

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Ljiljana T. Suručić

**SPECIJACIJA OKSIANJONA METALA IZ
VODE NA MAGNETIČNOM
AMINO-FUNKCIONALIZOVANOM
POLIMERU**

doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Ljiljana T. Suručić

**SPECIATION OF METAL OXYANIONS
FROM WATER ON MAGNETIC
AMINO-FUNCTIONALIZED POLYMER**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Mentori:

Dr Aleksandar Popović, redovni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr Antonije Onjia, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet
Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Dubravka Relić, docent
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr Dragan Manojlović, redovni profesor
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

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

Dr Goran Janjić, viši naučni saradnik
NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije rađen je u laboratoriji Centra za hemiju, Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, i Laboratoriji za hemijske analize Anahem u Beogradu.

Zahvaljujem se koleginicama Bojani Marković sa IHTM-a i Aleksandri Rakić sa Fakulteta za fizičku hemiju, na podršci i saradnji.

Zahvaljujem se svojim mentorima prof. Aleksandru Popoviću i prof. Antoniju Onjiji na savetima i stručnoj pomoći.

Veliku zahvalnost dugujem svom trećem mentoru Aleksandri Nastasović, naučnom savetniku na IHTM-u, za nesebičnu pomoć i strpljenje sa kojim je pratila izradu ove disertacije kroz sve faze.

Posebnu zahvalnost dugujem svom dragom prijatelju i kolegi iz studentskih dana Goranu Janjiću, naučnom saradniku na IHTM-u, za izuzetan doprinos u izradi dela rada koji se odnosi na molekulsko modelovanje.

Specijacija oksianjona metala iz vode na magnetičnom amino-funkcionalizovanom polimeru

SAŽETAK

U ovom radu je suspenzionom kopolimerizacijom *in situ* u prisustvu nanočestica magnetita obloženih (3-aminopropil)trimetoksisilanom (APTMS) sintetisan magnetični polimerni nanokompozit glicidilmetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) (10MAGSi-SGE-60) i funkcionalizovan dietilentriaminom (deta). Amino-funkcionalizovani uzorak (10MAGSi-SGE-60-deta) je okarakterisan infracrvenom spektroskopijom sa Furijevom transformacijom (ATR-FTIR), živinom porozimetrijom, termogravimetrijskom analizom (TGA), rendgenskom difrakcionom analizom (XRD), skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS), transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i magnetometrijom (SQUID). Uzorak 10MAGSi-SGE-60-deta je ispitivan kao sorbens Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V) i Se(VI) oksianjona iz vodenih rastvora. Ispitan je uticaj pH vrednosti rastvora, vremena kontakta, temperature i početne koncentracije jona na efikasnost i kapacitet sorpcije. Kinetika sorpcije je analizirana primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Jelovičevog i modela unutarčestične difuzije (IPD). Ravnotežni podaci analizirani su Lengmirovim, Frojndlihovim i Temkinovim modelima izoterma. Priroda vezivanja oksianjona za aktivna mesta sorbensa analizirana je teorijskim modelovanjem, primenom kvantno-hemijskih metoda: Teorije funkcionala gustine (DFT), statističke analize struktura na osnovu Kembričke baze podataka (CSD) i implicitnim solvacionim modelom (SMD). Utvrđeno je da je proces sorpcije spontan i egzoterman, kao i da Frojndlihov model pokazuje najbolje slaganje sa ravnotežnim podacima. Aktivna mesta na sorbensu su amino grupe (iz dietilentriamina i APTMS) koje elektrostatičkim interakcijama vezuju oksianjone iz vodenih rastvora.

Ključne reči: magnetični polimerni nanokompozit; glicidilmetakrilat; silanizacija; amino-funkcionalizacija; oksianjoni; sorpcija; teorijsko modelovanje

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Primenjena hemija

UDK broj: 504:678.7(043.3)

Speciation of metal oxyanions from water on magnetic amino-functionalized polymer

