 13. Parametri PDR modela i energija aktivacije za adsorpciju katjona na TOPM na 25, 35 i 45 °C

Zagađivač	T (°C)	k_2 (g (mg min) ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
Pb ²⁺	25	0,00124	0,995	9,73
	35	0,00141	0,995	
	45	0,00158	0,995	
MB	25	0,00210	0,997	6,99
	35	0,00230	0,998	
	45	0,00250	0,998	
CV	25	0,00087	0,998	6,38
	35	0,00094	0,999	
	45	0,00103	0,999	

Tabela 14. Rezultati nelinearnog PDR modela i energija aktivacije za adsorpciju anjonskih boja i oksianjona na HHH-UKM na 25, 35 i 45 °C

Zagađivač/Parametri	T (°C)	k_2 (g (mg min) ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
AY36	25	0,00146	0,984	8,28
	35	0,00168	0,986	
	45	0,00180	0,988	
CR	25	0,00379	0,992	9,16
	35	0,00434	0,993	
	45	0,00478	0,989	
AG25	25	0,01490	0,993	3,75
	35	0,01560	0,996	
	45	0,01640	0,997	
AB92	25	0,00798	0,994	6,90
	35	0,00859	0,994	
	45	0,00951	0,995	
As(V)	25	0,00197	0,943	7,27
	35	0,00213	0,948	
	45	0,00237	0,939	
Cr(VI)	25	0,00272	0,957	7,94
	35	0,00302	0,979	
	45	0,00332	0,995	

Rezultati prikazani u Tabelama 13 i 14 pokazuju da je najtačnija korelacija postignuta nelinearnim prilagođavanjem podataka korišćenjem PDR jednačine, što ukazuje na to da brzina adsorpcije zavisi od koncentracije adsorbata i funkcionalnosti površine. Veće konstante brzine pri višim temperaturama i niska energija aktivacije (E_a) sugerišu na tanji granični sloj i poboljšanu difuziju boja unutar poroznog sistema membrane [222].

Rezultati dobijeni korelisanjem eksperimentalnih podataka sorpcije pojedinih zagađivača uzoraka TOPM i HHH-UKM sa odgovarajućim Veber-Morisovim (V-M), Dunvald-Vagnerovim (D-V), Elovičevim i modelom difuzije na homogenoj površini (MDHP) (Tabela 1) dati su u Tabelama 15-17.

Tabela 15. Kinetički parametri V-M, D-V, Elovič i MDHP modela za adsorpciju Pb²⁺, MB i CV na TOPM

Kinetički model	Parametri	Pb ²⁺	MB	CV
Veber-Moris (korak 1)	k_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	18,2	24,8	52,6
	C_{BL} (mg g ⁻¹)	0,990	18,5	160
	R^2	0,997	0,994	0,997
Veber-Moris (korak 2)	k_{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,440	0,330	3,48
	C_{BL} (mg g ⁻¹)	91,6	128	375
	R^2	0,997	0,997	0,999
Elovič	a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	32,7	164	839
	β (g mg ⁻¹)	0,0434	0,0429	0,0145
	R^2	0,934	0,839	0,983
Dunvald-Vagner	K_{DV}	0,0240	0,0293	0,0567
	R^2	0,814	0,687	0,938
MDHP	D_s	$3,92 \cdot 10^{-11}$	$3,31 \cdot 10^{-11}$	$6,47 \cdot 10^{-11}$
	R^2	0,799	0,673	0,934

Tabela 16. Kinetički parametri V-M, D-V, Elovič i MDHP modela za adsorpciju anjonskih boja na HHH-UKM

Kinetički model	Parametri	AY36	CR	AG25	AB92
Veber-Moris (korak 1)	k_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	12,56	14,96	7,23	10,59
	C_{BL} (mg g ⁻¹)	9,41	14,57	46,31	32,50
	R^2	0,999	0,977	0,906	0,939
Veber-Moris (korak 2)	k_{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,177	0,149	0,00548	0,209
	C_{BL} (mg g ⁻¹)	73,39	73,87	74,70	73,68
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999
Elovič	a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	27,82	74,51	6126,37	378,03
	β (g mg ⁻¹)	0,0523	0,0627	0,131	0,0889
	R^2	0,942	0,972	0,949	0,963
Dunvald-Vagner	K_{DV}	0,0293	0,055	0,0748	0,0669
	R^2	0,809	0,898	0,899	0,905
MDHP	Ds	$3,61 \cdot 10^{-11}$	$6,53 \cdot 10^{-11}$	$8,02 \cdot 10^{-11}$	$7,44 \cdot 10^{-11}$
	R^2	0,804	0,883	0,892	0,894

Tabela 17. Kinetički parametri V-M, D-V, Elovič i MDHP modela za adsorpciju As(V) i Cr(VI) jona na HHH-UKM

Kinetički model	Parametri	As(V)	Cr(VI)
Veber-Moris (korak 1)	k_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	9,463	6,904
	C_{BL} (mg g ⁻¹)	37,78	24,68
	R^2	0,999	0,999
Veber-Moris (korak 2)	k_{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,652	0,652
	C_{BL} (mg g ⁻¹)	93,55	63,13
	R^2	0,998	0,998
Elovič	a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	129,82	80,29
	β (g mg ⁻¹)	0,0633	0,0893
	R^2	0,966	0,970
Dunvald-Vagner	K_{DV}	0,0229	0,02273
	R^2	0,875	0,894
MDHP	Ds	$2,58 \cdot 10^{-11}$	$2,56 \cdot 10^{-11}$
	R^2	0,867	0,884

Dobijeni rezultati za unutrašnji model (V-M) opisuju proces prenosa mase zagađivača ka površini adsorbenta. Rezultati pokazuju da su vrednosti R^2 veće u V-M modelu, što znači da eksperimentalni podaci za model unutrašnje difuzije čestica ovih anjonskih vrsta odgovaraju V-M modelu. Prema rezultatima Veber-Morisovog modela (Tabele 15-17), vrednosti C_i konstanti (mg g⁻¹) pokazuju da unutrašnja difuzija čestica nije jedini korak koji utiče na brzinu reakcije i da drugi procesi značajno doprinose ukupnoj efikasnosti transporta zagađivača. Veće vrednosti konstante brzine k_{id1} ukazuju na brže procese difuzije u početnoj fazi, što znači brz prenos mase adsorbata kroz rastvor i spoljašnji film. U drugoj fazi, prenos mase je znatno sporiji, što potvrđuju niže vrednosti k_{id2} . Vrednosti za k_{id2} opisuju unutrašnje difuzivno kretanje anjonskog/katjonskog adsorbata kroz pore čestica adsorbenta, od površine ka unutrašnjim mestima. Difuzija boje CV kroz pore uzorka TOPM je najbrža u odnosu na ostale katjonske zagađujuće materije. Iz Tabele 15 se jasno vidi da uzorak

TOPM ima veći afinitet prema boji CV nego prema jonima olova, što su potvrdili i rezultati kompetitivne adsorpcije. Slična situacija je prikazana u Tabeli 17, gde sorbent HHH-UKM pokazuje veći afinitet prema As(V) nego prema Cr(VI). Prema nalazima konstanti brzine k_{id1} i k_{id2} iz V-M rezultata, može se zaključiti da su mehanizmi unutarčestične difuzije i kroz film na površini adsorbenta uključeni u upravljanje brzinom adsorpcije. Generalno, dobijeni rezultati pokazuju da morfologija i teksturalna svojstva oba adsorbenta omogućavaju uspešnu primenu u koloni sa fiksnim slojem (poglavlje 4.2.5).

4.2.3. Termodinamika adsorpcije

Gibsova slobodna energija ($\Delta G^\ominus$), entalpija ($\Delta H^\ominus$) i entropija ($\Delta S^\ominus$) izračunate su pomoću Van't Hofovih jednačina (potpoglavlje 2.6.3.) kako bi se analizirao termodinamički aspekt procesa adsorpcije. Izračunati termodinamički parametri za sorbente TOPM i HHH-UKM dati su u Tabeli 18.

Tabela 18. Izračunati termodinamički parametri za adsorpciju anjonskih i katjonskih zagađivača za TOPM i HHH-UKM na 25, 35 i 45 °C

Adsorbent	$\Delta G^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)			$\Delta H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
	25 °C	35 °C	45 °C			
TOPM	Pb ²⁺	-42,0	-43,5	-45,0	3,93	0,986
	MB	-42,0	-43,6	-45,2	5,13	0,997
	CV	-43,7	-45,3	-46,9	4,20	0,998
HHH-UKM	AY36	-43,6	-44,98	-46,52	2,05	0,998
	CR	-43,41	-44,84	-46,27	-0,77	0,999
	AG25	-46,44	-48,08	-49,72	2,45	0,999
	AB92	-44,38	-45,88	-47,38	0,35	0,999
	As(V)	-42,34	-44,26	-46,23	15,60	0,999
	Cr(VI)	-42,95	-44,89	-47,07	18,35	0,988

Negativne vrednosti Gibsove slobodne energije na svim temperaturama odražavaju spontanost procesa adsorpcije u procesu vezivanja zagađivača za proizvedene sorbente. Smanjenje Gibsove slobodne energije sa povećanjem temperature ukazuje na efikasniji proces desolvatacije i difuzije na višim temperaturama, kao i na povećanje spontanosti i izvodljivosti adsorpcije. Ukupna energija adsorpcije predstavlja doprinos energetskog efekta elementarnih procesa, među kojima su endotermna priroda desolvatacije i difuzionog transporta, kao i formiranje površinskih kompleksa/struktura vezivanja. Priroda adsorpcije se predviđa na osnovu vrednosti entalpije ($\Delta H^\ominus$). Pozitivne vrednosti entalpije impliciraju da je adsorpcija endotermna, pri čemu povećanje temperature ima povoljan efekat na kapacitet, dok negativna vrednost $\Delta H^\ominus$ (CR; -0,77) implicira egzotermni proces adsorpcije [223]. Negativna vrednost je potvrdila da je adsorpcija CR na HHH-UKM egzoterman proces. Dobijene vrednosti $\Delta H^\ominus$ pokazuju da fizisorpcija dominira u adsorpcionim mehanizmima za anjone i katjone ($\Delta H^\ominus < 80$ kJ mol⁻¹) [224]. Fizička adsorpcija dominira kada je dobijena vrednost $\Delta H^\ominus$ manja od 20 kJ mol⁻¹, dok hemijska adsorpcija dominira u ukupnom mehanizmu kada je dobijena vrednost $\Delta H^\ominus$ između 80 i 200 kJ mol⁻¹ [225]. Kao što je prikazano u Tabeli 18, vrednost $\Delta H^\ominus$ za sve zagađivače je u rasponu od -0,77 do 18,35 kJ mol⁻¹, što je manje od 20 kJ mol⁻¹, te osigurava fizičku adsorpciju. Pozitivne vrednosti promene entropije ($\Delta S^\ominus$) ukazuju na

poboljšanu stabilnost površinskog kompleksa i povećan kapacitet adsorpcije, kao i na povećanu neuređenost sistema koji odražava afinitet između zagađivača i adsorbenta [226]. Različiti procesi tokom adsorpcije takođe doprinose promenama entropije: visoko uređene molekule vode u jonskom hidracionom omotaču (interakcija jon/vodonikova veza) i formiranje površinskih koordinacionih kompleksa, tj. geometrijska adaptacija površinskog kompleksa, smanjena sloboda sistema, doprinose smanjenju entropije. S druge strane, ponovno oslobađanje vode/protona iz hidracionog omotača i sa površine adsorbenta doprinosi povećanju ovog parametra [20].

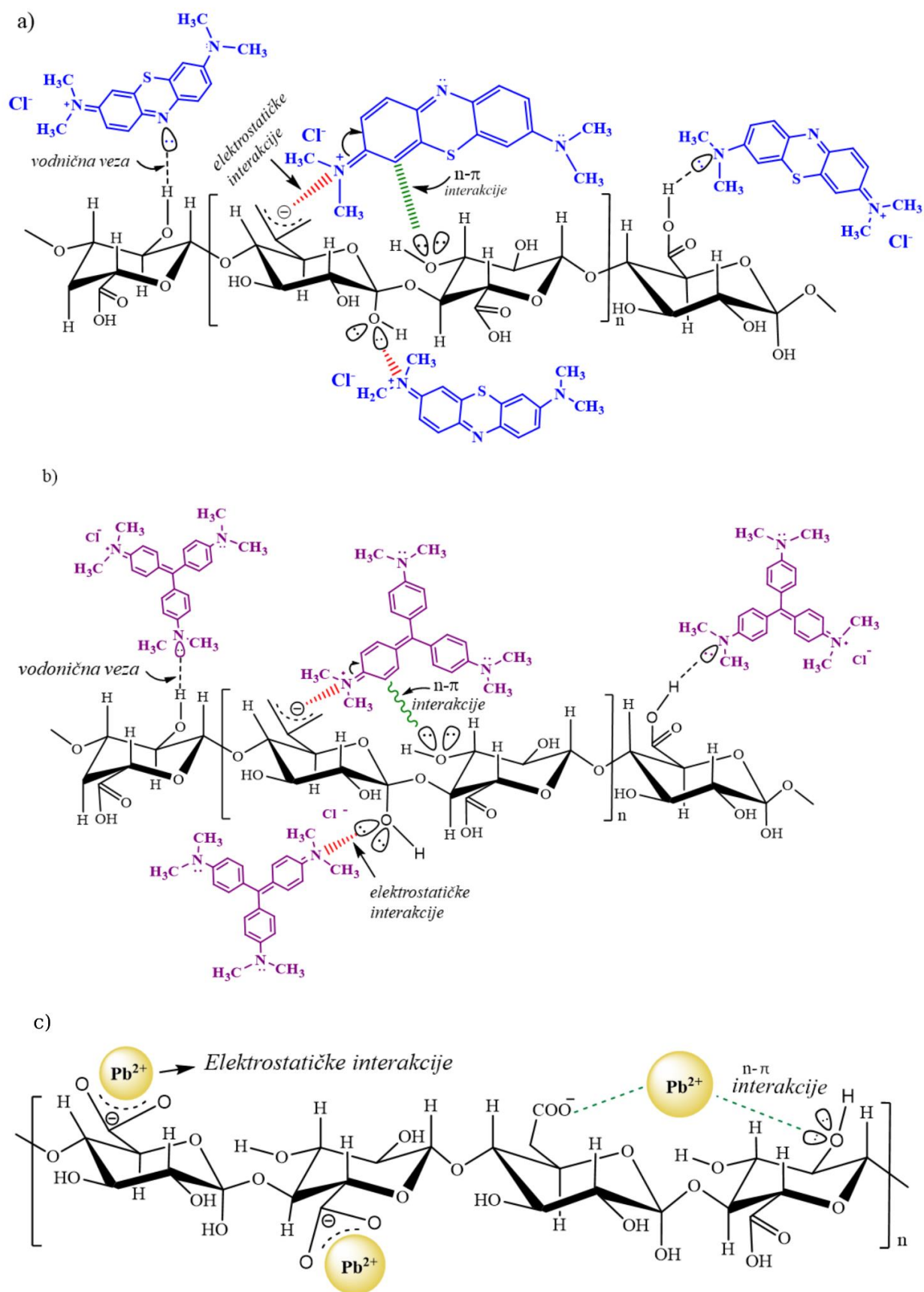
4.2.4. Adsorpcioni mehanizam

Da bismo definisali mehanizam adsorpcije, potrebno je uzeti u obzir kinetiku adsorpcije, adsorpcionu ravnotežu i vrednosti termodinamičkih parametara adsorpcionog procesa. Analizom dobijenih rezultata i graničnih vrednosti parametara koji opisuju adsorpciju, možemo utvrditi vrstu adsorpcije koja se javlja između adsorbenta TOPM/HHH-UKM i katjonskog/anjonskog adsorbata.

Tabela 19. Mehanizmi adsorpcije sa graničnim vrednostima entalpije, adsorpcione energije i energije aktivacije (E_a) [224]

Tip adsorpcije	ΔH^θ (kJ mol ⁻¹)	Adsorpciona energija (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Jonska izmena	<40	8 – 16	24 – 40
Fizisorpcija	<80	<8	<40
Hemisorpcija	>80	>16	>40

Kod adsorpcije katjona na adsorbentu TOPM, svi parametri (4.2.1., 4.2.2., i 4.2.3.) ukazuju da se proces odvija putem fizisorpcije (Tabela 19), koja se zasniva na slabim Van der Valsovim silama. Na Slici 28 prikazan je šematski prikaz mehanizma fizisorpcije Pb²⁺, MB i CV. Mehanizam adsorpcije na TOPM uključuje razmenu protona iz površinskih hidroksilnih grupa sa katjonima, pri čemu površina oksidovanog pamuka, bogata amfoternim hidroksilnim funkcionalnim grupama, može delovati kao proton-akceptorsko i proton-donorsko mesto [227]. Hidroksilne grupe (-OH) ostvaruju interakciju sa elektron-deficitarnim katjonima, formirajući površinske komplekse ili jonske parove usled elektrostatičkih interakcija. Tokom adsorpcije boja, kao što je grafički prikazano na Slici 27, dominiraju dva procesa: oslobađanje H⁺ jona i formiranje koordinacionih kompleksa katjona sa hidroksi grupama. Koordinacioni kompleksi formirani hidratizanim katjonima uglavnom se nalaze na spoljašnjoj ravni profila raspodele naelektrisanja, formirajući komplekse „spoljne sfere“, dok „kompleksi unutrašnja sfera“ [19] nastaje kompleksiranjem delimično dehidratiziranog katjona, čvrsto vezanog za površinsku hidroksilnu grupu. Interakcije između Pb²⁺ i funkcionalnih grupa na oksidovanom pamuku razlikuju se od interakcija sa katjonskim bojama. Razlika u energiji prekida dve vodonične veze i energiji oslobođenoj formiranjem dve koordinativne kovalentne veze između olova i TOPM-a (Slika 28c) rezultira nižom pozitivnom vrednošću ΔH^θ . Neznatna razlika u ΔH^θ između proučavanih zagađivača objašnjava se doprinosom različitih interakcija adsorbata/adsorbenta i stereohemijskim/geometrijskim faktorima boja.

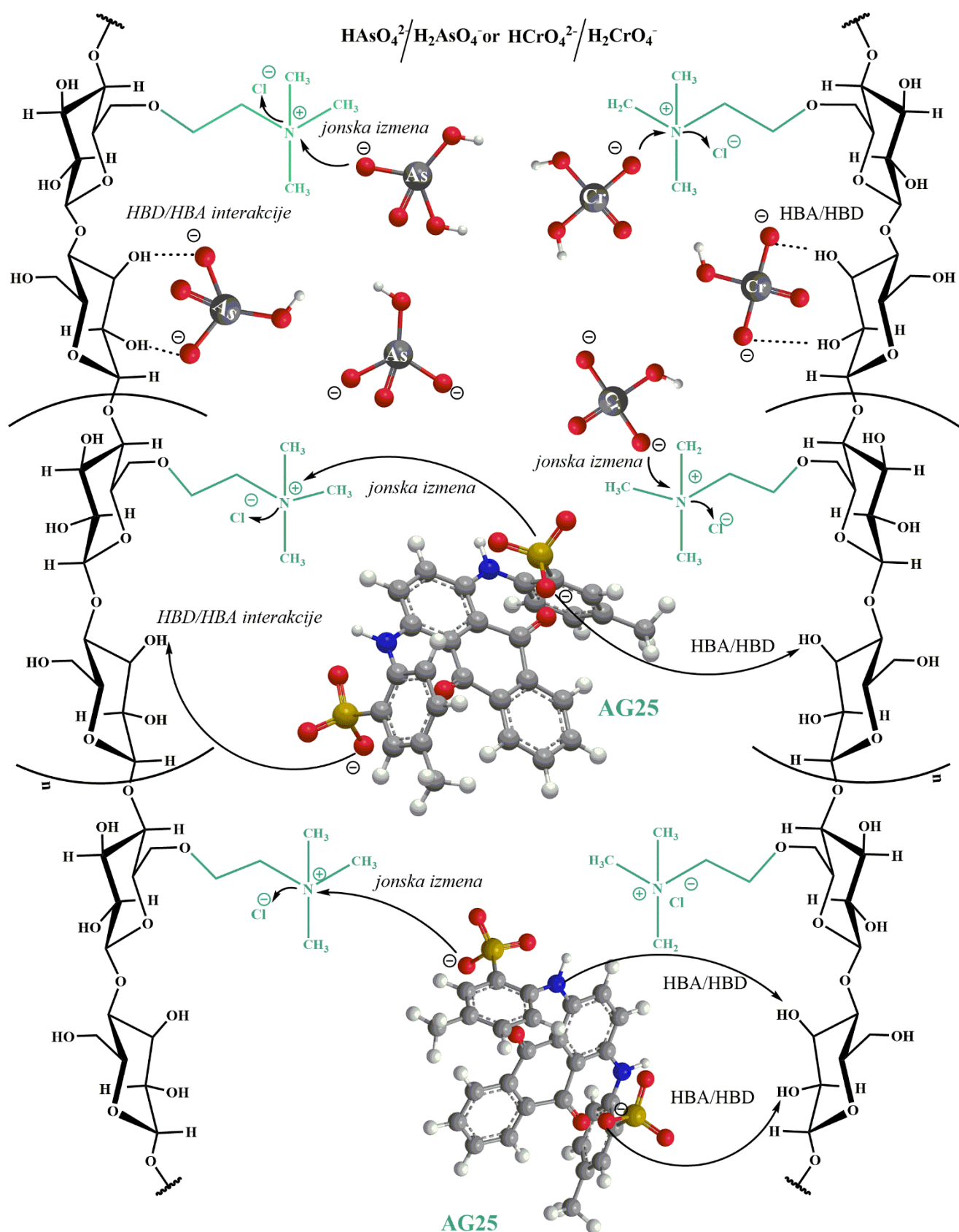


Slika 28. Mogući mehanizam adsorpcije (a) MB, (b) CV boje i (c) Pb^{2+} na TOPM

Uvedene kvaternerne amonijumske grupe u HHH-UKM, zajedno sa drugim funkcionalnim grupama (hidroksilne, fenolne i aromatične), mogu učestvovati u procesima adsorpcije boja i oksianjona (Slika 29). Pretpostavlja se da elektrostatičke interakcije dominiraju, praćene vodoničnim vezama i hidrofobnim interakcijama. Specifične interakcije adsorbata analizirane su kako bi se detaljnije opisao mehanizam adsorpcije anjonskih zagađivača na HHH-UKM:

- Mehanizam jonske izmene zbog elektrostatičkih interakcija sulfonatnih grupa boja (niska bazičnost) sa kvaternim amonijum grupama stvaranjem jonskog para;
- Interakcije negativno naelektrisanih sulfonatnih i drugih funkcionalnih grupa sa polarizabilnom elektronskom gustinom vodonika u -OH grupi (kao rezultat glavnog efekta doniranja vodonične veze (HBD) celuloznih jedinica).

Dobijeni rezultati adsorpcije na HHH-UKM potvrdili su fiziosorpciju kao mehanizam adsorpcije (potpoglavlja 4.2.2. i 4.2.3.), dok su dodatni rezultati pokazali visoku svestranost i primenljivost HHH-UKM za uklanjanje anjonskih zagađivača. Učešće hidroksilnih grupa u procesima adsorpcije procenjeno je korišćenjem vlakana konoplje tretiranih sa DMSO/TBAOH. Hidroksilne grupe u RKV ostvaruju interakcije u proton-akceptorskim i proton-donorskim procesima (HBA i HBD, redom), elektrostatičkih, dipolarnih i Van der Valsovih interakcija, koje doprinose uklanjanju anjonskih i katjonskih vrsta. Preliminarni eksperimenti za membranu RKV pokazali su nisku adsorpcionu sposobnost pri uklanjanju anjonskih boja pri pH 7: 48,2 mg g⁻¹ za AY36, 64,8 mg g⁻¹ za CR, 86,2 mg g⁻¹ za AG25 i 80,4 mg g⁻¹ za AB92. Povećanje pH na 9 smanjilo je adsorpcionu sposobnost za 15,8-22,1% zbog povećanog doprinosa negativnog površinskog naelektrisanja pri pH > pH_{PZC}, što je korisno za uklanjanje katjonskih zagađivača. Prethodna studija od Salih i saradnika, pokazala je da povećanje pH doprinosi značajnom povećanju adsorpcije katjonske boje malahit zeleno (MG) pomoću mikrosfera od lignina, b-LMS, sa 116,8 mg g⁻¹ pri pH 7 na 144,4 mg g⁻¹ pri pH 9,0 [228]. Ovi rezultati ukazuju na značaj podešavanja pH za deprotonaciju površinskih OH grupa, što povećava privlačnost pozitivno naelektrisanih vrsta. Suprotno važi za anjonske boje. Veća količina površinskih OH grupa u RKV membrani pokazuje jači odgovor na promenu pH, omogućavajući da reaktivnije fenoksidne grupe (C₆H₅O⁻) koje mogu elektrostatički interagovati sa pozitivno naelektrisanim vrstama. Zbog tretmana sa DMSO/TBAOH sistemom značajan deo lignina/hemiceluloze je ekstrahovan, smanjujući adsorpcioni potencijal (sa 2,87% na manje od 1,5%) [46,47]. Membrana RKV pokazala je zavisnost adsorpcionog kapaciteta i selektivnosti prema suprotno naelektrisanim zagađivačima u zavisnosti od pH, dok je HHH-UKM pokazao isključivu privlačnost za anjonske zagađivače sa neznatnom osetljivošću na pH.