ABSTRACT

In this study, the magnetic polymer nanocomposite of glycidylmethacrylate (GMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), (10MAGSi-SGE-60) was synthesized by suspension copolymerization *in situ* in the presence of magnetite nanoparticles coated with (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), and functionalized with diethylenetriamine (deta). Amino-functionalized 10MAGSi-SGE-60-deta was characterized by using Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), mercury porosimetry, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM) and magnetometry (SQUID). The sample 10MAGSi-SGE-60-deta was tested as sorbent of Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V) and Se(VI) oxyanions from aqueous solution. The effect of pH, contact time, temperature and initial concentration on the sorption capacity and efficiency were studied. The pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO), Elovich and intra-particle diffusion (IPD) models were used to analyze the kinetic data. The equilibrium sorption data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. The nature of oxyanion binding to the active sites of sorbents was analyzed by theoretical modeling, using quantum-chemical methods: Density Functional Theory (DFT), statistic analysis of the crystal structure extracted from Cambridge Structural Database (CSD) and by implicit solvation model (SMD). It was found that the process is spontaneous and exothermic. Also, the Freundlich isotherm best fits the experimental data. The active sites of sorbents are amino groups (of diethylenetriamine and APTMS) which form electrostatic interactions with oxyanions in aqueous solution.

Keywords: magnetic polymer nanocomposite; glycidylmethacrylate; silanization; amino-functionalization; oxyanions; sorption; theoretical modeling

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Applied Chemistry

UDC Number: 504:678.7(043.3)

Spisak slika

Slika 1. Kompozicija (<i>bottom up</i>) i dekompozicija (<i>top down</i>) pristupi u sintezi nanomaterijala.	3
Slika 2. Reakcioni mehanizmi sinteze nanokompozita (<i>ex situ</i> i <i>in situ</i>).	6
Slika 3. Šematski prikaz različitih struktura magnetnih nanokopozita: (a) polimerno jezgro-magnetični omotač, (b) magnetično jezgro-polimerni omotač, (c) magnetne nanočestice homogeno raspoređene u polimernoj matrici	9
Slika 4. Reakcija oblaganja magnetne nanočestice silanskim agensom APTMS.	10
Slika 5. Reakcije funkcionalizacije oksaciklopropanskog prstena poliglicidilmetakrilata različitim reagensima.....	17
Slika 6. Reakcioni mehanizam sinteze amino-funkcionalizovanog silaniziranog magnetičnog polimera.	39
Slika 7. Raspodela veličine čestica na osnovu prečnika.....	41
Slika 8. FTIR spektar osnovnog i funkcionalizovanog uzorka.	42
Slika 9. SEM snimci uzorka 10MAGSi-SGE-60 (levo–površina čestica, desno–poprečni presek čestice).....	43
Slika 10. SEM snimci uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta (levo–površina čestica, desno–poprečni presek čestice).	44
Slika 11. EDS spektar površine čestica (a, c) i poprečnog preseka (b, d)	44
Slika 12. EDS spektar površine čestica (a, c) i poprečnog preseka (b, d)	45
Slika 13. TEM snimak 10MAGSi-SGE-60-deta pri različitim uvećanjima:.....	46
Slika 14. TGA krive za osnovni i amino-funkcionalizovani uzorak.	47
Slika 15. DTG krive za osnovni i amino-funkcionalizovani uzorak.	47
Slika 16. Difraktogrami nanokompozita 10MAGSi-SGE-60 i 10MAGSi-SGE-60-deta sa naznačenim Milerovim (Miller) indeksima.....	49
Slika 17. Izotermalna magnetizacija na 300 K i 5 K.	51
Slika 18. Kapacitet sorpcije jona Cr(VI) na uzorku nanokompozita.....	53
Slika 19. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda,.....	54
Slika 20. Kapacitet sorpcije jona Mo(VI) na uzorku nanokompozita	55
Slika 21. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda,.....	56
Slika 22. Kapacitet sorpcije jona Re(VII) na uzorku nanokompozita.....	57
Slika 23. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) IPD modela i d) Jelovičevog modela za sorpciju Re(VII) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[Re(VII)]} = 23,48 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).	58
Slika 24. Kapacitet sorpcije jona V(V) na uzorku nanokompozita	59

Slika 25. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda,.....	60
Slika 26. Kapacitet sorpcije jona W(VI) na uzorku nanokompozita.....	61
Slika 27. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) Jelovičevog modela i d) IPD modela za sorpciju W(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[W(VI)]} = 24,99 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).....	62
Slika 28. Kapacitet sorpcije jona As(V) na uzorku nanokompozita.....	63
Slika 29. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda,.....	64
Slika 30. Kapacitet sorpcije jona Se(VI) na uzorku nanokompozita.....	65
Slika 31. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda,.....	66
Slika 32. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Cr(VI) jona na uzorku.....	69
Slika 33. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).	70
Slika 34. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Mo(VI) jona na uzorku.....	71
Slika 35. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Mo(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).....	72
Slika 36. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Re(VII) jona na uzorku.....	73
Slika 37. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Re(VII) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).	74
Slika 38. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije V(V) jona na uzorku.....	75
Slika 39. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju V(V) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).....	76
Slika 40. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije W(VI) jona na uzorku.....	77
Slika 41. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju W(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).....	78
Slika 42. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije As(V) jona na uzorku.....	79
Slika 43. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju As(V) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).....	80
Slika 44. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Se(VI) jona na uzorku.....	81
Slika 45. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Se(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).	82
Slika 46. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju.....	86
Slika 47. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju.....	87