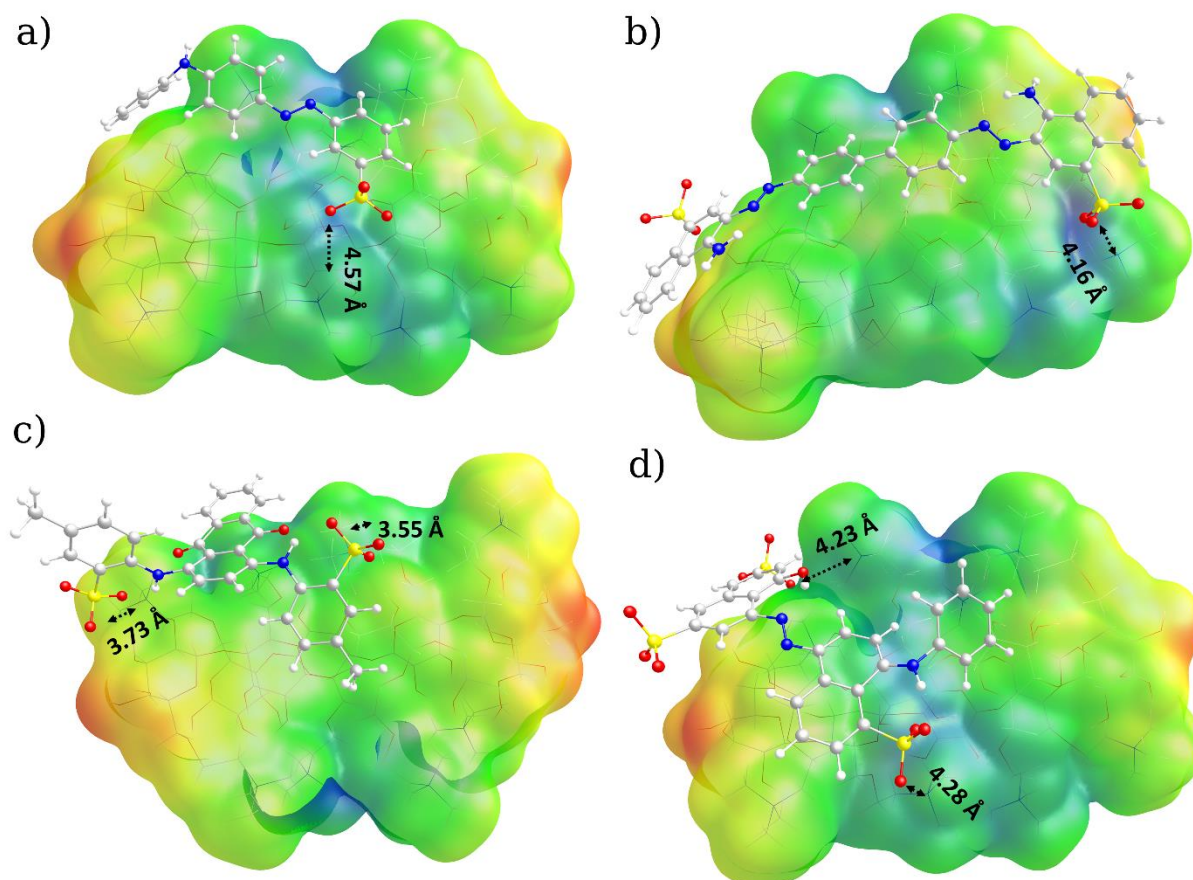


Slika 29. Najverovatniji mehanizam adsorpcije boje AG25 i oksianjona As(V) i Cr(VI) na HHH-UKM

FTIR i XPS spektroskopija korišćene su za analizu efikasnosti adsorpcije i mehanizama vezivanja zagađivača sa funkcionalnim grupama HHH-UKM. FTIR spektri boja pokazali su smanjenje intenziteta pikova na 1735 i 1237 cm^{-1} (Slika 22), što ukazuje na adsorpciju boje i prekrivanje membrane. Najveća promena spektralne strukture primećena je u području od 900 do 500 cm^{-1} . Promene u FTIR spektru HHH-UKM+AB92, kao što je pojava na 1563 cm^{-1} , pripisuju se skeletnoj vibraciji naftalnog segmenta. Slični zaključci važe za FTIR spektre dobijene nakon adsorpcije As(V) i Cr(VI). Smanjenje intenziteta pikova karbonilnih estarskih grupa i promene strukture pikova u području od 1503 do 1237 cm^{-1} ukazuju na vezivanje oksianjonskih vrsta. Specifične vibracije na 824 i 774 cm^{-1} odražavaju prisustvo različitih struktura adsorbovanih oksianjona. Rezultati XPS spektara za boju AG25 sugerišu da je adsorpcija anjonskih boja na HHH-UKM vođena jonskom izmenom, praćenom elektrostatičkim interakcijama i međumolekulskim vodoničnim vezama (Slika 27).

Kvantnohemijski proračuni za mehanizam adsorpcije anjonskih zagađivača

Struktura delignifikovanog sorbenta modelovana je kao dimer celotetroze povezan jednim molekulom vode. Sve primarne hidroksilne grupe modifikovane su u kvaternarne amonijumske grupe, čime je stvorena pozitivno naelektrisana površina adsorbenta sa slobodnim -OH grupama, pogodnim za interakcije sa bojama putem vodoničnih veza. Strukture kompleksa HHH-UKM i HHH-UKM/boja optimizovane su koristeći PM7 poluempirijsku kvantnohemijsku metodu [176], implementiranu u MOPAC 2016 [229]. Struktura kompleksa HHH-UKM/boja, kao i mapa molekularnog elektrostatičkog potencijala (MEP) sorbenta, gde plave oblasti predstavljaju pozitivna područja MEP površine, dok zelene, žute i crvene oblasti označavaju sve negativnije naelektrisane zone, prikazane su na Slici 30.



Slika 30. Grafički prikaz mape molekularnog elektrostatičkog potencijala (MEP) sorbenta sa strukturama boja (a) AY36, (b) CR, (c) AG25 i (d) AB92 adsorbovanih na površini HHH-UKM

Dobijeni rezultati pokazuju da se anjonske boje preferencijalno vezuju za pozitivne regije MEP površine. S obzirom na to da su ove boje visoko konjugovani sistemi, negativni naboj je delokalizovan, što omogućava interakcije sa velikim područjima pozitivno naelektrisane površine sorbenta. AB92 se vezuje za HHH-UKM putem dve jonske interakcije između sulfonatnih jona i kvaternarnih amonijum grupa na udaljenostima od 4,23 i 4,28 Å, uz nekoliko H-veza sa grupama hidroksila sorbenta (HBA). U slučaju CR, postoji samo jedna jonska veza na udaljenosti od 4,16 Å, ali boja formira dodatne vodonične veze, pri čemu -NH₂ grupa deluje kao donor vodoničnih veza, dok imino i sulfonatne grupe funkcionišu kao akceptori vodoničnih veza. Za AG25, dve sulfonatne grupe se bliže vezuju za pozitivno naelektrisane amino grupe HHH-UKM na udaljenostima od 3,55 i 3,73 Å. Pored toga, adsorbat formira H-veze preko svojih karbonilnih i -NH grupa. Na kraju, AY36 pokazuje jednu jonsku interakciju sa pozitivnom regijom površine adsorbenta, pri najkraćoj udaljenosti od 4,57 Å. Analiza optimizovanih kompleksa korišćenjem softvera LigandScout 4.4 [230] ukazuje na to da hidrofobne interakcije igraju manju ulogu u stabilizaciji sva četiri kompleksa boje/HHH-UKM. Zaključujemo da su jonske interakcije između sulfonatnih grupa i pozitivno naelektrisanih amonijumskih grupa glavni stabilizacioni faktor za ove komplekse, praćene vodoničnim vezama između -OH grupa sorbenta i O atoma sulfonata, kao i interakcijama sa primarnim i sekundarnim amino grupama, O atomima karbonila ili N atomima imino grupa, u zavisnosti od strukture boje. Kvantitativna analiza MEP površine pokazala je da su sve četiri anjonske boje smanjile prosečne MEP vrednosti, sa najizraženijim efektom kod CR, što ukazuje na jak afinitet te boje prema adsorbentu (Tabela 20). Najniža entalpija vezivanja (*BE*) za AY36 korelira sa njegovim najnižim adsorpcionim kapacitetom (*q_m*). Ostale anjonske boje pokazuju povoljnije *BE* vrednosti. Blage razlike između eksperimentalnih *q_m* i *BE* vrednosti mogu se pripisati nedostatku entropijskog doprinosa u modeliranju ovih interakcija i odsustvu eksplicitnih interakcija između rastvarača i rastvorenih supstanci u primenjenom COSMO modelu vode. Međutim, ovi modeli pružaju uvid u ključne interakcije koje pokreću mehanizam adsorpcije četiri anjonske boje na HHH-UKM. Zaista, eksperimenti pokazuju da samo CR ima negativnu entalpiju adsorpcije, izvedenu iz Van't Hofove jednačine (Tabela 18), što sugerise da ova boja formira najsnažnije veze sa površinom adsorbenta. Ovi rezultati takođe sugerisu da je entropija glavni faktor koji pokreće proces adsorpcije.

Tabela 20. Kvantitativna analiza MEP površine za HHH-UKM i četiri kompleksa boja/sorbent i PM7 entalpije vezivanja

Kompleks	HHH-UKM MEP opseg (a.u.)	Prosečan MEP (a.u.)	Entalpija formiranja (kcal mol ⁻¹)	Entalpija vezivanja (kcal mol ⁻¹)
HHH-UKM	0,532 – 1,111	0,870	-1302,96	/
HHH-UKM + AB92	0,520 – 1,086	0,866	-1954,02	-64,94
HHH-UKM + CR	0,468 – 1,010	0,793	-1639,60	-76,35
HHH-UKM + AG25	0,569 – 1,133	0,869	-1811,17	-69,57
HHH-UKM + AY36	0,523 – 1,078	0,865	-1459,88	-40,73

4.2.5. Adsorpcija u kontinualnom sistemu

Za predikciju prirode transporta i adsorpcije zagađivača putem TOPM/HHH-UKM kroz kolonu prečnika 0,8 cm i visine ispunje od 2 cm korišćeni su modeli: Bohart-Adamsov, Jon-Nelsonov i Tomasov. Ovi modeli se široko koriste za predikciju krivih probija u ovakvim sistemima (Tabela 2, potpoglavlje 2.6.2.). Rezultati iz studija za sorbente TOPM i HHH-UKM dati u Tabelama 21 i 22, redom.

Tabela 21. Prikaz Bohart-Adamsovog, Jon-Nelsonovog i Tomasovog modela za adsorpciju Pb^{2+} , MB i CV na TOPM

Model i parametri			Q (cm ³ min ⁻¹)		
			0,5	1,0	1,5
Bohart-Adams	K_{BA} (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹)	Pb^{2+}	1,31	2,5	3,86
	q_o (mg g ⁻¹)		18,5	14,8	12,9
	R^2		0,999	0,997	0,995
	K_{BA} (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹)	MB	1,28	2,53	4,16
	q_o (mg g ⁻¹)		14,6	12,8	10,4
	R^2		0,997	0,994	0,987
	K_{BA} (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹)	CV	0,585	1,17	1,93
	q_o (mg g ⁻¹)		48,4	44,2	37,8
	R^2		0,998	0,998	0,998
Jon-Nelson	K_{JN} (min ⁻¹)	Pb^{2+}	5,24	5,15	5,20
	Θ (min)		0,780	0,617	0,541
	R^2		0,998	0,997	0,995
	K_{JN} (min ⁻¹)	MB	5,12	5,06	5,55
	Θ (min)		0,619	0,541	0,439
	R^2		0,996	0,993	0,987
	K_{JN} (min ⁻¹)	CV	2,34	2,33	2,58
	Θ (min)		2,04	1,67	1,60
	R^2		0,997	0,997	0,998
Tomas	K_T (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹)	Pb^{2+}	2,60	2,57	2,62
	q_o (mg g ⁻¹)		19,21	14,61	9,23
	R^2		0,998	0,997	0,995
	K_T (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹)	MB	2,77	2,53	2,56
	q_o (mg g ⁻¹)		15,59	12,8	7,32
	R^2		0,996	0,994	0,987
	K_T (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹)	CV	1,17	1,16	1,29
	q_o (mg g ⁻¹)		54,16	46,37	32,12
	R^2		0,995	0,997	0,998

Tabela 22. Prikaz Bohart-Adamsovog i Jon-Nelsonovovog modela za adsorpciju AY36, CR, AG25, AB92, As(V), i Cr(VI) na HHH-UKM

Model i parametri			Q (ml min ⁻¹)		
			0,5	1,0	1,5
Bohart-Adams	K_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	AY36	0,0146	0,0281	0,0451
	q_o (mg g ⁻¹)		291,7	253,9	216,5
	R^2		0,999	0,997	0,994
	K_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	CR	0,0149	0,0251	0,0397
	q_o (mg g ⁻¹)		353,1	300,9	235,9
	R^2		0,999	0,999	0,998
	K_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	AG25	0,0146	0,0216	0,0262
	q_o (mg g ⁻¹)		498,9	453,8	398,1
	R^2		0,999	0,999	0,997
	K_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	AB92	0,00976	0,0191	0,0312
	q_o (mg g ⁻¹)		427,8	372,8	311,5
	R^2		0,997	0,996	0,996
	K_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	As(V)	0,0808	0,148	0,203
	q_o (mg g ⁻¹)		78,30	70,76	54,81
	R^2		0,999	0,999	0,998
	K_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	Cr(VI)	0,106	0,187	0,234
	q_o (mg g ⁻¹)		61,17	58,53	56,50
	R^2		0,999	0,998	0,994
Jon-Nelson	K_{JN} (min ⁻¹)	AY36	0,291	0,281	0,301
	θ (min)		12,31	10,72	9,14
	R^2		0,999	0,997	0,994
	K_{JN} (min ⁻¹)	CR	0,0298	0,251	0,264
	θ (min)		14,90	12,70	9,95
	R^2		0,999	0,999	0,998
	K_{JN} (min ⁻¹)	AG25	0,291	0,216	0,175
	θ (min)		21,05	19,15	16,80
	R^2		0,999	0,999	0,997
	K_{JN} (min ⁻¹)	AB92	0,197	0,191	0,208
	θ (min)		17,87	15,69	13,14
	R^2		0,997	0,996	0,996
	K_{JN} (min ⁻¹)	As(V)	0,816	0,738	0,676
	θ (min)		6,54	5,97	4,63
	R^2		0,999	0,999	0,998
	K_{JN} (min ⁻¹)	Cr(VI)	1,057	0,934	0,780
	θ (min)		5,16	4,94	4,77
	R^2		0,999	0,998	0,994

Na osnovu rezultata iz Tabela 21 i 22, može se uočiti da su K_{BA} vrednosti obrnuto proporcionalne vrednostima q_o . Kako se protok kroz sloj sorbenata povećava, tako se povećava i vrednost K_{BA} konstante, dok kapacitet adsorpcije opada. Niže vrednosti kapaciteta adsorpcije u protočnom sistemu rezultat su manjeg stepena zasićenja površine adsorbenta tokom primenjenog operativnog vremena, uprkos brzim kinetikama adsorpcije [115]. To se može objasniti činjenicom da se interakcije između zagađivača i adsorbenta odvijaju uglavnom na spoljašnjoj površini ili velikoj unutrašnjoj površini pora, što smanjuje broj operativnih zapremina sloja pre dostizanja tačke proboja,

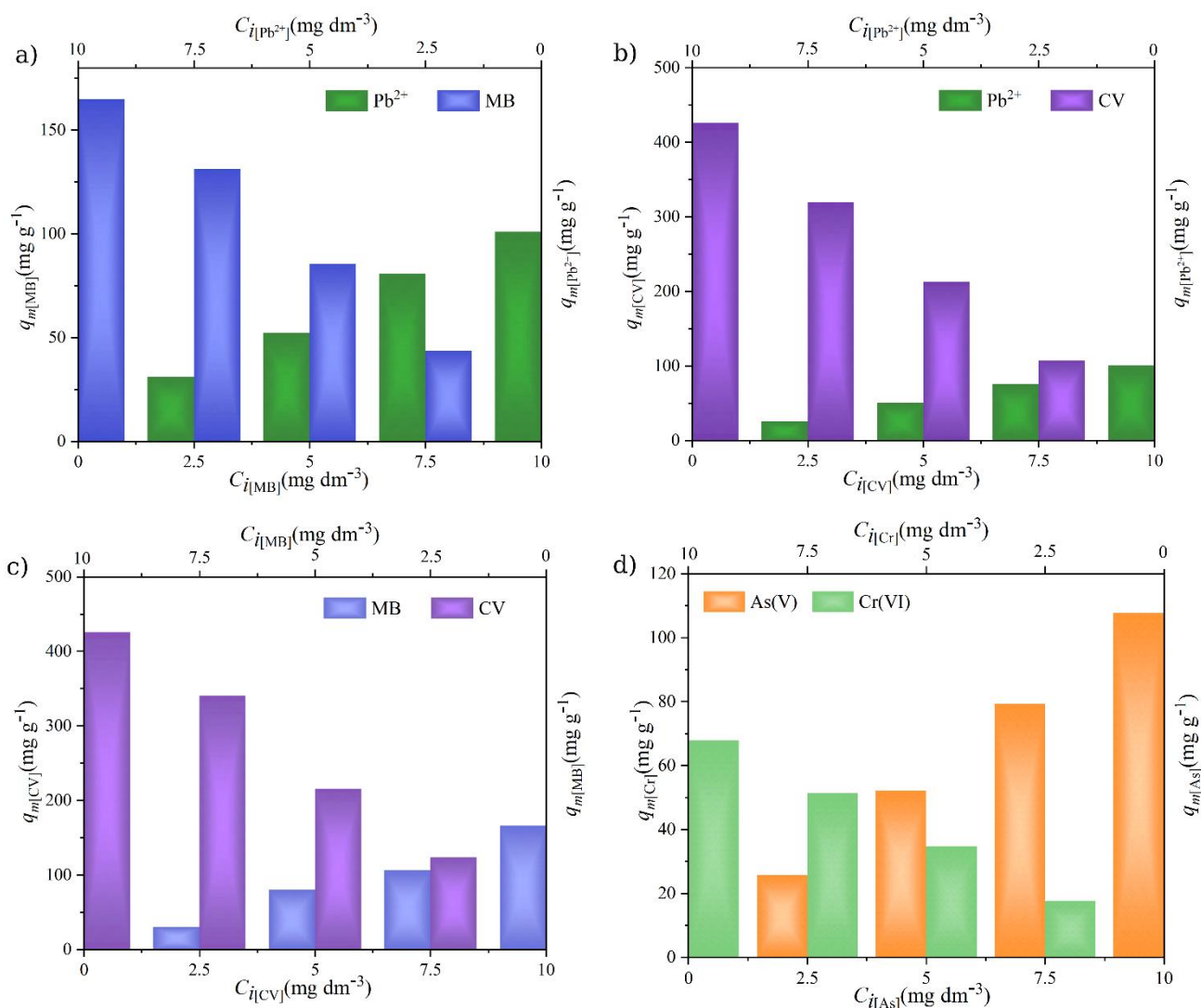
tj. vreme zasićenja je kraće. Otpor difuziji usled unutarčestične difuzije i površinske adsorpcije unutar sistema pora snažno zavisi od primenjenog operativnog vremena. Sorbent HHH-UKM pokazao je najbolje vrednosti (q_0) za uklanjanje AG25, dok je TOPM pokazao najbolje rezultate za boju CV, te se može reći da je njihova primena u realnim sistemima moguća. Sličan trend kapaciteta adsorpcije dobijen je u šaržnom i protočnom sistemu. Trend dobijenih K_{IN} vrednosti prati trend K_{BA} vrednosti sa povećanjem protoka rastvora zagađivača. Dobijene vrednosti za adsorpciju u sistemu sa fiksnim slojem ukazuju na visok potencijal oba sorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda.

4.2.6. Binarni sistem adsorpcije – kompetitivna sorpcija

Kontaminirane vode sadrže teške metale i druge anjone/katjone u različitim koncentracijama. Posledica takvog složenog okruženja je značajna konkurencija između jona različitih tipova i naelektrisanja, zbog čega je u ovim istraživanjima bilo neophodno testirati membrane u uslovima konkurentne adsorpcije. Efikasnost vezivanja zagađivača iz binarnog sistema u velikoj meri zavisi od međusobne interferencije između molekula koji učestvuju u konkurentnoj adsorpciji. Veličina jonskog i hidrostatičkog radijusa, ukupna naelektrisanja i molekulske veličine su parametri koje ne treba zanemariti tokom interpretacije rezultata i dizajna novih adsorbenata. Kako bi se preciznije prikazao međusobni uticaj ispitivanih zagađivača, kao i mogućnost njihovog uklanjanja uz pomoć TOPM i HHH-UKM, urađena je kompetitivna studija sorpcije u dvokomponentnim sistema (Pb^{2+} naspram CV, tj. Pb^{2+}/CV , Pb^{2+}/MB i MB/CV) za TOPM sorbent i dvokomponentni sistem anjona $As(V)/Cr(VI)$ za HHH-UKM.

Grafički prikazani (Slika 31) rezultati ilustruju značajan uticaj međusobne interferencije između jona i/ili jona i molekula uključenih u konkurentnu adsorpciju na sintetisane sorbente.

Dijagrami na Slici 31 prikazuju znatno veću efikasnost vezivanja katjonskih boja MB i CV u poređenju sa anjonom Pb^{2+} u opsegu od umerene do visoke koncentracije zagađivača (C_i). Ovi rezultati ukazuju na značajan uticaj međusobne interferencije između jona i molekula uključenih u konkurentnu adsorpciju, pri čemu su molekuli CV efikasnije vezani za TOPM sorbent u odnosu na Pb^{2+} [231]. Izlazne varijable uključuju kapacitete adsorpcije za pojedinačne i specifične odnose koncentracije ispitivanih zagađivača.



Slika 31. Rezultati studije kompetitivne adsorpcije: (a) Pb^{2+} /MB, (b) Pb^{2+} /CV, (c) MB/CV i (d) As(V)/Cr(VI)

Konkurentna adsorpcija jona As(V) i Cr(VI) sprovedena je kako bi se definisala selektivnost HHH-UKM sorbenta sa uvedenim kvaternim grupama prema ovim anjonskim vrstama. Dijagram na Slici 31d pokazuje znatno veću efikasnost vezivanja As(V) u poređenju sa Cr(VI) u opsegu od umerene do visoke koncentracije As(V). Razlike u sorpciji ovih zagađivača mogu se objasniti varijacijama u molekularnoj težini i veličini jona, pri čemu su molekuli As(V) efikasnije vezuju na površinu adsorbenta HHH-UKM. Značajno je napomenuti da je efektivnost adsorpcije Cr(VI) u binarnom sistemu bio znatno smanjen zbog efekta konkurencije As(V) za površinu HHH-UKM. Ovo sugerše da HHH-UKM preferencijalno adsorbuje As(V). Istraživanje binarnog sistema jasno pokazuje da smanjenje količine uklonjenih zagađivača As(V) i Cr(VI) ukazuje na efekte konkurencije između ovih jona. Dobijeni rezultati poklapaju se sa rezultatima adsorpcije pojedinih zagađivača u stacionarnom sistemu. Zbog niže kiselosti oksianjona ($\text{pK}_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 2,26$, $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 6,49$ i $\text{pK}_{a3}(\text{HAsO}_4^{2-}) = 11,29$) u poređenju sa $\text{pK}_{a1} < 0$ za sve boje, očekivano je da konkurencija između oksianjona i boja prevladava u korist oksianjona, pri čemu se više od 90% adsorbovanih oksianjona odnosi na boje. Ovi nalazi dodatno ukazuju na značaj veće bazičnosti oksianjona, što omogućava jaču interakciju sa kvaternim oksianjonima.

Može se zaključiti da u različitim odnosima konkurentnih zagađivača, u opsegu $3:1 < (C_{i[X1]}/C_{i[X2]}) < 1:3$, adsorpcija je značajno pod uticajem svojstava i koncentracije konkurentnih jona. Razlike u sorpciji ovih kontaminanata mogu se objasniti varijacijama u molekularnoj težini, veličini

jona i jonskim radijusima, pri čemu su molekuli As(V) efikasnije privučeni adsorbentom u konkurentnom odnosu As(V)/Cr(VI), kao i CV u odnosima Pb²⁺/CV i MB/CV. Slični rezultati su izveštavani u literaturi [232].

4.3. Desorpcija

Studije desorpcije igraju ključnu ulogu u razumevanju prirode adsorpcionog procesa, proceni regeneracije adsorbenata i potencijalu za oporavak adsorbovanih jona. Istraživanje u ovoj disertaciji naglašava izvanrednu efikasnost dobijenih adsorbenata u uklanjanju anjona/katjona, a studija desorpcije je sprovedena kako bi se procenio potencijal adsorpcije-desorpcije membrana TOPM i HHH-UKM. Pored eksperimenata šaržne adsorpcije, koji su izvršeni na oba adsorbenta, urađeno je i testiranje u procesu kontinualne adsorpcije u koloni sa pakovanim slojem. Nakon zasićenja adsorbenta adsorbatima, vršena je kontinualna desorpcija u istoj koloni. Sa ciljem primene optimalnog sredstva za desorpciju pri radu sa adsorbentima, ispitano je više različitih agenasa za desorpciju (2 mas.% NaOH, 8 mas.% NaCl i 0,5 M HCl). Rezultati studije ponovne upotrebljivosti HHH-UKM, sprovedene tokom pet ciklusa sa 2 mas.% NaOH prikazani su u Tabeli 24. Pri desorpciji anjona veća efikasnost je postignuta korišćenjem regenerativnog rastvora od 0,5 M NaOH (2 mas.% NaOH), ali je bilo potrebno sprovesti fazu kondicioniranja sa 2 M HCl, što omogućava očuvanja sposobnosti HHH-UKM za razmenu hlorida. Pokazalo se da je upotreba regeneranta NaCl štetna za postizanje efikasne tehnologije za tretman otpadnih voda, jer utiče na smanjenje efikasnosti dekolarizacije imobilizovanom lakazom i fotokatalitičke efikasnosti. Stoga, upotreba 2 mas.% NaOH zahteva kondicioniranje membrane HHH-UKM sa 5 mas.% HCl pre sledećeg ciklusa. Za razliku od anjona, najbolji desorpcioni sistem za katjone dobio se korišćenjem 0,5 M HCl. Rezultati pet uzastopnih ciklusa desorpcije, sprovedenih na TOPM, prikazani su u Tabeli 23.

Tabela 23. Rezultati desorpcionih ciklusa za katjone Pb²⁺, MB, CV sa TOPM

Adsorbat/Desorpcioni ciklus		I	III	V
Pb ²⁺	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	101	94	84
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	95	85,6	74,3
	Efikasnost desorpcije (%)	94,1	91,1	88,5
	C* (ppm)	401	362	314
MB	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	165	156	143
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	158	145	131
	Efikasnost desorpcije (%)	95,8	92,9	91,6
	C* (ppm)	705	650	587
CV	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	426	411	384
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	419	400	368
	Efikasnost desorpcije (%)	98,4	97,3	95,5
	C* (ppm)	1840	1756	1616

*koncentracija zagađivača u otpadnoj vodi;

Tabela 24. Rezultati desorpcionih ciklusa za anjone AY36, CR, AG25, AB92, As(V) i Cr(VI) na HHH-UKM

Adsorbat/Desorpcioni ciklus		I	III	V
AY36	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	302,9	273,2	245,0
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	290,0	251,1	215,2
	Efikasnost desorpcije (%)	95,74	91,91	87,83
	C* (ppm)	1218	1054	903,8
CR	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	456,8	416,1	361,1
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	439,2	377,1	297,0
	Efikasnost desorpcije (%)	96,16	90,63	82,25
	C* (ppm)	1844	1583	1247
AG25	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	812,8	715,1	610,1
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	802,2	650,0	526,0
	Efikasnost desorpcije (%)	98,69	90,89	86,22
	C* (ppm)	3369	2730	2209
AB92	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	587,6	541,5	488,2
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	565,1	473,1	411,2
	Efikasnost desorpcije (%)	96,17	87,36	84,22
	C* (ppm)	2373	1987	1727
As(V)	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	107,9	99,51	92,59
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	94,22	74,14	64,13
	Efikasnost desorpcije (%)	87,25	74,50	69,26
	C* (ppm)	396	311	269
Cr(VI)	Adsorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	67,84	64,16	61,40
	Desorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹)	65,96	61,07	57,56
	Efikasnost desorpcije (%)	97,24	95,19	93,76
	C* (ppm)	277	256	242

*koncentracija zagađivača u otpadnoj vodi;

U Tabelama 23 i 24, dobijeni rezultati pokazuju da se ciklusi adsorpcije-desorpcije mogu ponavljati nekoliko puta uz minimalno smanjenje efikasnosti adsorpcije. Efikasnost desorpcije postepeno je opadala sa povećanjem broja ciklusa, a u svakom ciklusu dolazi do postepenog smanjenja poroznosti TOPM i HHH-UKM, što dovodi do povećanja zadržavanja materijala u porama adsorbenta. Maksimalni procenat desorpcije CV postignut je nakon prvog ciklusa (98,4%). Nakon petog ciklusa, efikasnost desorpcije smanjila se na 88,5%, 91,6% i 95,5% za Pb²⁺, MB i CV, redom. Najveća promena u efikasnosti zabeležena je kod Pb²⁺, što se može objasniti snažnom koordinacijom sa karboksilatnim anjonom. Efikasnost desorpcije za AG25 bila je 98,7% u prvom ciklusu, a smanjila se na 86,2% na kraju petog ciklusa. Kapacitet adsorpcije za AG25 smanjio se sa 812,8 mg g⁻¹ u prvom ciklusu na 610,1 mg g⁻¹ u petom ciklusu (Tabela 24). Nakon petog ciklusa, efikasnost desorpcije smanjila se sa 95,7% na 87,8% za AY36, sa 96,2% na 82,3% za CR, sa 98,6% na 86,2% za AG25, sa 96,1% na 84,2% za AB92, sa 87,2% na 69,2% za As(V) i sa 97,2% na 93,7% za Cr(VI). Tokom pet ciklusa, najveća razlika u efikasnosti bila je 6,6% za Pb²⁺ i 17,9% za As(V). Ovi podaci jasno

pokazuju da HHH-UKM ima izuzetno efikasnu sposobnost regeneracije, čak i nakon višestrukih ponovnih upotreba [208]. Pored toga, u poslednjem ciklusu sa HHH-UKM korišćeni su natrijum-hidrogenfosfatni joni (Na_2HPO_4) kako bi se zamenili zagađivači formiranjem hidrogenfosfat/amonijum jonskih parova. Na taj način, fosfat se koristi kao regenerant i, tokom biodegradacije, poboljšava sposobnost đubrenja istrošene membrane.

4.3.1. Taloženje zagađujućih materija iz desorpcionih rastvora postupkom taloženja

Precipitacija je ključni proces u tretmanu efluenta, posebno kada se radi o uklanjanju teških metala poput arsena (As(V)) i hroma (Cr(VI)). Ovaj proces se zasniva na formiranju slabo rastvorljivih jedinjenja koja se lako mogu ukloniti iz vodenih rastvora [16]. Efikasna je i ekonomski isplativa, omogućavajući smanjenje toksičnosti ovakvih efluenta i zaštitu životne sredine, kao što je prikazano u literaturi [233,234]. Generalno, podešavanje pH vrednosti (pH 9-11) je glavni parametar koji značajno poboljšava uklanjanje metalnih jona hemijskom precipitacijom [235].

Precipitacija As(V) se često postiže korišćenjem gvožđe(III)-sulfata, koji deluje kao koagulant. Proces precipitacije arsena se izvodi u nekoliko koraka. Prvo, rastvor koji sadrži As(V) tretira se sa 5 mas.% rastvorom gvožđe(III)-sulfata. Zatim se pH rastvora podešava na oko 6,5 dodavanjem 15% HCl . Ovo je važno jer u ovom pH opsegu dominiraju H_2AsO_4^- joni koji formiraju slabo rastvorljive komplekse sa gvožđem [17]. Proces koagulacije/precipitacije traje oko 12 sati, tokom kojih se formira teški tamno braon talog. Talog se zatim odvaja centrifugiranjem pri 5000 obrtaja u minuti tokom 10 minuta (Compact Centrifuge Z 206 A, Vehingen, Nemačka), a dobijeni talog se čuva u vlažnom stanju za narednu upotrebu [16]. Dodavanje gvožđevih jona pomaže u efikasnoj precipitaciji As(V) , smanjujući njegovu rastvorljivost i omogućavajući lako uklanjanje iz efluenta.

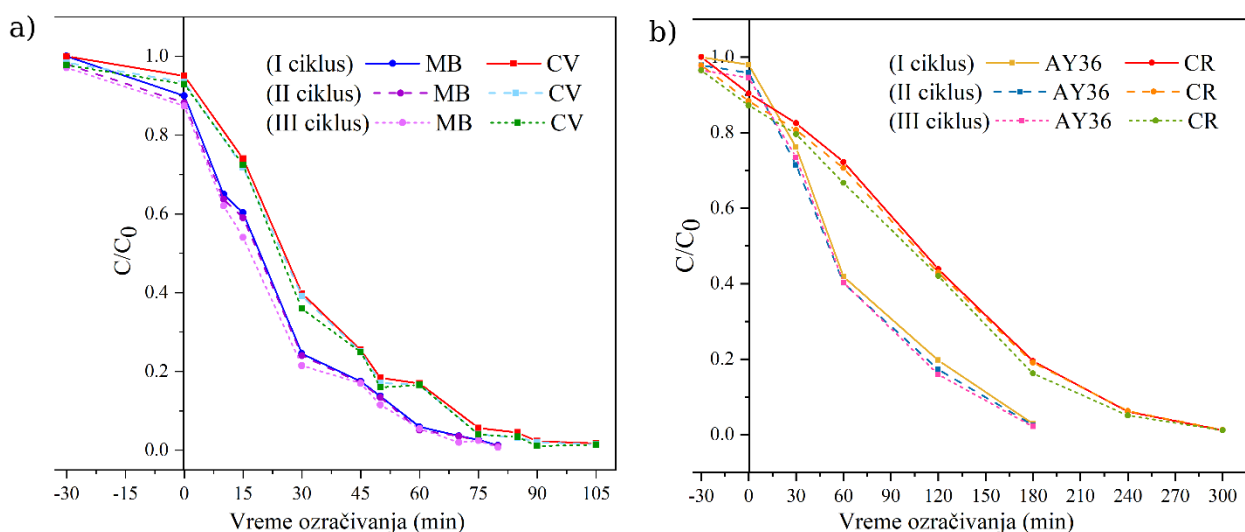
Proces redukcije Cr(VI) pomoću ferosulfata i sumporne kiseline do Cr(III) pri pH=2 rezultovao je konverzijom Cr(VI) od 90%, kako je opisano kod Perendije i saradnika [127]. Navedeni metod je imao za cilj da poboljša stabilizaciju Cr(III) korišćenjem CaO obezbeđujući visoku stabilnost Cr(III) . Korišćenjem sredstva za stabilizaciju CaO ili MgO postignuto je efektivno taloženje Cr(OH)_3 , što je dovelo do smanjenja zapremine proizvedenog mulja. Uočeno je da Cr(OH)_3 pokazuje najmanju rastvorljivost u rastvorima sa pH vrednostima u opsegu od 8,0 do 8,5. Zbog toga je pH od 8,9 korišćen za taloženje Cr(III) pomoću Ca(OH)_2 . Metodologija za određivanje ukupnih jona, Cr(VI) i Cr(III) , izvedena je prema literaturi [236]. Ukratko, kolorimetrijsko merenje na 540 nm zasnovano je na kompleksaciji Cr(VI) sa difenilkarbazidom pri $\text{pH} \leq 4$. UV-Vis apsorpcija je merena korišćenjem UV-Vis spektrofotometra. Granica detekcije (LOD) je bila $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$. Kalibracioni rastvor je pripremljen od natrijum-dikromata u sledećim koncentracijama: 50, 125, 250, 500, 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Koncentracija Cr(III) je izračunata kao razlika između vrednosti ukupnog hroma i Cr(VI) . Ukupni hrom je određen analogno kao i Cr(VI) , uz prethodnu digestiju Cr(III) pomoću natrijum-persulfata u kiselom rastvoru (120 °C, 10 minuta).

4.3.2. Fotokatalitička degradacija boja u vodenim rastvorima nakon desorpcije

Fotokatalitička sposobnost ZnO katalizatora za razgradnju katjonskih (MB i CV) i anjonskih (AY36 i CR) boja u otpadnoj vodi, generisanih tokom desorpcije, je istražena u okviru istraživanja na definisanju tehnologija za zbrinjavanje otpadnih voda iz procesa desorpcije. Ispitan je uticaj različitih parametara na brzinu razgradnje, kao što su vreme, koncentracija katalizatora i početna koncentracija zagađivača. U početku je fotodegradacija ispitivana sa povišenim koncentracijama boja u otpadnoj vodi nakon inicijalnog ciklusa desorpcije (Tabela 23 i 24). Međutim, kako bi se optimizovalo vreme potrebno za proces katalize, ovi rastvori su nekoliko puta razblaženi. Naknadni fotokatalitički testovi su sprovedeni sa početnim koncentracijama zagađivača od 20 mg L^{-1} na sobnoj temperaturi. Bilo je neophodno probnim eksperimentima odrediti optimalnu dozu katalizatora jer prekomerna količina katalizatora može izazvati kontra efekat smanjenja katalitičke aktivnosti. Veće

doze katalizatora blokiraju prodor zračenja sa povećanim rasipanjem svetlosti, a može doći i do koagulacije katalizatora [237], što dovodi do smanjenja katalitičke aktivnosti. Ovo su predstavili Sanakousar i saradnici [238], gde je brzina razgradnje CV boje bila gotovo konstantna kada je količina katalizatora prešla 2,0 mg, dok je 100% razgradnja postignuta sa 0,5 mol% Cd-ZnO u istom periodu. ApSORPCIONI spektri, dobijeni putem UV-Vis spektroskopije, su analizirani i rezultati grafički prikazani (Slika 32). Rezultati dobijeni HPLC metodom se podudaraju sa rezultatima sa UV-Vis spektrofotometra. Praćena je promena intenziteta maksimalnog apSORPCIONOG pika za svaku boju pojedinačno kako bi se izračunala fotodegradaciona efikasnost i prikazao trend fotokatalitičke razgradnje. Rezultati fotokatalize svih boja, pod optimalnim uslovima, prikazana je na Slici 32. XRD difraktogram ZnO katalizatora nakon višeciklusnog procesa degradacije boja u opsegu od 5°-80° prikazan je na Slici P3.

U radu Mahmoodi i saradnici opisana je detaljno fotodegradacija boja kroz mehanizam generacije radikala [239,240]. Radikali formirani u rastvoru su veoma reaktivni i napadaju boju, rezultirajući manje štetnim proizvodima kao što su ugljen-dioksid i voda.



Slika 32. Višeciklusna fotodegradacija boja MB, CV, AY36 i CR pod optimalnim uslovima

Na osnovu rezultata iz literature [241], vreme razgradnje boja MB i CV bilo je duže bez prisustva katalizatora pod sunčevom svetlošću (fotoliza), dok se u prisustvu komercijalnih ili sintetisanih katalizatora dešava brza razgradnja [187,242]. Rezultati (Tabela 25) pokazuju da je skoro potpuna razgradnja MB i CV postignuta za kratko vreme, odnosno 80 i 105 minuta, dok je razgradnja AY36 i CR boja duže trajala, 180 i 300 minuta, redom. Optimalna doza ZnO za fotodegradaciju MB i CV bila je 0,05 g L⁻¹, a za AY36 i CR 0,067 g L⁻¹. Efekat katalizatora odrazio se na razgradnju boja i to 75,5% i 60,2% za MB i CV, i 23,9% i 17,5% za AY36 i CR nakon 30 minuta. Skoro potpuna razgradnja od 98,8% i 98,2% postignuta je nakon 80 minuta za MB i 105 minuta za CV [243], međutim 97,2% AY36 boje razgrađeno za 180 minuta i 98,8% CR za 300 minuta. Dobijene vrednosti su bolje od nekih podataka iz literature (ZnO; 1 g L⁻¹ za 120 minuta; AY36 50 mg L⁻¹) [244] ili slična efikasnost razgradnje postignuta od strane Priyadharshini i saradnika (2021) [245,246], koristeći isti katalizator (ZnO). Niža molekulska masa sa istom dozom fotokatalizatora je direktno povezana sa dostupnošću aktivnih mesta na površini katalizatora, što objašnjava dobijeni odnos konstanti brzine i efikasnost dejstva katalizatora. Rezultati testova regeneracije korišćenog katalizatora (Slika 32a i 32b) pokazali su da sposobnost regeneracije katalizatora nije značajno opala nakon tri ciklusa. Efikasnost regeneracije ostala je iznad 97% nakon tri ciklusa za sve testirane boje (100% u prvom, približno 98% u drugom i 97% u trećem ciklusu). Na osnovu toga, može se reći da je katalizator pokazao dobru sposobnost regeneracije, što je potvrđeno i XRD analizom.

Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK) za vodeni rastvor nakon fotodegradacije boja pokazalo je vrednosti (Tabela 25) koje su u skladu sa važećim domaćim zakonima, odnosno zadovoljavaju kriterijume propisane Službenim glasnikom Republike Srbije, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016 [247] što dodatno potvrđuje vrednost testirane tehnologije.

Tabela 25. Parametri brzine fotokatalize rastvora CV, MB, AY36 i CR sa ZnO na 25 °C

Parametri/Zagađivači	CV	MB	AY36	CR
Početna koncentracija (mg L ⁻¹)	20	20	20	20
Vreme (min)	105	80	180	300
Razgradnja posle 30 min (%)	60,2	75,5	23,9	17,5
Maksimalna razgradnja (%)	98,2	98,8	97,2	98,8
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) (mg O ₂ L ⁻¹)	102	102	144	128

Ispitane su tri različite kinetike razgradnje boja koristeći istu dozu ZnO katalizatora. Kinetičke konstante i koeficijenti korelacije prikazani su u Tabeli 26. Kao što je prikazano, koeficijent korelacije (R^2) za kinetiku prvog reda (0,9796 za MB, 0,9650 za CV, 0,9686 za AY36, 0,9512 za CR) je veći nego za kinetiku nultog reda (0,9539 za MB, 0,9441 za CV, 0,9509 za AY36, 0,9431 za CR) i kinetiku drugog reda (0,7756 za AY36, 0,6135 za CR) [248]. Ovo sugerise da proces razgradnje boja sa komercijalnim katalizatorom prati kinetiku prvog reda.

Tabela 26. Kinetičke konstante fotodegradacione razgradnje boja sa ZnO na 25 °C

Zagađivač/ Konstante	Nulti red		Prvi red		Drugi red	
	k_0 (mg min ⁻¹ L ⁻¹)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
MB	0,0954	0,9539	0,0585	0,9796	0,07160	0,7855
CV	0,1043	0,9441	0,04498	0,9650	0,0387	0,8972
AY36	0,1325	0,9509	0,0242	0,9686	0,0112	0,7756
CR	0,0640	0,9431	0,0152	0,9512	0,0119	0,6135

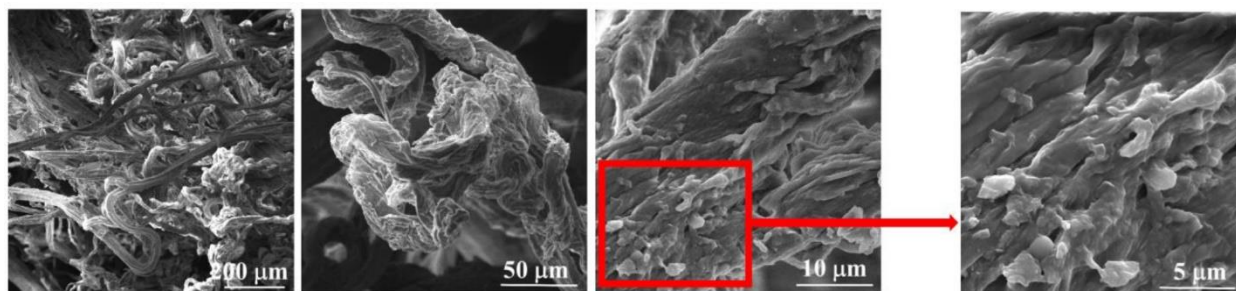
Rendgenska difrakcija (XRD) je izvedena kako bi se potvrdile različite faze ZnO katalizatora nakon procesa razgradnje boja MB, CV, CR i AY36. XRD pikovi (Slika P3) na 31,64°, 34,39°, 36,19°, 47,48°, 56,49°, 62,77°, 66,30°, 67,86° i 68,96° identifikovani su kao refleksije (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) i (201), što se poklapa sa pikovima primećenim kod sintetisanog ZnO pre procesa fotodegradacije, u radovima [249,250]. Proizvod pokazuje finu kristalnu strukturu, što potvrđuju oštriji i intenzivniji difrakcioni pikovi.

4.3.3. Dekolorizacija anjonskih boja u vodenim rastvorima nakon desorpcije pomoću imobilisane lakaze

U ovom delu eksperimenta, koji se bavi imobilizacijom lakaze na amino-aktivirani nosač (A-RKV), pretpostavlja se da se imobilizacija odvija unutar većih i manjih pora nosača, koji su zapravo regenerisana vlakna konoplje (RKV). Lakaza je relativno mali protein, dimenzija 6.5 x 5.5 x 4.5 nm i mase 70 kDa [248], što joj omogućava da se učvrsti u velikom broju pora na nosaču (SEM mikrofotografije, Slika 33).

Na osnovu test eksperimenata i prethodnih studija [251,252], početna koncentracija enzima od 20 mg proteina po gramu nosača izabrana je za imobilizaciju lakaze na A-RKV. Prema literaturi, lakaza ima izoelektričnu tačku između pH 3,0 i 7,0. Konkretno, lakaza Novoyzme® 51003, korišćena u ovoj studiji, ima na pH 4,3 [150]. Za imobilizaciju lakaze na A-RKV, izabran je Na-fosfatni pufer pH 6,5, pri čemu su amino grupe na površini A-RKV pozitivno naelektrisanе, dok molekuli enzima, iznad svoje izoelektrične tačke, nose neto negativno naelektrisanje. Cilj je bio iskoristiti

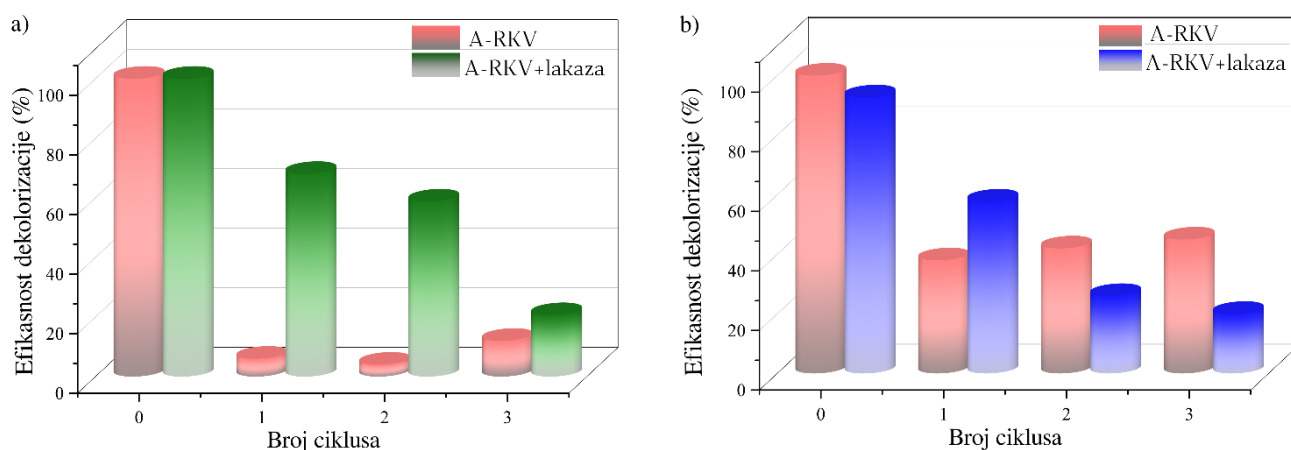
elektrostatičke interakcije između negativno naelektrisanih molekula lakaze i pozitivno naelektrisanog A-RKV nosača, što olakšava efikasnu imobilizaciju. Da bi se potvrdile pretpostavke o vezivanju enzima za amino-modifikovana vlakna konoplje putem adsorpcije, izvršena je SEM i FTIR karakterizacija, kako je prikazano na Slikama 33 i 35.