Slika 48. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju	89
Slika 49. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju	90
Slika 50. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju	91
Slika 51. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju	93
Slika 52. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju	94
Slika 53. Dijagram raspodele različitih <i>deta</i> jonskih vrsta u zavisnosti od pH.	98
Slika 54. Funkcionalizacija magnetične nanočestice (Fe_3O_4)	99
Slika 55. Početne strukture apsorpcionih centara, korišćenih u model sistemima za procenu jačine vezivanja oksianjona.	100
Slika 56. Raspodela Cr(VI) jonskih vrsta u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH.	100
Slika 57. Optimizovane strukture model sistema, korišćene za procenu energije interakcije između oksianjona hroma i apsorpcionih centara.	103
Slika 58. Raspodela W(VI) vrsta u vodenom rastvoru, u zavisnosti od pH.	104
Slika 59. Optimizovane strukture model sistema korišćenih za procenu energije interakcije između WO_4^{2-} jona i apsorpcionih centara.	105
Slika 60. Raspodela Malikenovih (Maliken) naelektrisanja unutar HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i WO_4^{2-} jona, izračunatih pomoću B3LYP funkcionala, 6-311g** bazisa za nemetale i lanl2dz za metale.	107
Slika 61. Raspodela W(VI) vrsta u vodenom rastvoru, u zavisnosti od pH.	108

Spisak tabela

Tabela 1. Klasifikacija nanokompozita	5
Tabela 2. Granulometrijska analiza različitih uzoraka kopolimera	40
Tabela 3. Parametri poroznosti različitih uzoraka kopolimera.....	41
Tabela 4. Rezultati SEM-EDS analize ispitivanih uzoraka.....	46
Tabela 5. Rezultati TGA analize za osnovni i funkcionalizovani uzorak.....	48
Tabela 6. Vrednosti maksimalnih kapaciteta sorpcije oksianjona u zavisnosti od pH... 52	
Tabela 7. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Cr(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t	53
Tabela 8. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Mo(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t	55
Tabela 9. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Re(VII) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t	57
Tabela 10. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , V(V) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t	59
Tabela 11. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , W(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t	61
Tabela 12. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , As(V) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t	63
Tabela 13. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Se(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t	65
Tabela 14. Kinetički parametri sorpcije ispitivanih oksianjona na sorbentu 10MAGSi-SGE-60-deta	67
Tabela 15. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Cr(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.	69
Tabela 16. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Mo(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.	71
Tabela 17. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Re(VII) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.	73
Tabela 18. Eksperimentalne vrednosti koncentracije V(V) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.	75
Tabela 19. Eksperimentalne vrednosti koncentracije W(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.	77
Tabela 20. Eksperimentalne vrednosti koncentracije As(V) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.	79
Tabela 21. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Se(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.	81