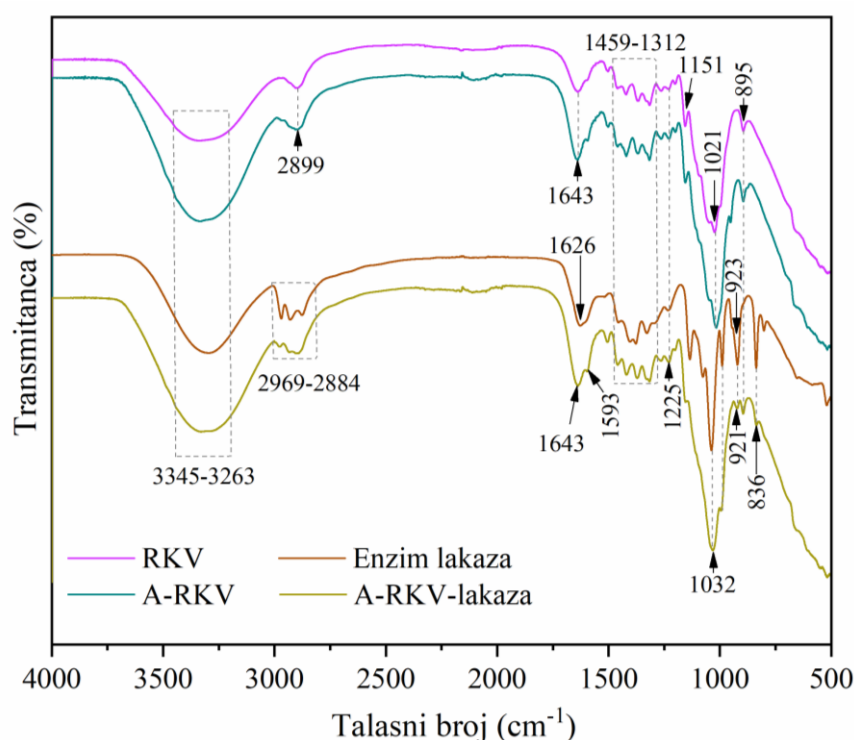
Slika 33. SEM mikrofografije A-RKV-lakaze pri uvećanju od 200x, 1000x, 5000x i 10 000x

U istraživanju efikasnosti dekolorizacije uz upotrebu A-RKV-lakaze na četiri boje (AY36, CR, AG25 i AB92), za dve boje (AY36 i CR) efikasnost dekolorizacije je bila samo 10%. To znači da katalitička aktivnost lakaze imobilizovane na A-RKV u reakciji s ovim bojama nije bila detektovana, što je dovelo do primene druge metode za uklanjanje ovih efluenta kao što je fotodegradacija. S druge strane, boje AG25 i AB92 su bile potpuno dekolorizovane (100% i 92,7% respektivno) nakon 60 minuta tretmana s A-RKV-lakazom. To ukazuje na brzu razgradnju ovih boja i na to da proces imobilizacije nije uticao na sposobnost lakaze da razgradi boje AG25 i AB92 (slični rezultati su postignuti i sa slobodnim enzimom). Na osnovu svih trenutnih rezultata za dekolorizaciju antrahinonskih boja s imobilizovanom lakazom (Slika 34), može se zaključiti da su glavni faktori koji utiču na proces dekolorizacije vreme inkubacije i molekularna struktura boje.

Generalno, prednost korišćenja imobilizovanih enzima u reakcijama je njihova višekratna upotreba, što donosi značajnu ekonomsku vrednost za različite industrijske primene. U ovom istraživanju, procenjena je ponovna upotrebljivost A-RKV-lakaze. Svaki ciklus reakcije sa obe boje trajao je jedan sat. Tokom dekolorizacije boje koristeći imobilizovani enzim, odvijaju se dva procesa: adsorpcija boje na slobodna mesta nosača i razgradnja boje od strane enzima vezanih za nosač (Slika 34). Kako bi se utvrdilo koji proces ima veći uticaj na dekolorizaciju, eksperiment je izveden sa A-RKV (bez enzima) i sa A-RKV-lakazom. Tokom prvog ciklusa, efikasnost dekolorizacije za obe boje bila je slična, oko 95%. Nakon prvog ciklusa, efikasnost dekolorizacije nosača bez enzima za AG25 pala je na samo 6%, što znači da se dekolorizacija sa A-RKV-lakazom može gotovo u potpunosti pripisati enzimatskoj razgradnji. U slučaju boje AB92, prinos dekolorizacije nosača bez enzima bio je oko 40%, dok se efikasnost imobilizovanog enzima linearno smanjivala nakon prvog ciklusa, ukazujući na dominaciju adsorpcije boje. Takođe je otkriveno da se nosač-lakaza može ponovo koristiti do tri puta, zadržavajući visok prinos enzimatske razgradnje u prvom ciklusu do 68%, i u drugom ciklusu do 58% za boju AG25. Kod boje AB92, smanjenje aktivnosti između drugog i trećeg ciklusa (sa 58% na 20%) može se pripisati gubitku aktivnosti ili inhibiciji usled proizvoda i adsorbovane boje, budući da izdvajanje enzima iz nosača nije detektovano tokom ponovne upotrebe.



Slika 34. Višeciklična adsorpcija na A-RKV i enzimska razgradnja boja (a) AG25 i (b) AB92 na nosaču

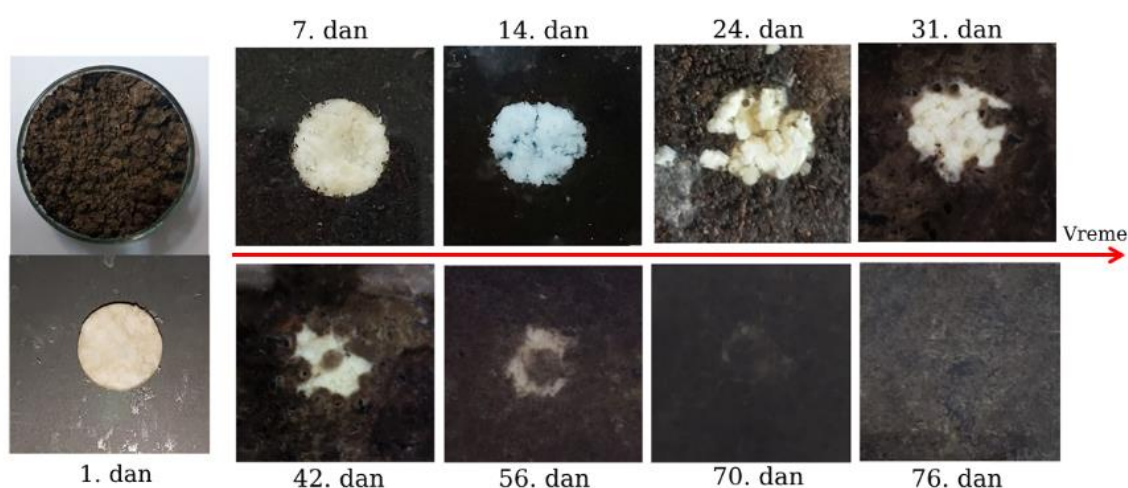


Slika 35. FTIR spektri enzima lakaze, vlakana modifikovanih DMSO/TBAOH (RKV), amino-modifikovanih vlakana (A-RKV) i imobilizovane pripreme (A-RKV-lakaza)

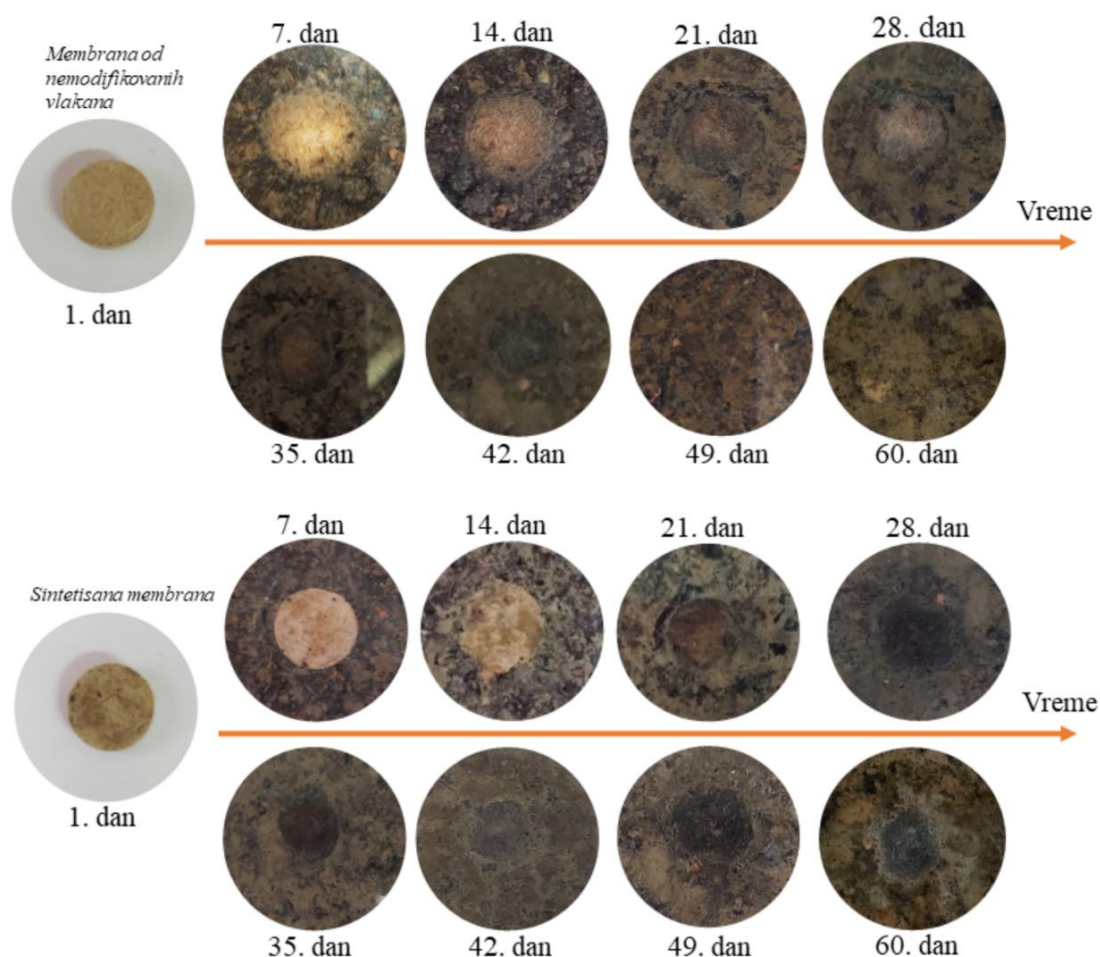
Spektar A-RKV (Slika 35), pokazuje iste vibracije kao KV (Slika 21), osim novog pika primećenog na 3263 cm^{-1} , koji je dodeljen N-H rastezljivim vibracijama amino grupe, poreklom iz APTMS-a. Pored toga, trake na 1593 , 1225 , 1151 - 1103 i 1021 cm^{-1} , koje odgovaraju N-H savijanju, alifatskom C-N rastezanju, Si-O i Si-O-C grupama, preklapaju se sa vibracijama amid II, C-O i C-O-C traka u spektru RKV u istim regionima [20,253]. Kao rezultat kovalentnog vezivanja APTMS-a na površini vlakana, intenziteti FTIR signala ovih grupa su se povećali. Takođe je primećeno blago povećanje C-H deformacionog moda metilenskih grupa između 1423 - 1312 cm^{-1} . Nakon imobilizacije lakaze, u spektru A-RKV-lakaze identifikovane su nove trake na 2969 - 2884 cm^{-1} i 921 - 836 cm^{-1} , koje potiču od lakaze. Povećani intenzitet pika na 1643 - 1032 cm^{-1} ukazuje na promene u strukturi konoplje izazvane vezivanjem između vlakana i lakaze. Dodatna potvrda vezivanja amino grupa ($-\text{NH}_2$) za vlakna konoplje izvedena je izračunavanjem broja amino grupa pomoću potenciometrijske metode, pri čemu je utvrđeno da je broj amino grupa (AN) $5,1\text{ mmol g}^{-1}$.

4.4. Biodegradabilni test za odlaganje iskorišćenih membrana

Biorazgradivost materijala je ključna za ekološki prihvatljivo odlaganje otpada [254]. Mogućnost biorazgradnje omogućava da materijali budu razgrađeni prirodnim putem, smanjujući negativan uticaj na životnu sredinu. U ovoj disertaciji, mogućnost odlaganja iskorišćenog adsorbenta razmatrana je kroz njegov potencijal za ispunjavanje zahteva za biorazgradivim materijalom. Prema rezultatima testiranja biorazgradivosti membrane TOPM, gubitak početne mase, tačnije razgradnja membrane od 5%, desio se nakon 7. dana, dok je razgradnja od 69,3% bila nakon 42. dana, a 96% nakon 70. dana. Možemo reći da se polovična razgradnja desila vrlo brzo, jer je nakon 31. dana gubitak mase bio već 43%. Iako je procenat biorazgradivosti na 70. danu bio visok (skoro potpuna), praćenje je nastavljeno, te je nakon 76. dana ukupna biorazgradivost testiranih materijala iznosila 99% (Slika 36). Ispitivanje biorazgradivosti nemodifikovanih konopljinih vlakana u obliku membrane (KM) i HHH-UKM trajalo je nešto duže od testiranja TOPM, ali je već nakon 60. dana procenat gubitka mase bio konstantan. Rezultati su pokazali da nemodifikovana vlakna gube masu brže (99,1% nakon 49. dana) nego umrežena modifikovana vlakna (HHH-UKM), što se može pripisati njihovoj većoj sposobnosti adsorpcije i zadržavanja vlage između umreženih vlakana, čime se smanjuje biorazgradnja [255]. Slični rezultati su dobijeni nakon prve nedelje testiranja (7. dana), kada je nemodifikovana membrana 2,5 puta brže gubila masu od HHH-UKM. Testiranje biorazgradivosti pokazalo je da je dezintegracija nemodifikovane membrane (KM) konstantna na 99,1% nakon 49. i 60. dana, dok je za HHH-UKM iznosila 49,7% nakon 42. dana (Slika 37). Kod HHH-UKM, stepen gubitka mase, tj. razgradljivosti, opao je nakon 42. dana, jer je sa produženjem perioda testiranja opadala razlika mase između dva merenja. Nemodifikovana vlakna su se brže razgrađivala, što se vidi već nakon 21. dana, kada se razgradilo pola od početne mase membrane (49,40%). Iako je maksimalna biorazgradnja nemodifikovane membrane postignuta 49. dana, praćenje degradacije HHH-UKM nastavilo se i nakon 60. dana. Međutim, nije došlo do značajnog povećanja mase uzorka (do 2%), iako je primećeno da se morfologija membrane menjala, tj. došlo je do odvajanja vlakana.



Slika 36. Promene TOPM tokom trajanja testa biodegradabilnosti (76 dana)



Slika 37. Promene membrana od nemodifikovanih i modifikovanih vlakana tokom trajanja testa biodegradabilnosti (60 dana)

Kvaternerne amonijum grupe su poznati antimikrobni agensi [256] koje sprečavaju rast bakterija, čime se usporava proces biorazgradnje. Nakon razvoja bakterija i vezivanja slobodnih amonijumskih grupa, novopridošle bakterije nastavljaju degradaciju putem hidrolize esterskih grupa i strukture celuloze. Takođe, lomljivost i poroznost materijala olakšavaju kolonizaciju mikroorganizmima, što povećava brzinu degradacije. Nasuprot tome, HHH-UKM ima manju poroznost i složeniju međusobno povezanu strukturu celuloznih polimernih lanaca sa većom otpornošću na enzime. Ovaj prelazni period strukturne dezintegracije traje između 7. i 35. dana eksperimenata biorazgradnje. Fertilizaciona sposobnost biorazgradivih membrana potvrđena je određivanjem dostupnog fosfora (P), ukupnog azota (N), amonijum-nitrogena (N-NH_4^+), nitrat-nitrogena (N-NO_3^-) i organske materije (Tabela 26). Rezultati u tabeli potvrđuju obogaćenje zemljišta usled biorazgradnje membrane, pri čemu vrednost hranljivih materija zavisi od količine dodatka istrošene membrane u zemljište. Korišćenje istrošenih membrana za obogaćivanje zemljišta omogućava kontrolu količine nutrijenata potrebnih biljkama bez narušavanja prirodnog balansa, uz pravilno definisanje količine membrane. Promene, kao što su neutralnije zemljište nakon degradacije i povećanje ukupnog azota, koje može doprineti boljem rastu novih biljaka, ukazuju na poboljšanje kvaliteta poljoprivrednog zemljišta nakon biorazgradnje istrošene membrane.

Tabela 27. Promene kvalitativnih parametara poljoprivrednog zemljišta pre i posle biorazgradnje HHH-UKM

Parametri	Uzorak zemljišta	Zemljište nakon razgradnje membrane	Granične vrednosti	Literatura
pH	5,71	5,92	5,5-6,5 (blago kiselo)	[257]
Nitrat (NO_3^- -N) (mg kg^{-1} zemljišta)	22	27	10-50 mg kg^{-1}	[164]
Amonijum (NH_4^+ -N) (mg kg^{-1} zemljišta)	3,20	5,22	do 5 mg kg^{-1}	
Ukupni azot (%)	0,15	0,17	0,10-0,20 (prosečno), >0,20 (dobar kvalitet)	[257]
Organska materija (humus) (%)	3,11	4,12	3-5 (zadovoljavajuće), 4-10 (vrlo dobro)	
Fosfor ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$ zemljišta)	7	23	15-25 (optimalno)	

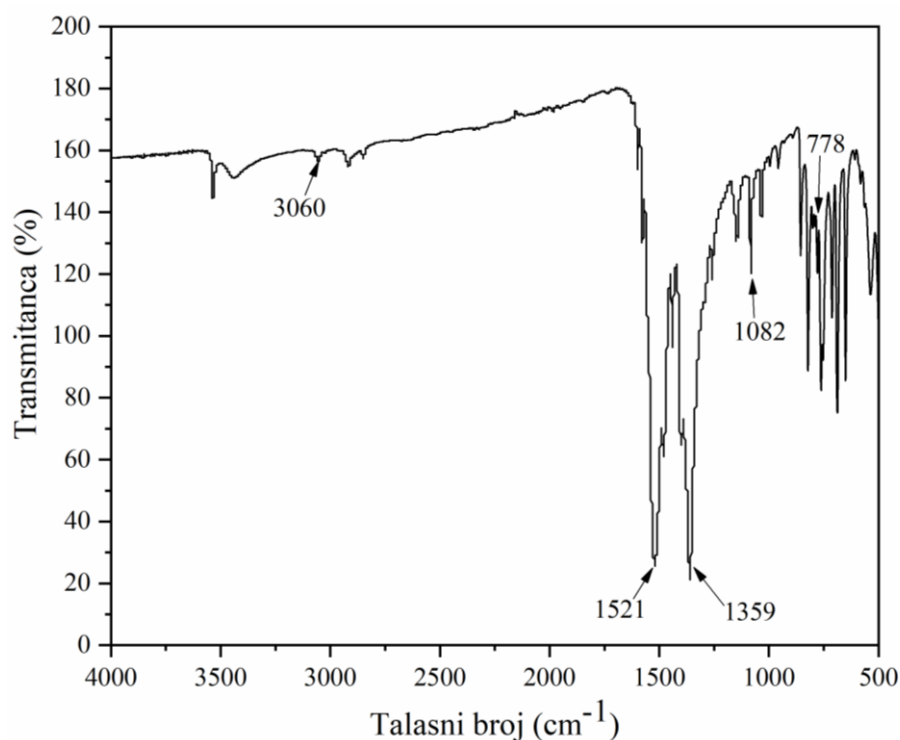
4.5. Karakterizacija kompozitnih materijala na bazi NPSM i OF

4.5.1. Karakterizacija sintetisanog OF od desorbovanog rastvora Pb^{2+}

U ovim istraživanjima primenjene su dve metode za stabilizaciju desorbovanih olovni jona:

1. Hemijska precipitacija korišćenjem oksida i hidroksida kalcijuma i magnezijuma;
2. Sinteza olovo-ftalata (OF) koja je prikazana u Eksperimentalnom delu (poglavlje 3.5.) ove disertacije.

Taloženje olova u šaržnom sistemu od 100 ml na 25 °C izvedeno je dodavanjem 0,50 g dm^3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i MgO . Rastvor se prvo mešao 30 minuta pri 250 obrtaja u minuti, a zatim blagim mešanjem (Jar test) pri 150 obrtaja u minuti tokom 90 minuta kako bi se postigla precipitacija. Suspenzije su ostavljene da se stalože 60-90 minuta, nakon čega je supernatant sakupljen, zakiseljen fosfornom kiselinom do $\text{pH} < 2$, filtriran i analiziran. Efikasnost uklanjanja olova korišćenjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bila je 85%, dok je za MgO bila 89%. Neki istraživanja su postigla efikasnost i do 99% [196,235,258]. Prema literaturi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se smatra efikasnim i jeftinim za uklanjanje Pb^{2+} , dok MgO formira manje mulja, ali je skuplji [127]. U skladu sa ovim postignućima, sledeći korak ovog istraživanja bio je razvoj efikasnije metode odlaganja ovako opasnog zagađivača proizvodnjom kompozitnih materijala reciklabilnog ili prirodnog porekla. U tom smislu, sinteza olovo-ftalata (OF) izvedena je korišćenjem natrijumovih soli o-ftalatne kiseline i koncentrisanog efluentnog rastvora nakon desorpcije Pb^{2+} , koji je potom korišćen kao punilo u NPSM kompozitima. Struktura dobijenog olovo-ftalata (OF) potvrđena je snimanjem FTIR spektra, prikazanog na Slici 38.



Slika 38. FTIR spektar olovo-ftalata

FTIR spektar sintetisanog olovo-ftalata pokazuje karakteristične pikove koji potvrđuju prisustvo specifičnih funkcionalnih grupa. Pik na 3060 cm^{-1} pripisuje se C-H vibracijama aromatičnog prstena. Pikovi na 1521 cm^{-1} i 1359 cm^{-1} odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja C=O u karboksilatnom anjonu [17]. Promena intenziteta zabeležena je na 1082 cm^{-1} , što je karakterističan pik za vibracije C-O grupa u karboksilnim grupama. Intenzivan pik na 778 cm^{-1} ukazuje na prisustvo o-supstituisanog benzena.

Sinergija rezultata elementarne analize i atomske apsorpcione spektroskopije dodatno potvrđuje sintezu OF-a:

- Elementarna analiza (izračunato, %): C, 57,84; H, 3,64; O, 38,52
- Elementarna analiza (eksperimentalno, %): C, 57,88; H, 3,61; O, 38,51
- Sadržaj Pb u OF: 55,66% (metoda: AAS)

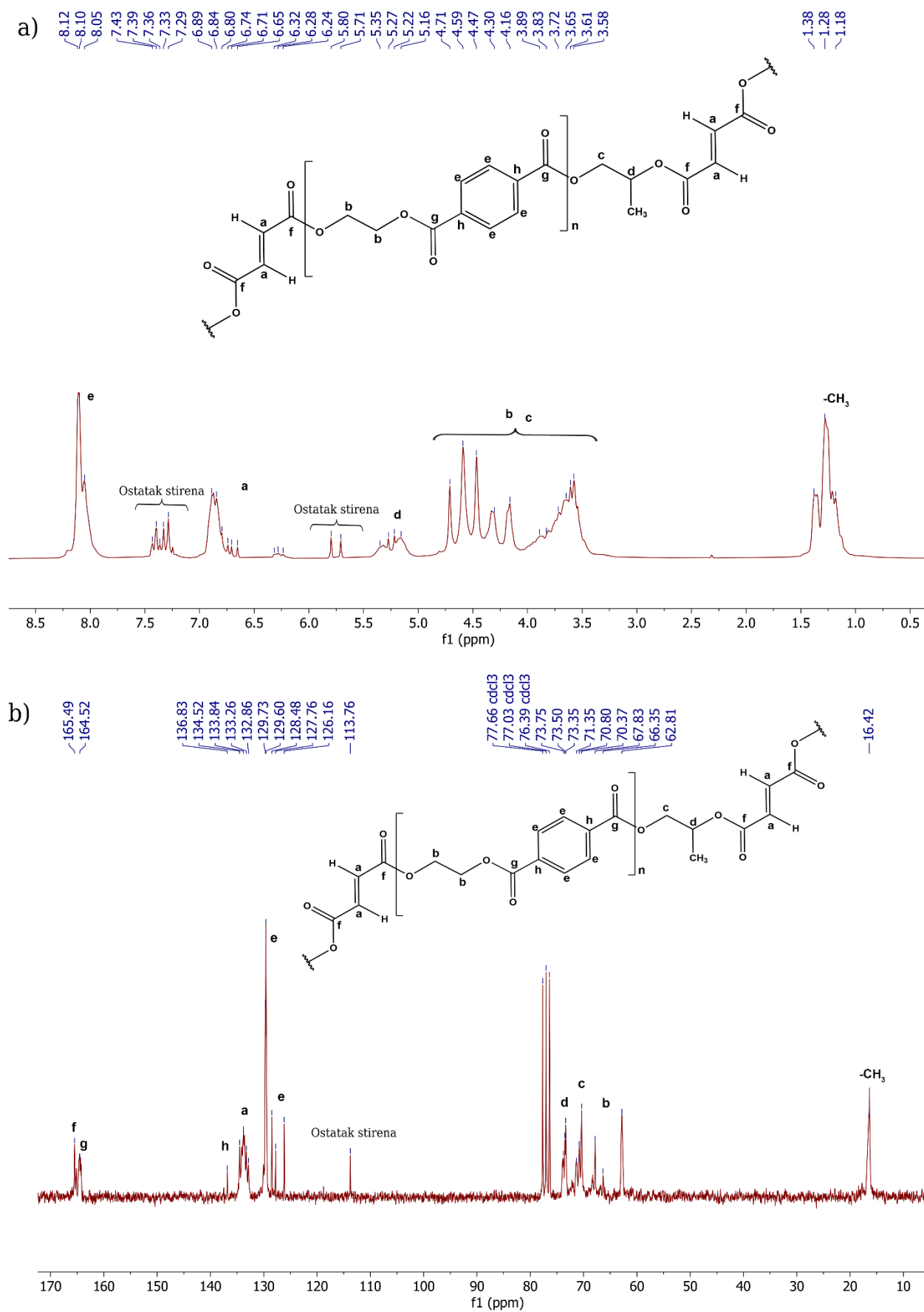
4.5.2. NMR i FTIR spektroskopija NPSM i funkcionalizovanog kraft lignina

Rezultati karakterizacije sintetisane smole

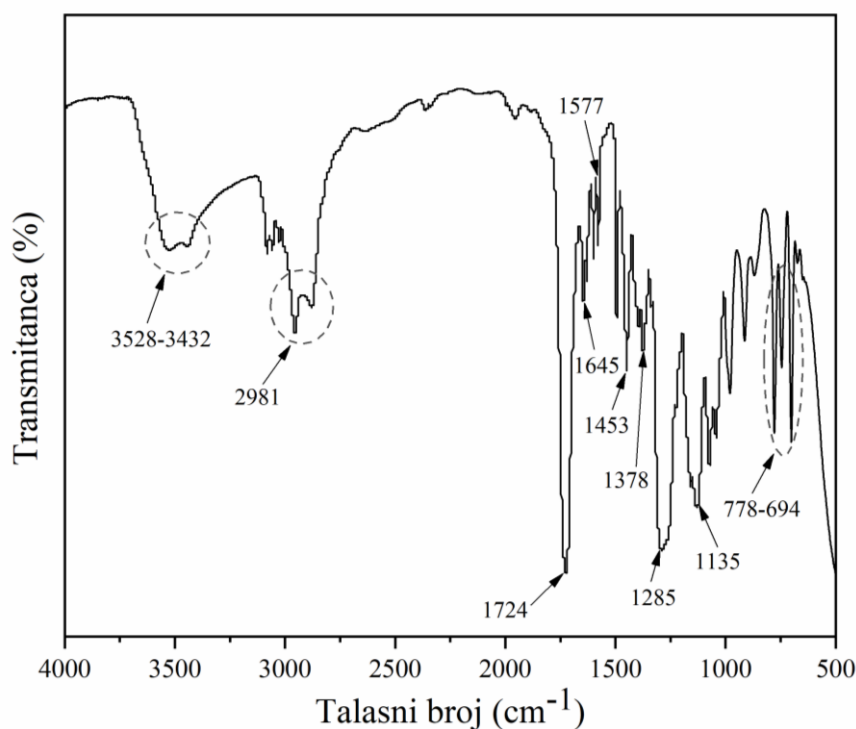
Rezultati ^1H i ^{13}C NMR i FTIR analiza nedvosmisleno potvrđuju uspešnu sintezu NPSM smola baziranih na PET/PG glikolizatu. Rezultati strukturne studije ^1H i ^{13}C NMR analize sintetisane smole prikazani su na Slici 39.

^1H NMR (CDCl_3 , δ/ppm): 1,18-1,38 (3H, m, $-\text{CH}_3$), 3,58-4,71 (6H, m, b- CH_2 i c- CH_2), 5,16-5,35 (1H, m, d-CH), 5,71-5,80 (2H, d, stirenska jedinica), 6,24-6,89 (4H, m, a- $\text{CH}=\text{CH}$), 7,29-7,43 (1H, m, fenil-stirenska jedinica), 8,05-8,12 (4H, m, e- CH_{fenil}).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ/ppm): 16,42 ($-\text{CH}_3$), 62,81-67,83 (b- CH_2), 70,37-71,35 (c- CH_2), 73,35-73,75 (d-CH), 113,76 (Cfenil-stirenska jedinica), 126,16-129,73 (e- CH_{fenil}), 132,86-134,52 (a- $\text{CH}=\text{CH}$), 136,83 (h- C_{fenil}), 164,52 (g-C=O), 165,49 (f-C=O).



Slika 39. (a) ^1H i (b) ^{13}C NMR spektri sintetisane NPSM



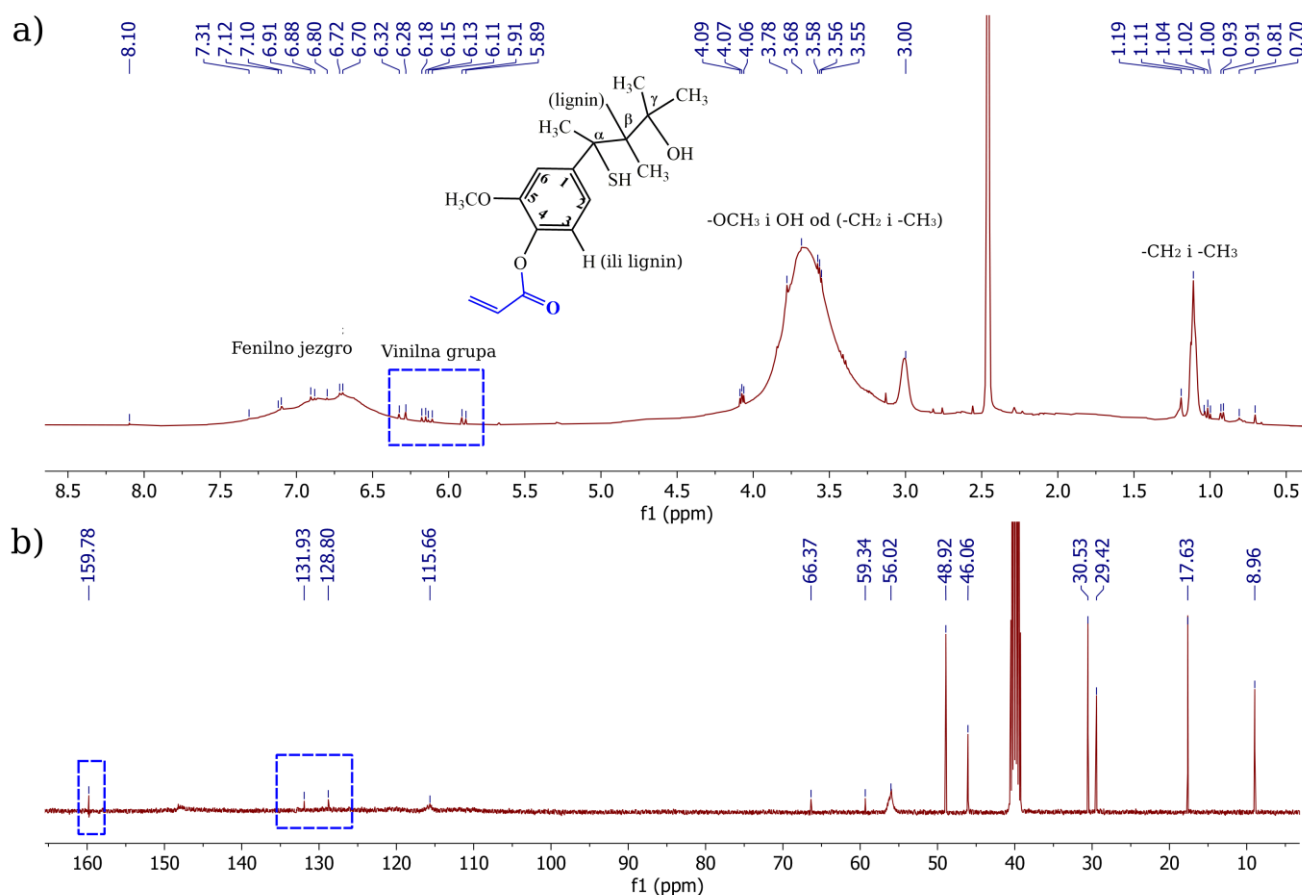
Slika 40. FTIR spektri NPSM sintetisane iz proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a koristeći PG putem klasične metode glikolize

Široka traka prikazana na 3432-3528 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja terminalnih OH grupa. Pik na $>3000 \text{ cm}^{-1}$ potiče od aromatičnog C-H istezanja (tereftalna jedinica). Traka na oko 2981 cm^{-1} potiče od vibracija istezanja alifatičnih C-H veza iz metil i metilen grupa. Pik pri 1724 cm^{-1} odgovara istezanju C=O grupe. Promene intenziteta na 1645 cm^{-1} i 1577 cm^{-1} predstavljaju vibracije C=C veza u fenil jezgru. Vibracije savijanja u ravni C-H veza u CH_3 grupi primećene su na 1378 cm^{-1} i 1453 cm^{-1} , dok pik na 1285 cm^{-1} odgovara vibracijama C-O veze. U području 778-694 cm^{-1} primećene su deformacione C-H vibracije izvan ravni aromatičnih jedinjenja.

Rezultati karakterizacije funkcionalizovanog kraft lignina

Strukturna karakterizacija funkcionalizovanog lignina (A-KL) izvedena je pomoću NMR analize. NMR spektri (Slika 41) funkcionalizovanog lignina su u skladu sa literaturnim podacima [228]. Uočeni signali na δH 5,89, 6,14 i 6,31 i signali na δC 128,80 i 131,93 za vinilne vodonike i ugljenike u ^1H i ^{13}C NMR spektrima, kao i signal na δC 159,79 za akrilatnu grupu (karbonilni ugljenik), potvrđuju akrilol modifikaciju kraft lignina. NMR analiza nemodifikovanog lignina je ista kao u radu od Rabab i saradnika [228], prikazana je u Prilogu (Slika P4). Ukratko, u ^1H NMR spektrima kraft lignina, signal između δH 0,80 i 1,83 ppm odgovara alifatičnim metil i metilen protonima, dok je u ^{13}C NMR primećen u području δC 16,85-37,28 [259]. Hemijsko pomeranje u oblasti δH 3,26-4,02 i δC 55,91-79,27 može se pripisati različitim metoksilnim ($-\text{OCH}_3$) grupama koje se preklapaju sa alifatičnim OH grupama [259]. Pored toga, ovaj region može sadržati β protone ($\text{H}\beta$) pri δH 3,45 u β -aril etrima (β -O-4), γ protone ($\text{H}\gamma$) pri δH 3,55-3,85 u resinol substrukturama koje sadrže β - β i α -O- γ veze. γ ($\text{C}\gamma$) ugljenici u β -O-4 substrukтури (δC 61,28-61,67), neoksigenisani β ($\text{C}\beta$) i γ ($\text{C}\gamma$) ugljenici (δC 65,74 i 67,53), $\text{C}\alpha$ -OH, $\text{C}\beta$ i $\text{C}\gamma$ ugljenici u β -O-4 i resinol (β - β i α -O- γ) substrukturama (69,33-79,27) [228,259–261]. Signali aromatičnih protona u substrukturama za gvajacil (G), seringil (S), *p*-hidroksifenil (H) jedinice kraft lignina i protoni fenolnih grupa primećeni su u rasponu δH 6,50-7,40 i δH 8,36 [262]. Široka traka u rasponu δC 100-150 sa centrom na δC 116,84 pripisuje se aromatičnim ugljenicima za G, S i H jedinice. Slab signal na 147,2 ppm je pripisan

C3 i C3/C5 eterifikovanim ugljenicima u G i S jedinicama, povezanim β -O-4 vezom [259]. Intenzitet signala na 171,13 ppm pojavljuje se zbog konjugovanih esterskih grupa (COOR) [263].



Slika 41. (a) ^1H NMR i (b) ^{13}C NMR spektri funkcionalizovanog lignina (A-KL)

4.5.3. Mehaničke karakteristike kompozitnih materijala (NPSM/OF/A-KL)

Istražen je uticaj punila na mehanička svojstva kompozitnih materijala baziranih na NPSM (Slika 42). Vrednosti zatezne čvrstoće (σ), relativnog izduženja (ε) i modula elastičnosti (Jangov modul) (E) prikazane su u Tabeli 28. Rezultati pokazuju kako različita punila utiču na ova svojstva, pružajući uvid u performanse kompozitnih materijala. Ova istraživanja su ključna za optimizaciju sastava i poboljšanje kvaliteta kompozita za različite primene, omogućavajući bolji izbor materijala u industrijskim i tehničkim procesima.

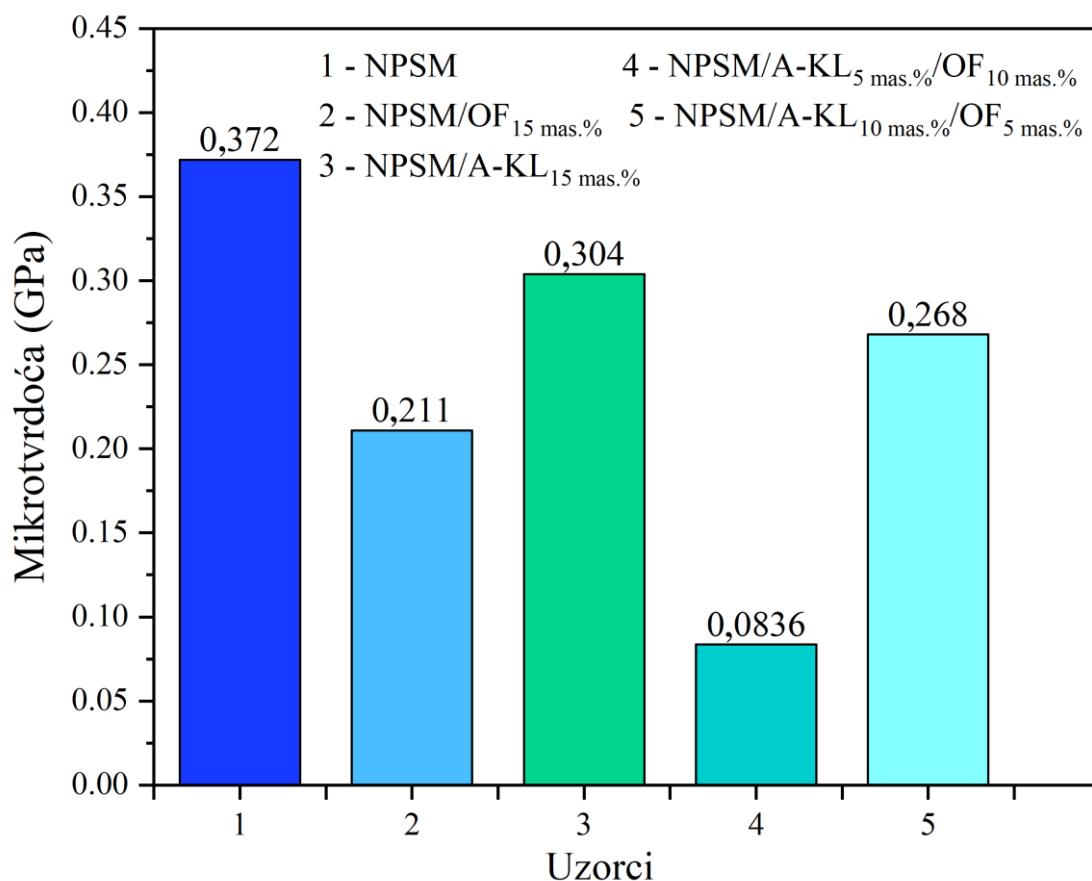


Slika 42. Standardni test kalupi za jednoosna zatezna merenja: 1. NPSM; 2. NPSM/OF_{15 mas.%}; 3. NPSM/A-KL_{15 mas.%}; 4. NPSM/A-KL_{5 mas.%}/OF_{10 mas.%}; 5. NPSM/A-KL_{10 mas.%}/OF_{5 mas.%}

Tabela 28. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ), izduženja pri kidanju (ϵ), i zateznog modula (E) sintetisanih kompozita

Uzorci/Mehanička svojstva	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
1. NPSM	33,3	6,39	958
2. NPSM/OF _{15 mas.%}	11,2	3,93	476
3. NPSM/A-KL _{15 mas.%}	17,4	4,37	389
4. NPSM/A-KL _{5 mas.%} /OF _{10 mas.%}	8,55	3,71	453
5. NPSM/A-KL _{10 mas.%} /OF _{5 mas.%}	16,4	3,94	453

Na osnovu rezultata, jasno je da čista poliesterska matrica ima najveće vrednosti zatezne čvrstoće (σ) i modula elastičnosti (E). Povećanjem dodatka OF do 15 mas.%, zatezna čvrstoća kompozita smanjuje se za 66,3% (11,2 MPa). Dodatak od 15 mas.% A-KL dovodi do smanjenja čvrstoće kompozita za 47,5% [264] (Slika P5). Vrednosti zatezne čvrstoće i modula NPSM kompozita kontinuirano opadaju kako se menja sadržaj OF i A-KL što dodatno potvrđuje uticaj pojedinačnog punila OF ili A-KL. Ovaj pad je najverovatnije posledica loše disperzibilnosti i međufazne adhezije između OF i A-KL domena i NPSM matrice. Smanjenje izduženja kod svih uzoraka rezultat je prekida intermolekularnih vodoničnih veza, što ometa strukturni raspored i čvrstoću. Odstupanje od kontinuiranog povećanja vrednosti može se pripisati nehomogenosti strukture kompozita usled sterične prepreke metilenske grupe iz ostatka propilen glikola (PG), što zahteva dodatnu optimizaciju uslova umrežavanja NPSM matrica sa ovim modifikovanim ligninom. Rezultati mikrotvrdoće datih kompozitnih materijala prikazani su na Slici 43.



Slika 43. Mikrotvrdoća NPSM kompozita sa OF/A-KL/OF i A-KL

Dobijena vrednost mikrotvrdoće za čistu matricu iznosi 0,372 GPa. U poređenju sa matricom, dodatak 15 mas.% A-KL smanjuje mikrotvrdoću za 18,3%, dok dodatak 15 mas.% OF smanjuje tvrdoću za 43,3%. Kombinovanjem OF i A-KL dolazi do dodatnog smanjenja tvrdoće kompozita, pri čemu kombinacija NPSM/A-KL_{5 mas.%}/OF_{10 mas.%} rezultira najvećim smanjenjem od 77,5%. Uzorak NPSM/A-KL_{10 mas.%}/OF_{5 mas.%} pokazuje smanjenje za 27,9%. Ovi rezultati ukazuju na značajan uticaj kombinovanih punila na mikrotvrdoću kompozitnog materijala [265].

4.5.4. Određivanje toksičnih karakteristika kompozita NPSM i OF (TCLP test)

Korišćenjem ekstrakcionog fluida u TCLP testiranju, utvrđeno je da se značajno veće koncentracije olovnih jona ispuštaju iz građevinskih uzoraka u kiselom medijumu. Rezultati testa ispiranja iz građevinskih materijala sa olovo-ftalatom (GM/OF) i NPSM kompozita sa olovo-ftalatom (NPSM/OF) u blago kiselom medijumu prikazani su u Tabeli 29. Rezultati ispiranja za uzorak GM/OF pokazuju da je koncentracija Pb^{2+} (13 mg L^{-1}) viša od maksimalno dozvoljene vrednosti koja iznosi 5 mg L^{-1} , prema nacionalnim propisima (Službeni glasnik Republike Srbije, br. 56/2010, 93/2019, 39/2021 i 65/2024) [266]. Rezultati izluživanja su pokazali da su koncentracije Pb^{2+} i Ba^{2+} više iz cementnih materijala (GM/OF), dok u ekstrakcionom rastvoru iz NPSM kompozita nema takvih odstupanja ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$). Niske koncentracije metala mogu se pripisati višoj stabilnosti u umreženoj NPSM matrici. Ispiranje olova takođe je ispitivano u uzorcima sa dodatkom $Ca(OH)_2$ umesto cementa, gde su koncentracije oslobođenog olova bile drastično veće (54 mg L^{-1}), što se smatra neprihvatljivom, životno nebezbednom stabilizacijom. Ovako prekoračenje granične vrednosti Pb^{2+} predstavlja zabrinutost za životnu sredinu i opasnost po zdravlje ljudi. Vrednosti dobijene za NPSM/OF kompozitne materijale omogućavaju upotrebu stabilizovanog materijala za izradu vozova, podova u skladištima, zgradama i slično, sa poboljšanim nezapaljivim svojstvima. Dobijene vrednosti testa ispiranja metala iz uzorka sa $Ca(OH)_2$ pokazali su se ekološki najsigurnijim

u poređenju sa testiranim uzorcima. Tabela 29 prikazuje ekološki prihvatljivije rezultate, od kojih se uzorak NPSM/OF pokazao kao najbolji.

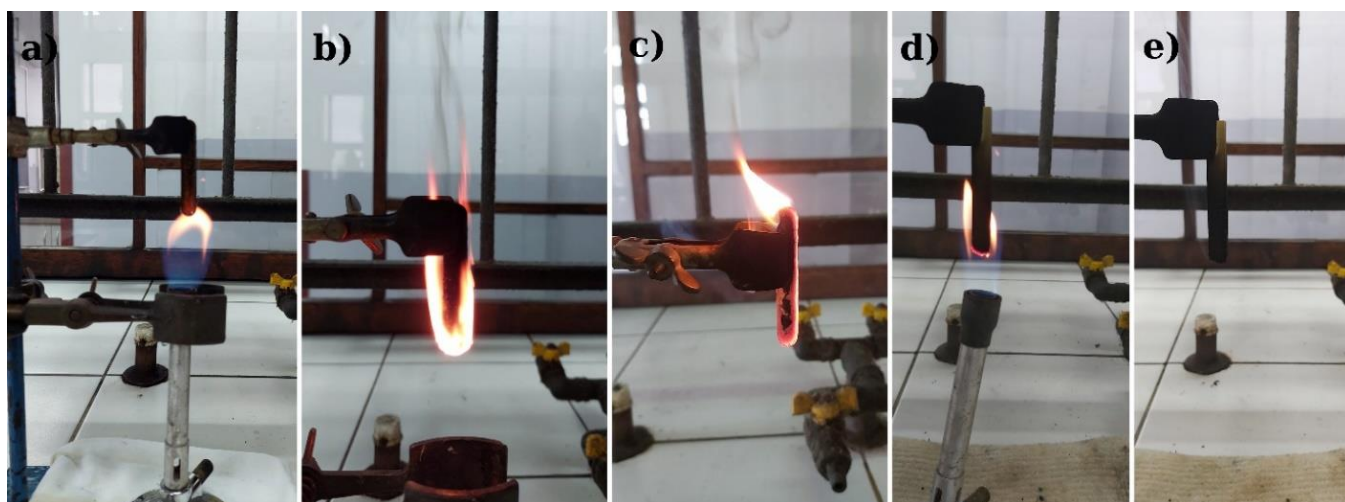
Tabela 29. Rezultati TCLP testiranja kompozita GM/OF i NPSM/OF kompozita

Elementi	C_{TCLP} (mg L ⁻¹)		Granične vrednosti [17,266,267]
	GM/OF	NPSM/OF	
Pb	13	0,1	5,0
Cu	<0,01	0	25
Zn	<0,05	0	250
As	<0,02	0	5,0
Cr	<0,01	0	5,0
Cd	<0,005	<0,001	1,0
Ni	<0,01	0	20
Se	<0,02	0	1,0
Sb	0,13	0,2	15
Ba	0,22	0	100

4.5.5. Rezultati ispitivanja gorivosti kompozitnih materijala (UL-94 test)

Ocena gorivosti formiranih kompozita, NPSM/OF, NPSM/A-KL, NPSM/A-KL/OF, utvrđena je kroz tri ponovljena testiranja svakog tipa uzorka prema uputstvima opisanim u UL-94 standardu za vertikalni test. Ovaj test procenjuje sklonost materijala da ugasi ili širi plamen nakon što se kompozitni modul zapali. Aparatura za vertikalni test zapaljivosti prikazana je na Slici 11. Rezultati ovog testa pokazuju da je na Slici 44e uzorak najotporniji na plamen, jer je plamen brzo ugašen, a uzorak je potpuno ugljenisan. Srednja slika u nizu (c) prikazuje uzorak sa veoma niskom otpornošću na plamen, gde je plamen brzo zahvatio uzorak i izgoreo ceo.

Rezultati ovih testova pružaju važne informacije o ponašanju materijala pri izlaganju visokoj temperaturi i njihovoj sposobnosti da se odupru požaru. Kompoziti sa različitim sadržajem A-KL i OF pokazali su varijacije u otpornosti na vatru, što može biti od ključnog značaja za primenu ovih materijala u industriji gde je sigurnost od požara prioritet.