Tabela 22. Karakteristični parametri izotermi za sorpciju ispitivanih oksianjona na sorbentu 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298$ K, $P=101,3$ kPa, $t = 60$ min, $pH = 5,92$)...	84
Tabela 23. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Cr(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama za vreme sorpcije 60 min.	86
Tabela 24. Termodinamički parametri sorpcije Cr(VI) na sorbentu.....	86
Tabela 25. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Mo(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama za vreme sorpcije 60 min.	87
Tabela 26. Termodinamički parametri sorpcije Mo(VI) na sorbentu	88
Tabela 27. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Re(VII) jona u rastvoru na različitim temperaturama za vreme sorpcije 60 min.	88
Tabela 28. Termodinamički parametri sorpcije Re(VII) na sorbentu	89
Tabela 29. Eksperimentalne vrednosti koncentracije V(V) jona u rastvoru na različitim temperaturama za vreme sorpcije 60 min.....	90
Tabela 30. Termodinamički parametri sorpcije V(V) na sorbentu	90
Tabela 31. Eksperimentalne vrednosti koncentracije W(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama za vreme sorpcije 60 min.....	91
Tabela 32. Termodinamički parametri sorpcije W(VI) na sorbentu	92
Tabela 33. Eksperimentalne vrednosti koncentracije As(V) jona u rastvoru na različitim temperaturama za vreme sorpcije 60 min.....	92
Tabela 34. Termodinamički parametri sorpcije As(V) na sorbentu.....	93
Tabela 35. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Se(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama za vreme sorpcije 60 min.....	94
Tabela 36. Termodinamički parametri sorpcije Se(VI) na sorbentu.....	94
Tabela 37. Načini koordinovanja i zastupljenost pojedinih geometrija <i>detaOH</i> kompleksa u kristalnim strukturama, ekstrahovanih iz CSD-a.	96
Tabela 38. Količine jona metala i amino-funkcionalizovanih grupa u kopolimeru (u mmol), prilikom eksperimentalnog određivanja maksimalnog kapaciteta sorpcije jona ($Q_{max(eksp)}$) i teorijski određene vrednosti maksimalnog kapaciteta sorpcije za mononuklearne ($Q_{max1(teor)}$) i binuklearne komplekse ($Q_{max2(teor)}$).	97
Tabela 39. Izračunate energije interakcije (izražene u $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) između oksianjona hroma ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i HCrO_4^-) i apsorpcionih centara	102
Tabela 40. Izračunate energije interakcije (izražene u kcal/mol) između oksianjona volframa (WO_4^{2-}) i apsorpcionih centara (<i>detaOH</i> $_2^{2+}$, <i>detaOH</i> $_3^{3+}$, <i>APTMS</i> $_2\text{-H}_2^{2+}$ i <i>APTMS</i> $_3\text{-H}_3^{3+}$).....	105
Tabela 41. Eksperimentalne vrednosti maksimalnih kapaciteta sorpcije za date oksianjonske vrste pri $pH=5,92$	106
Tabela 42. Izračunate energije solvatacije (izražene u $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) za oksianjone Cr(VI) i W(VI).	108

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Nanomaterijali	3
2.2. Nanokompoziti.....	4
2.2.1. Polimerni nanokompoziti	5
2.2.2. Magnetični nanokompoziti: sinteza, tipovi, oblaganje čestica.....	8
2.3. Magnetna svojstva materijala	11
2.4. Sinteza magnetičnih nanokompozita suspenzionom kopolimerizacijom	14
2.4.1. Sinteza glicidilmetakrilata i magnetita	14
2.4.2. Funkcionalizacija magnetičnog kopolimera glicidilmetakrilata	16
2.5. Sorpcija u sistemu čvrste i tečne faze	17
2.5.1. Kinetika sorpcije: modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Jelovičev i model unutarčestične difuzije.....	18
2.5.2. Modeli adsorpcionih izoterma: Lengmirov, Frojndlihov i Temkinov	21
2.5.3. Sorpcija na amino-funkcionalizovanim kopolimerima poli(GMA-co-EGDMA).....	23
2.6. Svojstva ispitivanih oksianjona	24
2.6.1. Prelazni metali: hrom, molibden, renijum, vanadijum, volfram	24
2.6.2. Arsen	27
2.6.3. Selen.....	28
2.7. Priroda vezivanja jona za polimer u procesu sorpcije	29
2.7.1. Teorija funkcionala gustine- DFT (<i>Density Functional Theory</i>)	30
2.7.2. Analiza kristalnih struktura na osnovu Kembričke baze podataka-CSD (<i>Cambridge Structural Database</i>).....	30
2.7.3. Solvatacioni model- SMD (<i>Solvent Model Density</i>).....	31
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	32
3.1. Korišćene hemikalije	32
3.2.1. Silanizacija nanočestica magnetita sa APTMS sonohemijskom metodom... 33	