Slika 44. Faze uzorka tokom izvođenja testa zapaljivosti NPSM kompozita sa prisustvom punila

U testu zapaljivosti, nakon izlaganja uzoraka plamenu temperature 1400-1500 °C (Slika 44a), kapanje uzorka je bilo izraženije u prisustvu OF u polimernoj matrici. Brzina kapanja, tj. pucanje uzorka, razlikovala se u zavisnosti od sadržaja komponenti: NPSM, A-KL i/ili OF. Uzorci sa OF pokazali su nešto bolje karakteristike zapaljivosti od čiste smole (50 s), ali lošije od uzoraka sa većim sadržajem A-KL jer funkcionalizovani kraft lignin doprinosi značajnom poboljšanju gasivosti materijala.

Kompozit NPSM/OF_{15 mas.%} može se klasifikovati kao najlošija kategorija (V-2), jer se materijal spontano ugasio nakon 46 sekundi, a vata postavljena ispod uzorka je izgorela (Slika 44b). Povećanjem količine modifikovanog lignina, otpornost na vatru se povećavala, tako da kompoziti sa A-KL_{10 mas.%} /A-KL_{5 mas.%} i OF_{5 mas.%} /OF_{10 mas.%} spadaju u kategoriju V-1, jer nije došlo do kapanja. Oni su ugljenisani i ugašeni nakon 32 sekunde i 33 sekunde, respektivno. Uzorak NPSM/A-KL_{15 mas.%} ugašen je 9 sekundi nakon prvog izlaganja plamenu i 27 sekundi nakon drugog, tako da se može klasifikovati u najvišu kategoriju (V-0). Međutim, da bi se poboljšala i potvrdila otpornost na plamen uzoraka sa A-KL, u jedan uzorak sa A-KL dodata je još jedna komponenta, punilo Al(OH)₃ (40 mas.%). Kombinacija A-KL i Al(OH)₃ značajno je uticala na vreme gašenja plamena (Slika 44e). Nakon prvog i drugog izlaganja plamenu, uzorak se ugasio za 4 sekunde i 2 sekunde, respektivno. Prisustvo A-KL u NPSM matricama uzrokuje bržu karbonizaciju uzorka i poboljšava otpornost na vatru novih kompozita. Prema literaturi, slični rezultati su primećeni i u studijama koje se bave dodavanjem ligninskih derivata i neorganskih punila u polimerne matrice. Na primer, prema istraživanju Zhanga i saradnika (2019) [268] dodavanje Al(OH)₃ u epoksidne smole značajno smanjuje vreme gašenja plamena i povećava otpornost na vatru. Slično tome, Wang i saradnici (2020) su pokazali da kombinacija lignina i Al(OH)₃ može drastično poboljšati vatrootporne osobine kompozita na bazi polimera [269].

5. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji istražen je uticaj hemijskih modifikacija otpadnih materijala na bazi celuloze na njihovu efikasnost u adsorpciono-desorpcionim procesima za uklanjanje anjonskih i katjonskih zagađivača, uključujući Pb^{2+} jone, katjonske boje MB i CV, oksianjone As(V) i Cr(VI), te anjonske boje AY36, CR, AB92 i AG25 iz vodenih rastvora u šaržnom i protočnom sistemu. Sintetisana su dva bio-sorbenta u obliku membrana od modifikovanih materijala: TOLM - pamučni lintersi oksidisani prema TEMPO/NaBr/NaClO sistemu, nakon čega je formirana membrana dodavanjem limunske kiseline kao umreživača, i HHH-UKM - delignifikovana vlakna konoplje tretirana sa DMSO/TBAOH, a zatim funkcionalizovana sintetisanim NADES rastvaračem od hlorholin hlorida i uree, uz dodatak NaOH kako bi celuloza postala pristupačnija za naredne procese.

Na osnovu analize rezultata, koji su potvrdili početne pretpostavke ove disertacije, doneti su sledeći zaključci:

- Funkcionalizacijom pamučnih lintersa sa TEMPO radikalom dobijen je materijal sa poboljšanom površinskom funkcionalnošću i morfološkim karakteristikama. Oksidacijom su uvedene hidroksilne grupe koje su pogodne za uklanjanje katjonskih zagađujućih materija. Postupkom oksidacije postignuta je zadovoljavajuća poroznost materijala, kao i njegova mehanička i dimenziona stabilnost, što je od velike važnosti za primenu u protočnom adsorpcionom sistemu.
- Promene udela lignoceluloznih komponenti u konopljinim vlaknima primenom sistema DMSO/TBAOH pozitivno su uticale na vezivanje funkcionalnih grupa iz NADES rastvarača, što je omogućilo efikasnije uklanjanje visoko toksičnih i kancerogenih anjonskih zagađivača iz vode.
- Razvijen je postupak za izradu visoko funkcionalizovanih poroznih lintersa/vlakana u obliku membrane, koja pokazuje slične afinitete prema anjonskim i katjonskim zagađivačima.
- Eksperimentalno dobijene vrednosti poroznosti i vrednosti određene analizom slike pomoću softvera (Image ProPlus 6.0) pokazale su visok stepen saglasnosti rezultata.
- Tretiranjem RKV sa (3-Aminopropil)trimetoksisilanom dobijen je novi materijal pogodan za efikasnu imobilizaciju enzima lakaze koji je uspešno iskorišćen za dekolORIZACIJU boja AY36 i CR.
- Korišćenje modifikovanog kraft lignina u kombinaciji sa akrilolil hloridom poboljšalo je integritet novog vatrootpornog materijala i povećalo njegovu mehaničku stabilnost.
- FTIR, Raman i XPS analizama praćeno je uvođenje funkcionalnih grupa na površinu konopljinih vlakana, čime je potvrđena uspešnost modifikacije materijala.
- FTIR analizom su praćene hemijske promene na funkcionalizovanom kraft ligninu i sastav funkcionalnih grupa na adsorbentima pre i nakon adsorpcije zagađivača.
- SEM analiza je dokaz uspešne modifikacije i proizvodnje membrana (TOPM i HHH-UKM), uz formiranje velikog broja veza između vlakana. SEM analiza je takođe pokazala uspešnost imobilizacije lakaze na tretiranim konopljinim vlaknima.
- Prema rezultatima sveobuhvatne studije o pH zavisnoj adsorpciji katjona i anjona, odabrana je optimalna pH vrednost koja omogućava postizanje visokog kapaciteta uz stabilnost adsorbenta.
- TOPM je pokazala visok adsorpcioni kapacitet (q_m), dobijen primenom Lengmirovog modela, za uklanjanje zagađivača: 101 mg g⁻¹ za Pb^{2+} jone, 165 mg g⁻¹ za MB boju i 426 mg g⁻¹ za CV boju.
- HHH-UKM takođe se pokazala kao veoma efikasan adsorbent, sa kapacitetima od 302,9 mg g⁻¹ za AY36, 456,8 mg g⁻¹ za CR, 812,8 mg g⁻¹ za AG25, 587,6 mg g⁻¹ za AB92, 107,9 mg g⁻¹ za oksianjone As(V) i 67,84 mg g⁻¹ za Cr(VI) na temperaturi od 25 °C.
- Adsorpciona istraživanja sprovedena u protočnom sistemu imala su za cilj da ispitaju moguću primenu TOPM i HHH-UKM sorbenata u kontinuiranim procesima prečišćavanja voda. Da bi se predvidelo dinamičko ponašanje membrana u kolonama, korišćeni su Bohart-Adamsov, Jun-Nelsonov i Tomasov modeli. Rezultati dobijeni primenom ovih modela pokazali su značajnu saglasnost sa eksperimentalnim podacima za sve analizirane parametre procesa, što ukazuje na to da su ovi modeli pogodna osnova za dizajn kolona sa fiksnim slojem.

- Termodinamički parametri adsorpcije za sintetisane membrane ukazali su na spontane i endotermne procese. Kinetika adsorpcije najbolje je opisana modelom pseudo-drugog reda (PDR), dok rezultati Veber-Morisovog modela ukazuju da unutarčestična difuzija kontroliše ukupnu brzinu adsorpcije.
- Upoređivanjem efikasnosti adsorpcionih procesa i maksimalnih kapaciteta adsorpcije korišćenjem adsorbenata na bazi celuloze sa rezultatima iz literature, dokazano je da dobijene membrane pokazuju poboljšanu adsorpcionu sposobnost.
- Pored mogućnosti višestruke upotrebe membrana u adsorpciono-desorpcionim ciklusima, uspešno je primenjen tretman otpadne vode iz tih ciklusa metodom precipitacije Pb^{2+} jona i oksianjona As(V) i Cr(VI). Voda tretirana na ovaj način postigla je fizičko-hemijska svojstva u skladu sa važećim nacionalnim propisima.
- Rezultati TCLP testa potvrdili su ekološku sigurnost tretiranih taloga. Ovim je razvijen proces uklanjanja toksičnih zagađivača bez stvaranja dodatnog zagađenja.
- Membrane su pokazale veliki potencijal za primenu kao biorazgradivi materijali.
- Stabilizacija olova putem sinteze olovo-ftalatnog punila pokazala se kao efikasnija metoda za inkorporaciju ovog zagađivača u nepropusnu polimernu matricu sintetisanu od otpadnog PET-a.
- Akrilna modifikacija kraft lignina omogućava reaktivnost umrežavanja i poboljšanu otpornost na plamen odgovarajućih kompozita zasnovanih na NPSM. Studija uticaja punila, osim jednoosnog zatezanja, otpornosti na plamen i mikrotvrdoće, ukazuje na njihov potencijal.
- Efluentna voda koja sadrži boje MB, CV, AY36 i CR uspešno je tretirana metodom višeciklusne fotodegradacije uz korišćenje katalizatora ZnO, pružajući kvalitet vode koji može biti ispražnjen u vodotokove. XRD analiza katalizatora je potvrdila njegovu kristaličnu stabilnost.
- Uspešno je primenjen dobijeni amino-nosač (A-RKV) za imobilizaciju enzima lakaze u tretmanu enzimatske dekolorizacije efluentne vode koja sadrži boje AB92 i AG25.

Na osnovu prikazanih rezultata u ovoj disertaciji može se zaključiti da implementacija principa održivosti u razvijene tehnologije otvara odlične mogućnosti za praktičnu primenu cirkularne ekonomije. Stoga, perspektiva primene ovih vlakana u stvarnim sistemima za prečišćavanje otpadnih voda deluje vrlo obećavajuće.

6. LITERATURA

- [1] R.P. Schwarzenbach, T. Egli, T.B. Hofstetter, U. Von Gunten, B. Wehrli, *Annu Rev Environ Resour* 35 (2010) 109–136.
- [2] J. Ahmed, A. Thakur, A. Goyal, in: *Biological Treatment of Industrial Wastewater*, 2022, pp. 1–14.
- [3] J.M. Bošnjaković, M.D. Bugarčić, N. Čutović, A.A. Jovanović, S. Manasijević, A.D. Marinković, Z.S. Veličković, *Metallurgical and Materials Engineering* 28 (2022) 391–401.
- [4] A. Mnasri, H. Dhaouadi, R. Khiari, S. Halila, E. Mauret, *Carbohydr Polym* 292 (2022) 119606.
- [5] S.N. Jain, P.R. Gogate, *J Environ Manage* 210 (2018) 226–238.
- [6] V. Dodevski, B. Kaluđerović, S. Krstić, Đ. Čokeša, D. Brković, *Journal of Engineering & Processing Management* 8 (2017).
- [7] S. Naghash-Hamed, N. Arsalani, S.B. Mousavi, *J Photochem Photobiol A Chem* 443 (2023) 114822.
- [8] B.S. Goud, H.L. Cha, G. Koyyada, J.H. Kim, *Curr Microbiol* 77 (2020) 3240–3255.
- [9] W. Au, S. Pathak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research/Genetic Toxicology* 58 (1978) 269–276.
- [10] R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, *J Taiwan Inst Chem Eng* 42 (2011) 138–157.
- [11] A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, *Int Biodeterior Biodegradation* 59 (2007) 73–84.
- [12] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, *Bioresour Technol* 58 (1996) 217–227.
- [13] J. Sun, X.Z. Liu, L. Peng, *Adv Mat Res* 675 (2013) 289–295.
- [14] W.-D. Xiao, L.-P. Xiao, W.-Z. Xiao, K. Liu, Y. Zhang, H.-Y. Zhang, R.-C. Sun, *Int J Biol Macromol* 218 (2022) 285–294.
- [15] R. Sinha, R. Kumar, P. Sharma, N. Kant, J. Shang, T.M. Aminabhavi, *J Environ Manage* 317 (2022) 115356.
- [16] M.A. Abduarahman, M.M. Vuksanović, M. Milošević, A. Egelja, A. Savić, Z. Veličković, A. Marinković, *J Polym Environ* 32 (2024) 3776–3794.
- [17] M. Karanac, M. Đolić, Đ. Veljović, V. Rajaković-Ognjanović, Z. Veličković, V. Pavićević, A. Marinković, *Waste Management* 78 (2018) 366–378.
- [18] V. Nikolić, N. Tomić, M. Bugarčić, M. Sokić, A. Marinković, Z. Veličković, Ž. Kamberović, *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021) 27174–27192.
- [19] K. Taleb, J. Markovski, Z. Veličković, J. Rusmirović, M. Rančić, V. Pavlović, A. Marinković, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 4675–4693.
- [20] J. Perendija, Z.S. Veličković, I. Cvijetić, J.D. Rusmirović, V. Ugrinović, A.D. Marinković, A. Onjia, *Cellulose* 27 (2020) 8215–8235.
- [21] S. Naghash-Hamed, N. Arsalani, S.B. Mousavi, *Sci Rep* 13 (2023) 3329.
- [22] F. Yousefi, S.B. Mousavi, S.Z. Heris, S. Naghash-Hamed, *Sci Rep* 13 (2023) 7116.
- [23] M. Ashrafivala, S.B. Mousavi, S. Zeinali Heris, M. Heidari, M. Mohammadpourfard, H. Aslani, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 33530–33540.

- [24] X. Huang, P. Hadi, R. Joshi, A.G. Alhamzani, B.S. Hsiao, *ACS Omega* 8 (2023) 8634–8649.
- [25] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 267–278.
- [26] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C. Wang, *Environ Chem Lett* 17 (2019) 629–654.
- [27] S. Sathish, B.S.N. Prasad, J.A. Kumar, D. Prabu, S. Sivamani, *Polymer Bulletin* 79 (2022) 8695–8715.
- [28] J.A. Kumar, T. Krithiga, G. Narendrakumar, P. Prakash, K. Balasankar, S. Sathish, D. Prabu, D.P. Pushkala, N. Marraiki, A.G. Ramu, D. Choi, *Environ Res* 204 (2022) 112070.
- [29] J. Aravind Kumar, T. Krithiga, K. Vijai Anand, S. Sathish, S. Karthick Raja Namasivayam, A.A. Renita, A. Hosseini-Bandegharai, T.R. Praveenkumar, M. Rajasimman, N.S. Bhat, S. Dutta, *J Mol Liq* 334 (2021) 116080.
- [30] D. Jaspal, A. Malviya, *Chemosphere* 246 (2020) 125788.
- [31] N. Fukuda, M. Hatakeyama, T. Kitaoka, *Nanomaterials* 11 (2021) 917.
- [32] Y. Ge, F. Dababneh, L. Li, *Procedia Manuf* 10 (2017) 112–122.
- [33] Q. Wang, D. Tian, J. Hu, F. Shen, G. Yang, Y. Zhang, S. Deng, J. Zhang, Y. Zeng, Y. Hu, *RSC Adv* 8 (2018) 12714–12723.
- [34] Km. Rachna, A. Agarwal, N.B. Singh, *Mater Today Proc* 12 (2019) 573–580.
- [35] X. Xu, B.-Y. Gao, Q.-Y. Yue, Q.-Q. Zhong, *J Hazard Mater* 182 (2010) 1–9.
- [36] M. Doltabadi, H. Alidadi, M. Davoudi, *Environ Prog Sustain Energy* 35 (2016) 1078–1090.
- [37] A.N.M.A. Haque, R. Remadevi, X. Wang, M. Naebe, *Cellulose* 27 (2020) 9437–9456.
- [38] F. Abdelghaffar, *Environ Technol Innov* 24 (2021) 101852.
- [39] L. Soldatkina, M. Zavrichko, *Colloids and Interfaces* 3 (2018) 4.
- [40] S. Wong, N.A. Ghafar, N. Ngadi, F.A. Razmi, I.M. Inuwa, R. Mat, N.A.S. Amin, *Sci Rep* 10 (2020) 2928.
- [41] Q. Li, Q. Huang, X.Y. Pan, H. Yu, Z.T. Zhao, *BMC Chem* 16 (2022) 41.
- [42] K.F.H. YEO, C. Li, Y. Dong, Y. Yang, K. Wu, H. Zhang, Z. Chen, Y. Gao, W. Wang, *Sep Purif Technol* 287 (2022) 120494.
- [43] A. Aichour, H. Zaghouane-Boudiaf, *Int J Biol Macromol* 154 (2020) 1227–1236.
- [44] Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi, A. Khalil, F. Zerrouq, *Surfaces and Interfaces* 11 (2018) 74–81.
- [45] S.S. Behera, R.C. Ray, *Int J Biol Macromol* 86 (2016) 656–669.
- [46] M. Vukcevic, M. Maletic, B. Pejic, N. Karic, K. Trivunac, A. Peric-Grujic, *Journal of the Serbian Chemical Society* 88 (2023) 669–683.
- [47] B. Pejić, M. Vukčević, M. Kostić, in: 2020, pp. 111–146.
- [48] G. Viscusi, F. Napolitano, G. Gorrasi, *EuroMediterr J Environ Integr* 9 (2024) 591–604.
- [49] F.H.H. Abdellatif, M.M. Abdellatif, *Cellulose* 27 (2020) 441–453.
- [50] W. Yu, C. Wang, Y. Yi, H. Wang, L. Zeng, M. Li, Y. Yang, Z. Tan, *ACS Omega* 5 (2020) 5580–5588.
- [51] L. Yao, X. Zou, S. Zhou, H. Zhu, G. Chen, S. Wang, X. Liu, Y. Jiang, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 910.

- [52] P.J. Wakelyn, *Cotton Fiber Chemistry and Technology*, CRC Press, 2006.
- [53] T. Kondo, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility* (1998) 131–172.
- [54] T. Heinze, in: *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, 2015, pp. 1–52.
- [55] T. Saito, A. Isogai, *Biomacromolecules* 5 (2004) 1983–1989.
- [56] T. Saito, I. Shibata, A. Isogai, N. Suguri, N. Sumikawa, *Carbohydr Polym* 61 (2005) 414–419.
- [57] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale* 3 (2011) 71–85.
- [58] A.P. Abbott, T.J. Bell, S. Handa, B. Stoddart, *Green Chemistry* 8 (2006) 784.
- [59] M.K. AlOmar, M.A. Alsaadi, M. Hayyan, S. Akib, R.K. Ibrahim, M.A. Hashim, *J Mol Liq* 222 (2016) 883–894.
- [60] R. Chandra, *Prog Polym Sci* 23 (1998) 1273–1335.
- [61] P.S. Chauhan, B. Goradia, A. Saxena, *3 Biotech* 7 (2017) 323.
- [62] Md. Hanif, I. Lee, J. Akter, Md. Islam, A. Zahid, K. Sapkota, J. Hahn, *Catalysts* 9 (2019) 608.
- [63] J. Jiang, Y. Shi, N.L. Ma, H. Ye, M. Verma, H.S. Ng, S. Ge, *Environmental Pollution* 340 (2024) 122830.
- [64] A. Selvi, A. Rajasekar, J. Theerthagiri, A. Ananthaselvam, K. Sathishkumar, J. Madhavan, P.K.S.M. Rahman, *Front Environ Sci* 7 (2019).
- [65] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, *Interdiscip Toxicol* 7 (2014) 60–72.
- [66] M. Bugarčić, Z. Lopičić, T. Šoštarić, A. Marinković, J.D. Rusmirovic, D. Milošević, M. Milivojević, *J Environ Chem Eng* 9 (2021) 106020.
- [67] A.I. Osman, E.M.A. El-Monaem, A.M. Elgarahy, C.O. Aniagor, M. Hosny, M. Farghali, E. Rashad, M.I. Ejimofor, E.A. López-Maldonado, I. Ihara, P.-S. Yap, D.W. Rooney, A.S. Eltaweil, *Environ Chem Lett* 21 (2023) 2337–2398.
- [68] M., E.S., M.G. Sathya, *Int J Chemtech Res* 7 (2015) 3014–3019.
- [69] K. Aziz, M. El Achaby, R. Mamouni, N. Saffaj, F. Aziz, *Chemosphere* 311 (2023) 136932.
- [70] M. Bellaj, K. Aziz, M. El Achaby, M. El Haddad, L. Gebrati, T.A. Kurniawan, Z. Chen, P.-S. Yap, F. Aziz, *Chem Eng Sci* 285 (2024) 119615.
- [71] S.M. Abegunde, K.S. Idowu, O.M. Adejuwon, T. Adeyemi-Adejolu, *Resources, Environment and Sustainability* 1 (2020) 100001.
- [72] V.S. Tran, H.H. Ngo, W. Guo, J. Zhang, S. Liang, C. Ton-That, X. Zhang, *Bioresour Technol* 182 (2015) 353–363.
- [73] A. Adewuyi, *Water (Basel)* 12 (2020) 1551.
- [74] C.U. Jensen, J.K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, S.B. Iversen, *Biomass Convers Biorefin* 7 (2017) 495–509.
- [75] F. de S. Dias, L.A. Meira, C.N. Carneiro, L.F.M. dos Santos, L.B. Guimarães, N.M.M. Coelho, L.M. Coelho, V.N. Alves, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 158 (2023) 116891.
- [76] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015) 1055–1064.

- [77] W. Han, L. Luo, S. Zhang, *International Journal of Environmental Science and Technology* 9 (2012) 543–548.
- [78] J.A. Okolie, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, *Waste Biomass Valorization* 12 (2021) 2145–2169.
- [79] M. Mujtaba, L. Fernandes Fraceto, M. Fazeli, S. Mukherjee, S.M. Savassa, G. Araujo de Medeiros, A. do Espírito Santo Pereira, S.D. Mancini, J. Lipponen, F. Vilaplana, *J Clean Prod* 402 (2023) 136815.
- [80] Y. Ge, Z. Li, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 7181–7192.
- [81] A. Sczostak, *Macromol Symp* 280 (2009) 45–53.
- [82] A. Sczostak, *Macromol Symp* 294 (2010) 151–151.
- [83] Q. Tu, W. Gao, J. Zhou, J. Wu, J. Zeng, B. Wang, J. Xu, *Molecules* 29 (2024) 1664.
- [84] J.P.S. Morais, M. de F. Rosa, M. de sá M. de Souza Filho, L.D. Nascimento, D.M. do Nascimento, A.R. Cassales, *Carbohydr Polym* 91 (2013) 229–235.
- [85] S. Panthapulakkal, M. Sain, *J Compos Mater* 41 (2007) 1871–1883.
- [86] P. Ranalli, G. Venturi, *Euphytica* 140 (2004) 1–6.
- [87] J.P. Manaia, A.T. Manaia, L. Rodrigues, *Fibers* 7 (2019) 106.
- [88] Sandra Marquardt, *Growing Hemp for the Future*, 2023.
- [89] K. Gobindlal, Z. Zujovic, P. Yadav, J. Sperry, C.C. Weber, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 20877–20886.
- [90] K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, *Water Res* 43 (2009) 2569–2594.
- [91] M.D. Bugarčić, *Composites of Mica Minerals and Metal Oxides for Removal of Metal Ions from Water*, 2024.
- [92] J. Levanič, V.P. Šenk, P. Nadrah, I. Poljanšek, P. Oven, A. Haapala, *ACS Sustain Chem Eng* 8 (2020) 17752–17762.
- [93] G. Pierre, C. Punta, C. Delattre, L. Melone, P. Dubessay, A. Fiorati, N. Pastori, Y.M. Galante, P. Michaud, *Carbohydr Polym* 165 (2017) 71–85.
- [94] M. Gubitosi, H. Duarte, L. Gentile, U. Olsson, B. Medronho, *Biomacromolecules* 17 (2016) 2873–2881.
- [95] T. Aziz, A. Farid, F. Haq, M. Kiran, A. Ullah, K. Zhang, C. Li, S. Ghazanfar, H. Sun, R. Ullah, A. Ali, M. Muzammal, M. Shah, N. Akhtar, S. Selim, N. Hagagy, M. Samy, S.K. Al Jaouni, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 3206.
- [96] Y. Elhamarnah, H. Qiblawey, M. Nasser, *J Mol Liq* 398 (2024) 124250.
- [97] M. Jablonský, A. Škulcová, J. Šima, *Molecules* 24 (2019) 3978.
- [98] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, *Materials Research* 12 (2009) 1–39.
- [99] Prof. dr. Jelena Macan, *Kompozitni Materijali*, Zagreb, 2020.
- [100] G. Crini, *Prog Polym Sci* 30 (2005) 38–70.
- [101] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, *Environ Chem Lett* 17 (2019) 195–213.
- [102] G. Zheng, H. Ye, Y. Zhang, H. Li, L. Lin, X. Ding, *J Hazard Toxic Radioact Waste* 19 (2015).
- [103] S. Vafakhah, M.E. Bahrololoom, M. Saeedikhani, *J Water Resour Prot* 08 (2016) 1238–1250.

- [104] B.H. Hameed, *J Hazard Mater* 162 (2009) 939–944.
- [105] A. Bashir, L.A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M.A. Bhat, G.N. Dar, A.H. Pandith, *Environ Chem Lett* 17 (2019) 729–754.
- [106] M.W. Ashraf, N. Abulibdeh, A. Salam, *International Journal of Chemical Engineering* 2019 (2019) 1–8.
- [107] R. Zhang, J. Lu, M. Dopson, T. Leiviskä, *Chemosphere* 286 (2022) 131817.
- [108] W.J. Weber, J.C. Morris, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31–59.
- [109] M.M. Karanac, *Elektrofilterskog Pepela Modifikovanog Kalcijum-Hidroksidom i Oksidima Železa Za Uklanjanje Jona Teških Metala Iz Vode Metala Iz Vode*, 2018.
- [110] C.O. Aniagor, A. Hashem, N.M. Badawy, A.A. Aly, *Hybrid Advances* 3 (2023) 100047.
- [111] A.L. Popovic, J.D. Rusmirovic, Z. Velickovic, Z. Radovanovic, M. Ristic, V.P. Pavlovic, A.D. Marinkovic, *Int J Biol Macromol* 156 (2020) 1160–1173.
- [112] S. Kuo, E.G. Lotse, *Soil Sci* 116 (1973) 400–406.
- [113] S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, *Adv Colloid Interface Sci* 162 (2011) 39–58.
- [114] K.H. Chu, *J Hazard Mater* 177 (2010) 1006–1012.
- [115] H. Beheshti, M. Irani, L. Hosseini, A. Rahimi, M. Aliabadi, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 557–564.
- [116] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu, *Bioresour Technol* 113 (2012) 114–120.
- [117] R.M. Clark, *Environ Sci Technol* 21 (1987) 573–580.
- [118] H.C. Thomas, *J Am Chem Soc* 66 (1944) 1664–1666.
- [119] M. Ghasemi, A.R. Keshtkar, R. Dabbagh, S. Jaber Safdari, *J Hazard Mater* 189 (2011) 141–149.
- [120] A.L. Popović, *Sinteza, Karakterizacija i Primena Modifikovanih Mikrosfera Na Bazi Lignina Za Uklanjanje Jona Teških Metala, Oksianjona i Diklofenaka Iz Vode*, 2020.
- [121] J.D. Rusmirović, N. Obradović, J. Perendija, A. Umićević, A. Kapidžić, B. Vlahović, V. Pavlović, A.D. Marinković, V.B. Pavlović, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 12379–12398.
- [122] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10.
- [123] W. Wang, Q. Bai, T. Liang, H. Bai, X. Liu, *Polymers (Basel)* 9 (2017) 455.
- [124] I. Langmuir, *J Am Chem Soc* 40 (1918) 1361–1403.
- [125] Y. M. Vargas-Rodríguez, A. Obaya, J. E. García-Petronilo, G. I. Vargas-Rodríguez, A. Gómez-Cortés, G. Tavizón, J. A. Chávez-Carvayar, *American Journal of Nanomaterials* 9 (2021) 1–11.
- [126] Z. Veličković, B. Vujičić, V. Stojanović, P. Stojisavljević, Z. Bajić, V. Đokić, N. Ivanković, P. Otrisal, *Vojnotehnicki Glasnik* 69 (2021) 871–904.
- [127] J. Perendija, Z.S. Veličković, I. Cvijetić, S. Lević, A.D. Marinković, M. Milošević, A. Onjia, *Process Safety and Environmental Protection* 147 (2021) 609–625.
- [128] M.S. Thabet, A.M. Ismaiel, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* 06 (2016) 70–90.

- [129] L. Sellaoui, G.L. Dotto, A. Ben Lamine, A. Erto, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 19902–19908.
- [130] L. Sellaoui, F. Edi Soetaredjo, S. Ismadji, É. Cláudio Lima, G.L. Dotto, A. Ben Lamine, A. Erto, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 25927–25937.
- [131] K. Taleb, J. Rusmirovic, M. Rancic, J. Nikolic, S. Drmanic, Z. Velickovic, A. Marinkovic, *Journal of the Serbian Chemical Society* 81 (2016) 1199–1213.
- [132] A. Naseer, A. Jamshaid, A. Hamid, N. Muhammad, M. Ghauri, J. Iqbal, S. Rafiq, S. Khuram, N.S. Shah, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie* 233 (2019) 315–345.
- [133] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, *Appl Clay Sci* 20 (2002) 295–300.
- [134] H. Vant Hoff, Kessinger Publishing (1884).
- [135] D.Q.W.X.H.Z.H.D.Q. Y. N. Zhu, *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (2009) 369376.
- [136] S. Milonjic, *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (2007) 1363–1367.
- [137] B. Rabeie, N.M. Mahmoodi, *Journal of Water Process Engineering* 54 (2023) 103976.
- [138] M.D. Bugarčić, *Composites of mica minerals and metal oxides for removal of metal ions from water*, 2024.
- [139] University of Sydney, *Characterization Methods and Instruments* (2024).
- [140] K.E. Ramohlola, E.I. Iwuoha, M.J. Hato, K.D. Modibane, *J Anal Methods Chem* 2020 (2020) 1–29.
- [141] M.Ž. Čebela, *Sinteza i karakterizacija nanočestičnog bizmut-ferita (BiFeO₃)*, 2017.
- [142] J.R. Harbridge, G.A. Rinard, R.W. Quine, S.S. Eaton, G.R. Eaton, *Journal of Magnetic Resonance* 156 (2002) 41–51.
- [143] T.V.Đ.Č.M.L. Antonije Onjia, *Hem Ind* (2002) 76–79.
- [144] J. Praskalo, M. Kostic, A. Potthast, G. Popov, B. Pejic, P. Skundric, *Carbohydr Polym* 77 (2009) 791–798.
- [145] A.E.J. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas* 113 (1994) 165–166.
- [146] J.Z. Milanovic, P. Milanovic, R. Kragic, M. Kostic, *PLoS One* 13 (2018) e0193744.
- [147] J.A. Sirviö, M. Lakovaara, *Biomacromolecules* 22 (2021) 3366–3376.
- [148] J. Šebestík, S.M. Marques, P.L. Falé, S. Santos, D.M. Arduíno, S.M. Cardoso, C.R. Oliveira, M.L.M. Serralheiro, M.A. Santos, *J Enzyme Inhib Med Chem* 26 (2011) 485–497.
- [149] A. Aljawish, E. Heuson, M. Bigan, R. Froidevaux, *Biocatal Agric Biotechnol* 20 (2019) 101221.
- [150] R. Salih, K. Banjanac, A. Vukoičić, J. Gržetić, A. Popović, M. Veljković, D. Bezbradica, A. Marinković, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 109077.
- [151] F. Gao, X. Tang, H. Yi, C. Chu, N. Li, J. Li, S. Zhao, *Chemical Engineering Journal* 322 (2017) 525–537.
- [152] W. Jia, Z. Si, Y. Feng, X. Zhang, X. Zhao, Y. Sun, X. Tang, X. Zeng, L. Lin, *ACS Sustain Chem Eng* 8 (2020) 7901–7908.
- [153] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, *Cu/Al₂O₃ Catalysts for Soot Oxidation: Copper Loading Effect*, Alicante, Spain, n.d.

- [154] R.J. Nussbaumer, M. Halter, T. Tervoort, W.R. Caseri, P. Smith, *J Mater Sci* 40 (2005) 575–582.
- [155] J.D. Rusmirović, *Dinamičko-Mehanička i Termička Svojstva Kompozita Baziranih Na Nezasićenim Poliestarskim Smolama i Modifikovanim Nanočesticama Silicijum-Dioksida i Celuloze*, 2016.
- [156] J.D. Rusmirović, T. Radoman, E.S. Džunuzović, J. V. Džunuzović, J. Markovski, P. Spasojević, A.D. Marinković, *Polym Compos* 38 (2017) 538–554.
- [157] N.D. Koromilas, C. Anastasopoulos, E.K. Oikonomou, J.K. Kallitsis, *Polymers (Basel)* 11 (2019) 59.
- [158] C. Pui Vun, A.W. Mohammad, T. Yeit Haan, E. Mahmoudi, *J Teknol* 79 (2017).
- [159] A.L. Popovic, J.D. Rusmirovic, Z. Velickovic, T. Kovacevic, A. Jovanovic, I. Cvijetic, A.D. Marinkovic, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 93 (2021) 302–314.
- [160] R.L.H. E. J. Parks, *Tappi J* (1972) 1510–1514.
- [161] E.C. Yackel, W.O. Kenyon, *J Am Chem Soc* 64 (1942) 121–127.
- [162] Deniz Korkmaz, *Precipitation Titration: Determination of Chloride by the Mohr Method*, n.d.
- [163] P. Sáez-Plaza, M.J. Navas, S. Wybraniec, T. Michałowski, A.G. Asuero, *Crit Rev Anal Chem* 43 (2013) 224–272.
- [164] A. Topalović, *Praktikum iz agrohemije, Metode Hemijske Analize i Obrada Podataka*, 2022.
- [165] B. Sajjadi, A.A.A. Raman, H. Arandiyani, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 63 (2016) 62–92.
- [166] A.A. Algellai, N. Tomić, M.M. Vuksanović, M. Dojčinović, T. Volkov-Husović, V. Radojević, R.J. Heinemann, *Compos B Eng* 140 (2018) 164–173.
- [167] C. Gold, *UL-94-Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, n.d.
- [168] T. Kovačević, J. Rusmirović, N. Tomić, M. Marinović-Cincović, Ž. Kamberović, M. Tomić, A. Marinković, *Compos B Eng* 127 (2017) 1–14.
- [169] C. Fairhurst, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* 1 (1964) 535–546.
- [170] B. Heibati, S. Rodriguez-Couto, M.A. Al-Ghouti, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, *J Mol Liq* 208 (2015) 99–105.
- [171] N. Knežević, J. Milanović, Z. Veličković, M. Milošević, M.M. Vuksanović, A. Onjia, A. Marinković, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 126 (2023) 520–536.
- [172] J.L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. García, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 967–974.
- [173] G.S. Bohart, E.Q. Adams, *J Am Chem Soc* 42 (1920) 523–544.
- [174] T.A. Halgren, *J Comput Chem* 20 (1999) 720–729.
- [175] O. Trott, A.J. Olson, *J Comput Chem* 31 (2010) 455–461.
- [176] J.J.P. Stewart, *J Mol Model* 19 (2013) 1–32.
- [177] J.J.P. Stewart, *Int J Quantum Chem* 58 (1996) 133–146.

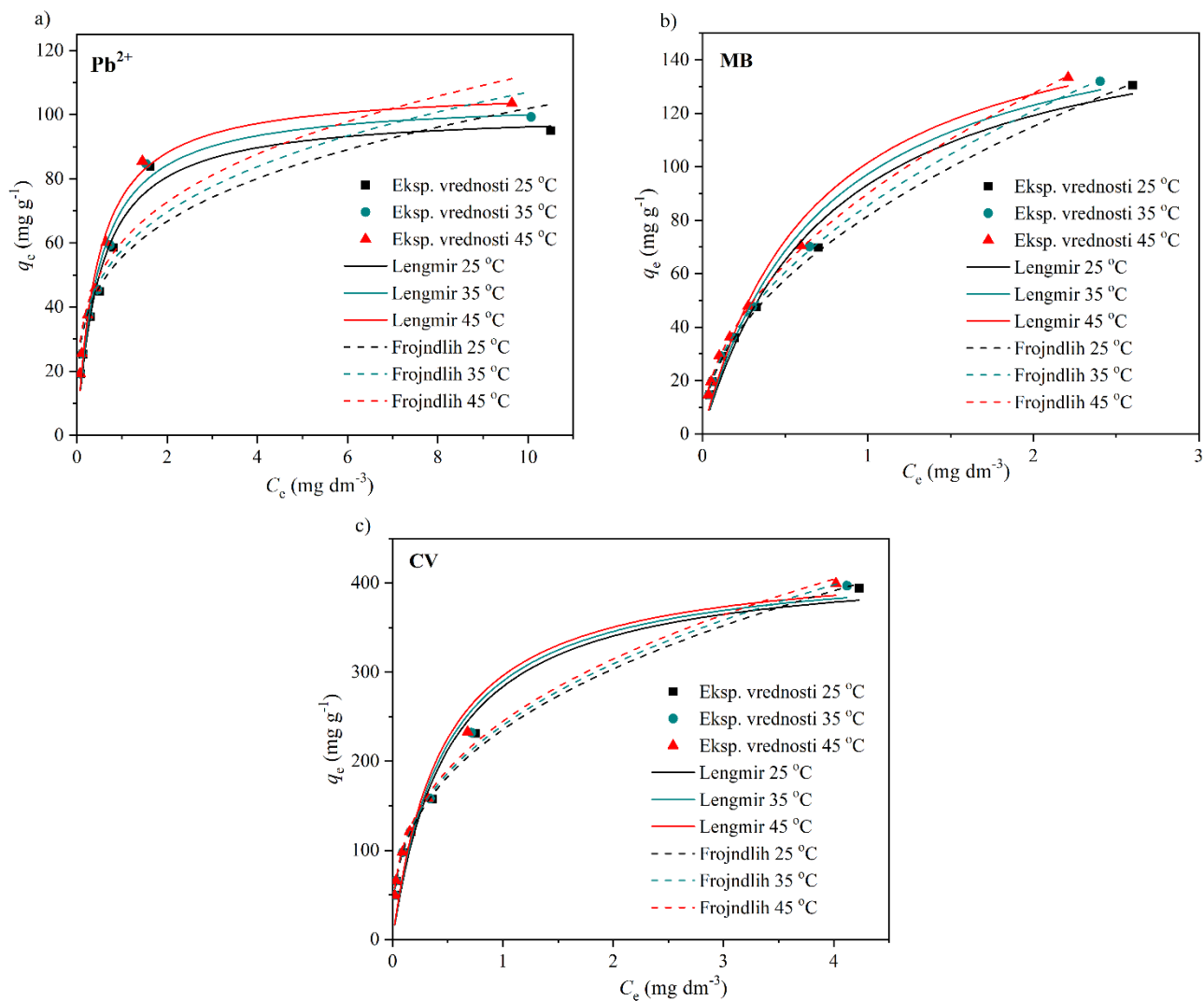
- [178] C.R.A. Daniel, N.M. Rodrigues, N.B. da Costa, R.O. Freire, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 23398–23406.
- [179] A. Pedretti, A. Mazzolari, S. Gervasoni, L. Fumagalli, G. Vistoli, *Bioinformatics* 37 (2021) 1174–1175.
- [180] Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Država, *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (1992) 1–35.
- [181] M. Mahedi, B. Cetin, A.Y. Dayioglu, *Waste Management* 95 (2019) 334–355.
- [182] H.B. Sharma, K.R. Vanapalli, V.K. Barnwal, B. Dubey, J. Bhattacharya, *Science of The Total Environment* 780 (2021) 146645.
- [183] Y. Bu, Z. Chen, W. Li, B. Hou, *ACS Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 12361–12368.
- [184] V. Etacheri, R. Roshan, V. Kumar, *ACS Appl Mater Interfaces* 4 (2012) 2717–2725.
- [185] Y. Li, M. Wu, D. Yang, H. Zeng, T. Zhang, J. Shen, B. Zhang, Q. Li, *Catalysts* 9 (2019) 712.
- [186] J.M. Dostanić, *Proučavanje Fotodegradacije Arilazo Piridonskih Boja*, 2012.
- [187] S. Naghash-Hamed, N. Arsalani, S.B. Mousavi, *ChemistryOpen* 11 (2022).
- [188] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl Catal B* 49 (2004) 1–14.
- [189] S. Naghash-Hamed, N. Arsalani, S.B. Mousavi, *Nano Futures* 6 (2022) 045003.
- [190] N.I. Ratnaningtyas, Hernayanti, N. Ekowati, F. Husen, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 948 (2021) 012078.
- [191] G.M. Misra, K.E. Gibson, *Arkansas Bulletin of Water Research* (2021) 9–16.
- [192] C.H. Park, Y.K. Kang, S.S. Im, *J Appl Polym Sci* 94 (2004) 248–253.
- [193] D. Alexandre Santos Silva, A. Strunge Meyer Pedro Carlos de Barros Fernandes, H. Maria Rodrigues Vasconcelos Pinheiro Supervisor, P. Carlos de Barros Fernandes, *Pretreatment of Hemp Fibers to Enhance Enzymatic Accessibility for Hemp Fibers Biological Engineering Examination Committee*, 2015.
- [194] M. Dimitrijevic, D. Veljovic, M. Posarac-Markovic, R. Jancic-Heinemann, T. Volkov-Husovic, M. Zrilic, *Science of Sintering* 44 (2012) 25–33.
- [195] J. Milanovic, S. Schiehser, A. Potthast, M. Kostic, *Carbohydr Polym* 230 (2020) 115587.
- [196] J. Milanovic, T. Lazic, I. Zivkovic, M. Vuksanovic, M. Milosevic, M. Kostic, *Journal of Natural Fibers* 19 (2022) 3993–4006.
- [197] E.K. Choe, M. Lee, K.S. Park, C. Chung, *Textile Research Journal* 89 (2019) 2305–2315.
- [198] R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, in: *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, Elsevier, 2015, pp. 575–605.
- [199] C. Chung, M. Lee, E. Choe, *Carbohydr Polym* 58 (2004) 417–420.
- [200] G. Viscusi, G. Barra, G. Gorrasi, *Cellulose* 27 (2020) 8653–8665.
- [201] S. Arora, N. Gupta, V. Singh, *Waste Biomass Valorization* 11 (2020) 3345–3354.
- [202] D. Matykiewicz, M. Barczewski, O. Mysiukiewicz, K. Skórczewska, *Journal of Natural Fibers* 18 (2021) 735–751.
- [203] G. Kalisz, B. Gieroba, O. Chrobak, M. Suchora, A.L. Starosta, A. Sroka-Bartnicka, *Molecules* 26 (2021) 1314.

- [204] X. Chen, X. Chen, X.-M. Cai, S. Huang, F. Wang, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 2898–2904.
- [205] P. Li, C. Yang, Z. Jiang, Y. Jin, W. Wu, *Journal of Bioresources and Bioproducts* 8 (2023) 33–44.
- [206] C. Li, C. Huang, Y. Zhao, C. Zheng, H. Su, L. Zhang, W. Luo, H. Zhao, S. Wang, L.-J. Huang, *Processes* 9 (2021) 384.
- [207] M.G. Morán-Aguilar, I. Costa-Trigo, A.M. Ramírez-Pérez, E. de Blas, M. Calderón-Santoyo, M.G. Aguilar-Uscanga, J.M. Domínguez, *Energies (Basel)* 15 (2022) 4101.
- [208] Z. Yang, T.-A. Asoh, H. Uyama, *Polym Degrad Stab* 160 (2019) 126–135.
- [209] P. Li, C. Yang, Z. Jiang, Y. Jin, W. Wu, *Journal of Bioresources and Bioproducts* 8 (2023) 33–44.
- [210] F.N.A. Muliadi, M.I.E. Halmi, S.B.A. Wahid, S.S.A. Gani, K. Mahmud, M.Y.A. Shukor, *Sustainability* 13 (2020) 36.
- [211] Z. Eftekhari, A. Norastehnia, Z. Masoudian, *Acta Agric Slov* 119 (2023).
- [212] U.P. Agarwal, S.A. Ralph, C. Baez, R.S. Reiner, *Cellulose* 28 (2021) 9069–9079.
- [213] J.S. Lupoi, E. Gjersing, M.F. Davis, *Front Bioeng Biotechnol* 3 (2015).
- [214] E. Melro, A. Filipe, D. Sousa, B. Medronho, A. Romano, *New Journal of Chemistry* 45 (2021) 6986–7013.
- [215] K. Zhang, A. Feldner, S. Fischer, *Cellulose* 18 (2011) 995–1003.
- [216] T.-M. Tenhunen, A.E. Lewandowska, H. Orelma, L.-S. Johansson, T. Virtanen, A. Harlin, M. Österberg, S.J. Eichhorn, T. Tammelin, *Cellulose* 25 (2018) 137–150.
- [217] C.F. Araujo, J.A.P. Coutinho, M.M. Nolasco, S.F. Parker, P.J.A. Ribeiro-Claro, S. Rudić, B.I.G. Soares, P.D. Vaz, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 17998–18009.
- [218] H. Zhang, L.M. Zhang, *Journal of the Textile Institute* 101 (2010) 849–857.
- [219] P. Lyu, L. Xia, X. Jiang, X. Liu, W. Xu, C. Hurren, X. Wang, *Ind Crops Prod* 178 (2022) 114620.
- [220] R.W. Truss, B. Wood, R. Rasch, *J Appl Polym Sci* 133 (2016).
- [221] A.C. Gómez-Herrero, C. Sánchez-Sánchez, F. Chérioux, J.I. Martínez, J. Abad, L. Floreano, A. Verдини, A. Cossaro, E. Mazaleytrat, V. Guisset, P. David, S. Lisi, J.A. Martín Gago, J. Coraux, *Chem Sci* 12 (2021) 2257–2267.
- [222] S. Builes, S.I. Sandler, R. Xiong, *Langmuir* 29 (2013) 10416–10422.
- [223] A.N. Ebelegi, N. Ayawei, D. Wankasi, *Open J Phys Chem* 10 (2020) 166–182.
- [224] V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, *Desalination Water Treat* 39 (2012) 149–157.
- [225] Q. Li, Q.-Y. Yue, Y. Su, B.-Y. Gao, H.-J. Sun, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 489–497.
- [226] E. Baldikova, S. Mullerova, J. Prochazkova, M. Rouskova, O. Solcova, I. Safarik, K. Pospiskova, *Biomass Convers Biorefin* 9 (2019) 479–488.
- [227] D.M. Sherman, S.R. Randall, *Geochim Cosmochim Acta* 67 (2003) 4223–4230.
- [228] R. Salih, Z. Veličković, M. Milošević, V.P. Pavlović, I. Cvijetić, I. V. Sofrenić, J.D. Gržetić, A. Marinković, *J Environ Manage* 326 (2023) 116838.

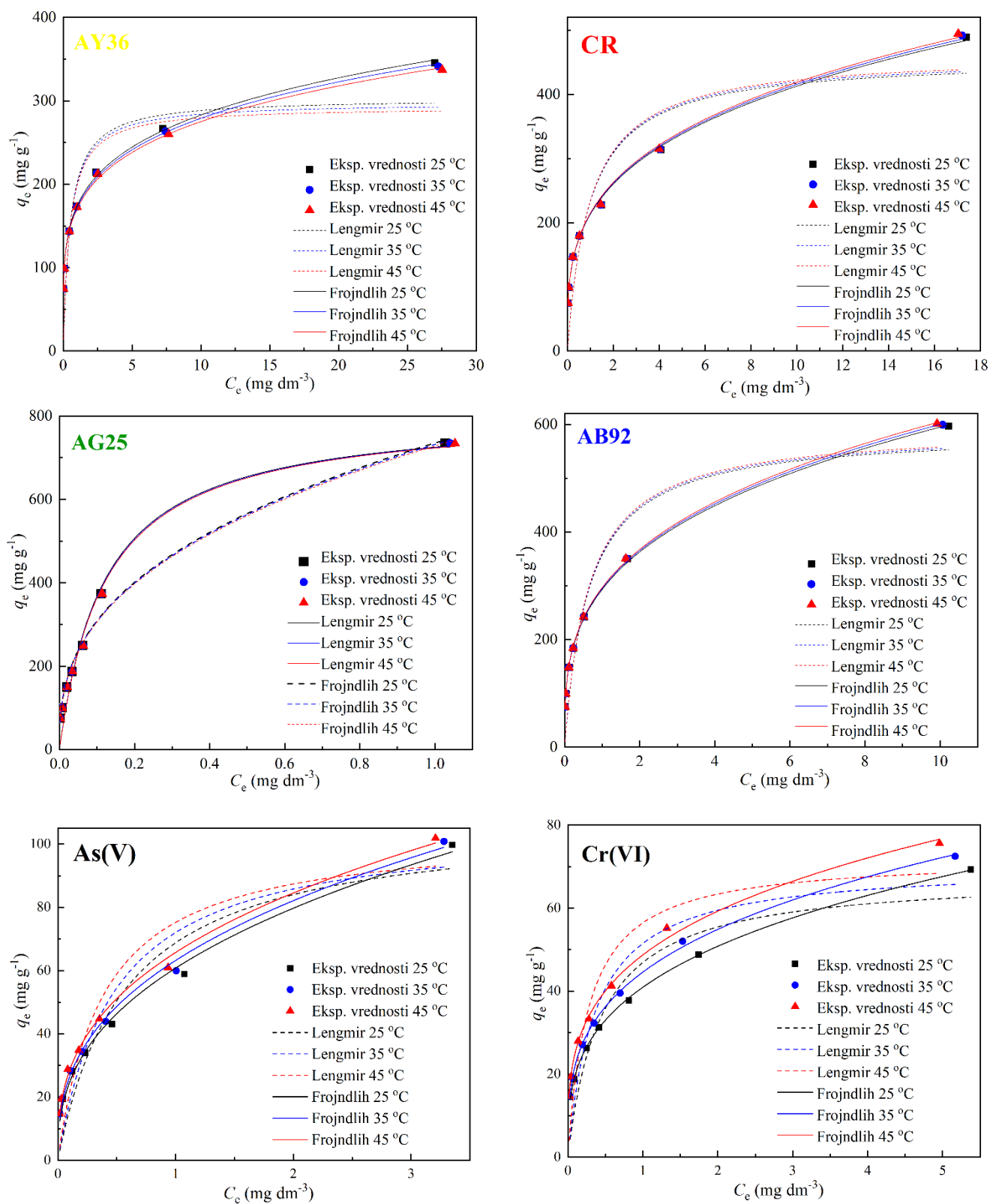
- [229] James J. P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry* (2016).
- [230] G. Wolber, T. Langer, *J Chem Inf Model* 45 (2005) 160–169.
- [231] N. Fiol, M.G. Vásquez, M. Pereira, Q. Tarrés, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, *Cellulose* 26 (2019) 903–916.
- [232] C. Zhou, C. Han, X. Min, T. Yang, *J Mol Liq* 338 (2021) 116619.
- [233] Z. Rahman, L. Thomas, S.P.K. Chetri, S. Bodhankar, V. Kumar, R. Naidu, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 59163–59193.
- [234] B. Mishra, P. Kumar, C. Saraswat, S. Chakraborty, A. Gautam, *Water (Basel)* 13 (2021) 490.
- [235] D. Kavak, *Desalination Water Treat* 51 (2013) 1720–1726.
- [236] A. Wiryawan, R. Retnowati, P. Burhan, S. Syekhfani, *Journal of Enviromental Engineering and Sustainable Technology* 5 (2018) 37.
- [237] A. Akbari, Z. Sabouri, H.A. Hosseini, A. Hashemzadeh, M. Khatami, M. Darroudi, *Inorg Chem Commun* 115 (2020) 107867.
- [238] M.F. Sanakousar, Vidyasagar. C.C, V.M. Jiménez-Pérez, B.K. Jayanna, Mounesh, A.H. Shridhar, K. Prakash, *Journal of Hazardous Materials Advances* 2 (2021) 100004.
- [239] N.M. Mahmoodi, S. Keshavarzi, P. Rezaei, *Desalination Water Treat* 72 (2017) 394–405.
- [240] S. Mozia, *PJCT* 10 (2008) 42–49.
- [241] Gunture, A. Singh, A. Bhati, P. Khare, K.M. Tripathi, S.K. Sonkar, *Sci Rep* 9 (2019) 2522.
- [242] M. Malakootian, M. Khatami, H. Mahdizadeh, A. Nasiri, M. Amiri Gharaghani, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 50 (2020) 124–135.
- [243] C. Yang, Q. Li, L. Tang, K. Xin, A. Bai, Y. Yu, *Appl Surf Sci* 357 (2015) 1928–1938.
- [244] S. Khezrianjoo, H.D. Revanasiddappa, *Journal of Catalysts* 2013 (2013) 1–6.
- [245] S.S. Priyadharshini, J.P. Shubha, J. Shivalingappa, S.F. Adil, M. Kuniyil, M.R. Hatshan, B. Shaik, K. Kavalli, *Crystals (Basel)* 12 (2021) 22.
- [246] K. Rokesh, K. Jeganathan, K. Jothivenkatachalam, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* (2016) 740–746.
- [247] A. Jovanović, M. Stevanović, T. Barudžija, I. Cvijetić, S. Lazarević, A. Tomašević, A. Marinković, *Process Safety and Environmental Protection* 178 (2023) 423–443.
- [248] J. Gaur, K. Vikrant, K.-H. Kim, S. Kumar, M. Pal, R. Badru, S. Masand, J. Momoh, *Materials Today Sustainability* 22 (2023) 100339.
- [249] S. Jayswal, R.S. Moirangthem, in: 2018, p. 020023.
- [250] V.N. Kalpana, B.A.S. Kataru, N. Sravani, T. Vigneshwari, A. Panneerselvam, V. Devi Rajeswari, *OpenNano* 3 (2018) 48–55.
- [251] J. Bebić, K. Banjanac, M. Ćorović, A. Milivojević, M. Simović, A. Marinković, D. Bezbradica, *Chin J Chem Eng* 28 (2020) 1136–1144.
- [252] J. Bebic, K. Banjanac, M. Corovic, A. Milivojevic, M. Simovic, A. Vukoicic, D. Mitrovic, D. Bezbradica, *Hem Ind* 74 (2020) 197–209.
- [253] H. Khanjanzadeh, R. Behrooz, N. Bahramifar, W. Gindl-Altmutter, M. Bacher, M. Edler, T. Griesser, *Int J Biol Macromol* 106 (2018) 1288–1296.
- [254] N. Tošić, D. Vasović, *Safety Engineering* 10 (2020) 89–96.

- [255] R. Brunšek, D. Kopitar, I. Schwarz, P. Marasović, *Polymers (Basel)* 15 (2023) 3532.
- [256] Q. Wen, J.-X. Chen, Y.-L. Tang, J. Wang, Z. Yang, *Chemosphere* 132 (2015) 63–69.
- [257] Manojlović Maja, Čabilovski Ranko, *Praktikum Iz Agrohemiije*, Novi Sad, 2019.
- [258] Q. Chen, Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, Z. Huang, *Journal of Water Process Engineering* 26 (2018) 289–300.
- [259] C. Fernández-Costas, S. Gouveia, M.A. Sanromán, D. Moldes, *Biomass Bioenergy* 63 (2014) 156–166.
- [260] I. V. Pylypchuk, P.A. Lindén, M.E. Lindström, O. Sevastyanova, *ACS Sustain Chem Eng* 8 (2020) 13805–13812.
- [261] R. Mörck, K.P. Kringstad, *Holzforschung* 39 (1985) 109–119.
- [262] Y.-X. An, N. Li, H. Wu, W.-Y. Lou, M.-H. Zong, *ACS Sustain Chem Eng* 3 (2015) 2951–2958.
- [263] M.Yu. Balakshin, E.A. Capanema, *RSC Adv* 5 (2015) 87187–87199.
- [264] J. Rusmirović, V. Lukić, T. Kovačević, M. Bogosavljević, S. Brzić, A. Marinković, T. Stevanović, *Scientific Technical Review* 69 (2019) 16–22.
- [265] N. Knežević, A. Jovanović, J. Bošnjaković, M. Milošević, M. Rančić, A. Marinković, J. Gržetić, H. Gamoudi, *Scientific Technical Review* 72 (2022) 32–37.
- [266] *Službeni glasnik Republike Srbije*, Br. 56/2010, 93/2019, 39/2021 i 65/2024 (2024).
- [267] M. Karanac, M. Đolić, Z. Veličković, A. Kapidžić, V. Ivanovski, M. Mitrić, A. Marinković, *J Environ Manage* 224 (2018) 263–276.
- [268] M. Fazeli, S. Mukherjee, H. Baniasadi, R. Abidnejad, M. Mujtaba, J. Lipponen, J. Seppälä, O.J. Rojas, *Green Chemistry* 26 (2024) 593–630.
- [269] N.N. Solihat, A.F. Hidayat, M.N.A.M. Taib, M.H. Hussin, S.H. Lee, M.A.A. Ghani, S.S.O. Al Edrus, H. Vahabi, W. Fatriasari, *J Polym Environ* 30 (2022) 4517–4537.

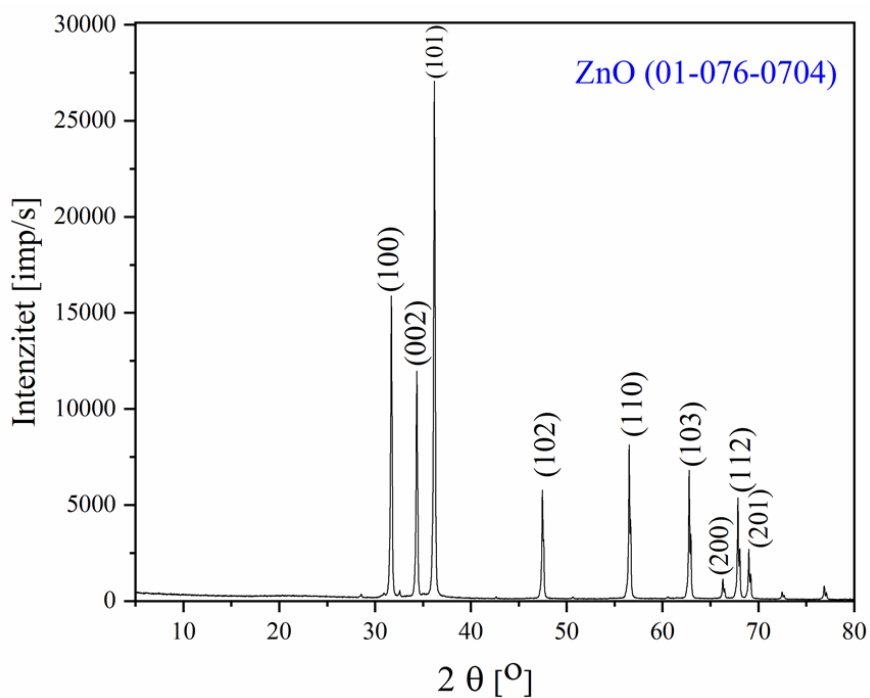
7. PRILOG



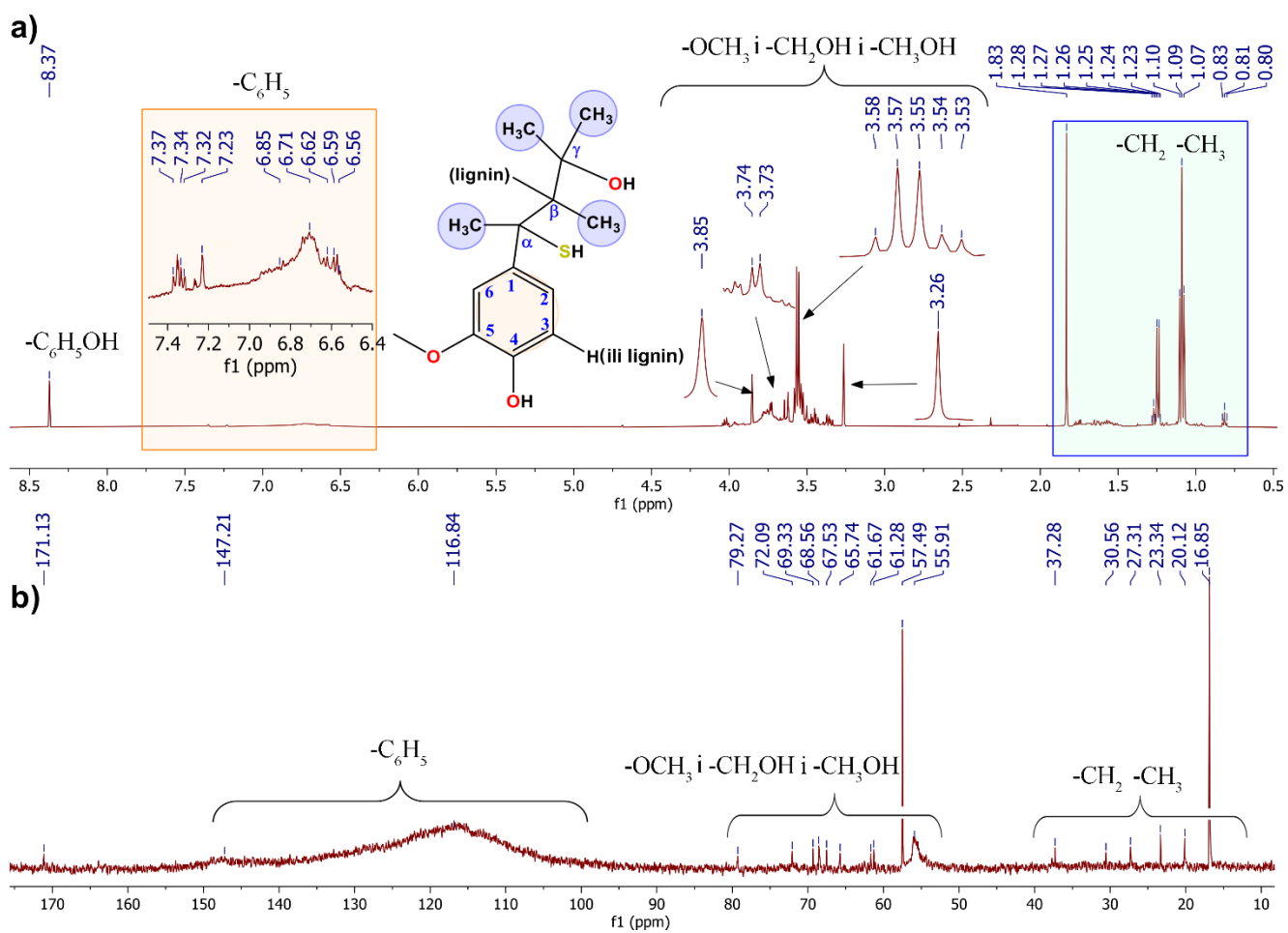
Slika P1. Rezultati Lengmirovog i Frojndlihovog modela za uklanjanje (a) Pb²⁺, (b) MB i (c) CV na TOPM pri različitim temperaturama



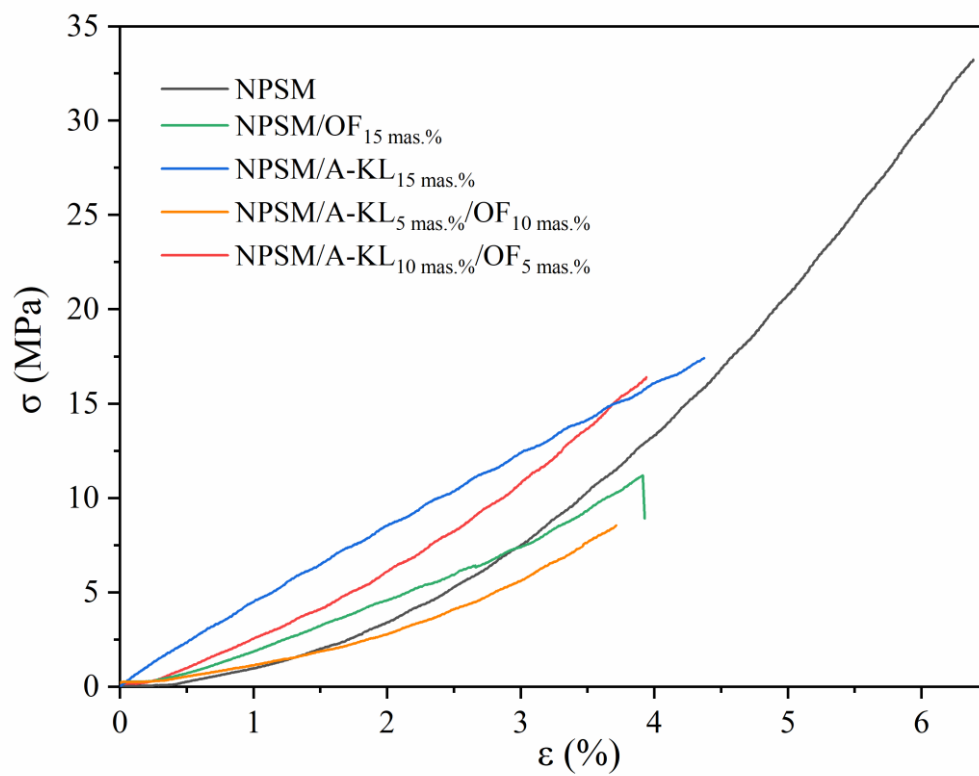
Slika P2. Rezultati Lengmirovog i Frojndlihovog modela za uklanjanje anjonskih zagađivača na HHH-UKM pri različitim temperaturama



Slika P3. XRD difraktogrami ZnO nakon procesa degradacije boja



Slika P4. (a) ^1H NMR i (b) ^{13}C NMR spektri kraft lignina [228]



Slika P5. Dijagram zatezne čvrstoće u odnosu na jedinično izduženje za kompozite na bazi NPSM

8. BIOGRAFIJA AUTORA

Nataša (Đuro) Knežević rođena je 16. decembra 1994. godine u Glini, Republika Hrvatska. Osnovnu školu i Zemunsku gimnaziju završila je u Beogradu. Godine 2013. upisala je osnovne akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologija. U oktobru 2017. godine, upisala je master akademske studije na istom smeru, koje je završila pod mentorstvom prof. dr Dejana Bezbradice. Zainteresovana za prirodu i zaštitu životne sredine, 2018. godine upisala je druge master akademske studije na istom fakultetu, smer Inženjerstvo zaštite životne sredine. Zbog izuzetnog uspeha tokom studija, bila je korisnica stipendije koju dodeljuje Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kao i dobitnica nagrade Tehnološko-metalurškog fakulteta za postignut akademski uspeh „Panta S. Tutundžić“. Doktorske studije upisala je školske 2019/2020. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, smer Inženjerstvo zaštite životne sredine, pod mentorstvom prof. dr Aleksandra Marinkovića. Sa prosečnom ocenom 10,00, uspešno je položila sve ispite predviđene programom doktorskih studija. Učestvovala je sa svojim timom na takmičenju „Najbolja tehnološka inovacija 2021“ koje organizuje Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Od novembra 2022. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ - Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, na istraživačkoj temi „Sinteza i funkcionalizacija nanostrukturnih organskih i neorganskih materijala“. Tokom novembra 2024. godine, bila je na stručnom usavršavanju na Fakultetu za hemiju i hemijsku tehnologiju Univerziteta u Ljubljani, Slovenija.

9. LISTA OBJAVLJENIH RADOVA I SAOPŠTENJA

Kategorija M21:

Knežević N., Milanović J., Veličković Z., Milošević M., Vuksanović M. M., Onjia A., Marinković A.: *A closed cycle of sustainable development: Effective removal and desorption of lead and dyes using an oxidized cellulose membrane*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol 126, 2023, pp. 520-536, Online ISSN: 1876-794X, Print ISSN: 1226-086X, IF (2022): 6.1, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.041>.

Knežević N., Vuksanović M. M., Banjanac K., Pantić K., Veličković Z., Cvijetić I., Marinković A., Milošević M.: *Cationic waste hemp fibers-based membrane: Case study of anionic pollutants removal through environmentally friendly processes*, Journal of Environmental Management, Volume 371, 2024, Online ISSN 0301-4797, IF (2024): 8, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123174>

Kategorija M63:

Bošnjaković J., **Knežević N.**, Milanović J., Jovanović A., Bugarčić M., Marinković A.: *Sorpciona svojstva tempo-oksidovanih pamučnih lintersa prema jonima olova*, Zbornik radova sa konferencije Šesti naučno-stručni skup Politehnika, Beograd, Srbija, 2021, pp. 105–111, ISBN-978-86-7498-087-3.

Knežević N., Jovanović A., Bugarčić M., Vuksanović M., Milošević M., Pešić I., Marinković A.: *Possibility of biodegradation of cotton membrane containing tempo radical and citric acid*, Zbornik radova sa konferencije International Conference on Biochemical Engineering and Biotechnology for Young Scientists, Beograd, Srbija, 2023, pp. 42, ISBN 978-86-7401-389-2.

Kategorija M52:

Knežević N., Jovanović A., Bošnjaković J., Milošević M., Rančić M., Marinković A., Gržetić J., Gamoudi H.: *Fire-resistant composites based on acrylic-functionalized lignin and polyester resin obtained from waste poly(ethylene terephthalate)*, Scientific Technical Review, Vol 72 , No 2, 2022, pp. 32-37, ISSN 1820-0206, <https://doi.org/10.5937/str2202032K>.

Kategorija M34:

Knežević N., Čutović N., Jovanović A., Bugarčić M., Bošnjaković J., Marinković A.: *Sorption properties of oxidized cotton linters according to cation color MB*, Zbornik radova sa konferencije International Conference of Experimental and Numerical Investigations and New Technologies – CNN TECH 2022, Zlatibor, Srbija, pp. 18, 2022, ISBN: 978-86-6060-120-1.

Kategorija M33:

Knežević N., Jovanović A., Salih R., Veličković Z., Popović A., Batinić P., Marinković A., Gržetić J.: *Modified lignin-based microspheres as a green sorbent for the removal of chromium ions*, Zbornik radova sa konferencije 29th International Conference of Ecological Truth and Environmental Research 2022, Sokobanja, Srbija, 2022, pp. 180-185, ISBN 978-86-6305-123-2.

Knežević N., Bošnjaković J., Jovanović A., Bugarčić M., Manasijević S., Marinković A.: *Utilization of construction material and unsaturated resin from waste pet as a stabilizer for desorbed metal ion Pb^{2+}* , Zbornik radova sa konferencije 14th Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, 2022, pp. 247-251, ISBN: 978-99938-54-90-6.

Bošnjaković J., **Knežević N.**, Manasijević S., Jovanović A., Bugarčić M., Marinković A.: *Photocatalytic decomposition of difenoconazole from wastewaters*, Zbornik radova sa konferencije XIV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, pp. 21-22. oktobar 2022, ISBN: 978-99938-54-90-6, 242-246.

Knežević N., Bošnjaković J., Vuksanović M., Milanović J., Janković-Mandić Lj., Egelja A., Marinković A.: *Testing of the adsorption-degradation capacity of crystal violet dye with oxidized cotton linters*, Zbornik radova sa konferencije 5th Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe 2023, Trebinje, Bosna i Hercegovina, pp 388-394, 2023, ISBN: 978-86-87183-32-2.

Knežević N., Bošnjaković J., Vuksanović M., Jovanović-Radovanov K., Manasijević S., Egelja A., Marinković A.: *Adsorption and degradation potential of imidacloprid insecticide through chemically modified cellulose material*, Zbornik radova sa konferencije VIII International Congress - Engineering, Environment and Materials in Process Industry, Bosna i Hercegovina, pp. 303-309, 2023, ISBN: 978-99955-81-45-9.

Knežević N., Jovanović A., Vuksanović M., Savić M., Milošević M., Marinković A.: *Degradation of dye crystal violet released from the textile industry*, Zbornik radova sa konferencije 31th International Conference of Ecological Truth and Environmental Research 2024, Sokobanja, Srbija, 2024, pp. 669-673, ISBN 978-86-6305-152-2.

IZJAVA O AUTORSTVU

Ime i prezime autora **Nataša Knežević**

Broj indeksa **4001/2019**

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Održiva tehnologija proizvodnje lignoceluloznih membrana za uklanjanje anjonskih i katjonskih zagađujućih materija 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, 20.12.2024.

Nataša Knežević

IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA

Ime i prezime autora **Nataša Knežević**

Broj indeksa **4001/2019**

Studijski program **Inženjerstvo zaštite životne sredine**

Naslov rada **Održiva tehnologija proizvodnje lignoceluloznih membrana za uklanjanje anjonskih i katjonskih zagađujućih materija iz vode**

Mentor **dr Aleksandar Marinković i dr Milena Milošević**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la 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, 20.12.2024.

Nataša Knežević

IZJAVA O KORIŠĆENJU

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

Održiva tehnologija proizvodnje lignoceluloznih membrana za uklanjanje anjonskih i katjonskih zagađujućih materija iz vode

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la 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 odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
- ☒ 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, 20.12.2024.

Nataša knežević

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.

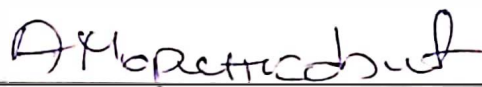
OCENA IZVEŠTAJA O PROVERI ORIGINALNOSTI DOKTORSKE DISERTACIJE

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu i nalaza u izveštaju iz programa iThenticate kojim je izvršena provera originalnosti doktorske disertacije „**Održiva tehnologija proizvodnje lignoceluloznih membrana za uklanjanje anjonskih i katjonskih zagađujućih materija iz vode**“, autora Nataše Đ. Knežević, konstatujemo da utvrđeno podudaranje teksta iznosi 16%. Ovaj stepen podudarnosti polsedica je upotrebe stručnih termina i naziva korišćenih metoda i njihovih skraćenica, ličnih imena, citata i instrumenata koji se nalaze u navedenoj tezi. Deo podudarnosti se odnosi i na prethodno publikovane rezultate istraživanja, koji su proistekli iz disertacije doktoranda, što je u skladu sa članom 9. Pravilnika.

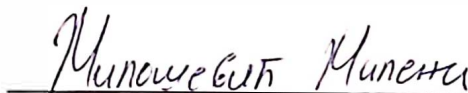
Na osnovu svega iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujemo da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti (pozitivna ocena).

U Beogradu, 30.12.2024. godine

Mentori:



dr Aleksandar Marinković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurškog fakulteta



dr Milena Milošević, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju-Institut od nacionalnog značaja
za Republiku Srbiju