3.2.2. Sinteza magnetskog nanokompozita suspenzionom kopolimerizacijom <i>in situ</i>	33
3.2.3. Funkcionalizacija magnetskog kopolimera dietilentriaminom.....	33
3.3. Metode karakterizacije.....	34
3.3.1. Granulometrijska analiza.....	34
3.3.2. Živina porozimetrija.....	34
3.3.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (ATR-FTIR).....	34
3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS).....	35
3.3.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	35
3.3.6. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	35
3.3.7. Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	35
3.3.8. Magnetometrija superprovodnim kvantnim interferometrom (SQUID).....	36
3.4. Ispitivanje sorpcije oksianjona na amino-funkcionalizovanom magnetskom silaniziranom nanokompozitu 10MAGSI-SGE-60-deta.....	36
3.4.1. Uticaj početne pH vrednosti rastvora.....	37
3.4.2. Kinetička ispitivanja- uticaj vremena kontakta.....	37
3.4.3. Izoterme- uticaj početne koncentracije rastvora jona.....	37
3.4.4. Termodinamika- uticaj temperature.....	38
4. REZULTATI I DISKUSIJA	39
4.1. Sintaza i karakterizacija osnovnog i amino-funkcionalizovanog magnetskog kopolimera	39
4.1.1. Granulometrijska analiza.....	40
4.1.2. Živina porozimetrija.....	41
4.1.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (ATR-FTIR).....	42
4.1.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM-EDS).....	43
4.1.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	46
4.1.6. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	47
4.1.7. Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	49
4.1.8. Ispitivanje magnetskih svojstava (SQUID).....	50
4.2. Ispitivanja sorpcije.....	51
4.2.1. Uticaj pH rastvora	51

4.2.2. Uticaj vremena kontakta i kinetika sorpcije.....	52
4.2.3. Uticaj početne koncentracije i adsorpcione izoterme.....	68
4.2.4. Uticaj temperature i termodinamički parametri	85
4.3. Modelovanje sorpcije oksianjona	95
4.3.1. Analiza strukture i oblika aktivnih mesta sorbensa.....	97
4.3.2. Analiza strukture i oblika oksianjona Cr(VI).....	100
4.3.3. Optimizovanje geometrije jediničnog kompleksa oksianjona Cr(VI) i analiza stabilnosti (primenom CSD analize, DFT i SMD metode)	101
4.3.4. Analiza strukture i oblika oksianjona W(VI)	104
4.3.5. Optimizovanje geometrije jediničnog kompleksa oksianjona W(VI) i analiza stabilnosti (primenom CSD analize, DFT i SMD metode)	104
4.3.6. Uticaj parametara sistema na afinitet sorbensa prema oksianjonu na primeru uporedne analize eksperimentalnih i teorijskih rezultata oksianjona Cr(VI) i W(VI)	106
4.3.7. Analiza efekta rastvarača primenom SMD metode.....	107
5. ZAKLJUČAK.....	110
6. LITERATURA	113
7. BIOGRAFIJA AUTORA	124
Izjava o autorstvu.....	125
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	126
Izjava o korišćenju	127

1. UVOD

Na pragu četvrte tehnološke revolucije kada se čovečanstvo suočava sa ozbiljnim ekološkim problemima, razvoj novih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda je od suštinskog značaja. Taloženje (mehaničko, hemijsko, elektrohemijsko), flokulacija, jonska izmena, reverzna osmoza, filtracija i adsorpcija, su samo neke od metoda koje se danas standardno primenjuju. Međutim, proučavanje novih materijala čija primena bi potencijalno omogućila unapređenje postojećih sistema za prečišćavanje (u pogledu veće efikasnosti, brže, jednostavnije i bezbednije primene i ekonomske isplativosti) predstavlja izazov savremene nauke o materijalima.

Nanočestice magnetita koriste se za uklanjanje jona teških metala, ali i organskih zagađujućih supstanci iz vode. Njihova primena veoma je praktična zbog jednostavnog načina uklanjanja čestica iz smeše delovanjem spoljašnjeg magnetnog polja. Hemijskom stabilizacijom magnetičnih nanočestica površinski aktivnim supstancama smanjuje se stepen samoagregacije i oksidacije, a istovremeno uvode i nove funkcionalne grupe na površinu. Funkcionalizovanjem polimera hemijski stabilisanim magnetičnim česticama mogu se dobiti magnetični polimerni nanokompoziti. Takvi materijali specifične strukture koju čini jedinstven spoj neorganske i organske faze, imaju visok potencijal za sorpciju različitih hemijskih supstanci u vodenim rastvorima, pri čemu su sami hemijski inertni i netoksični.

U ovom radu opisana je sinteza magnetičnog nanokompozita na bazi glicidilmetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) (mPGME), postupkom suspenzione kopolimerizacije *in situ* u prisustvu silaniziranih nanočestica magnetita, kao i naknadna funkcionalizacija kopolimera dietilentriaminom. Svojstva tako sintetisanog magnetičnog, amino-funkcionalizovanog polimera mPGME-deta (uzorak označen 10MAGSi-SGE-60-deta) detaljno su ispitana u pogledu morfologije, termičke stabilnosti i magnetizacije.

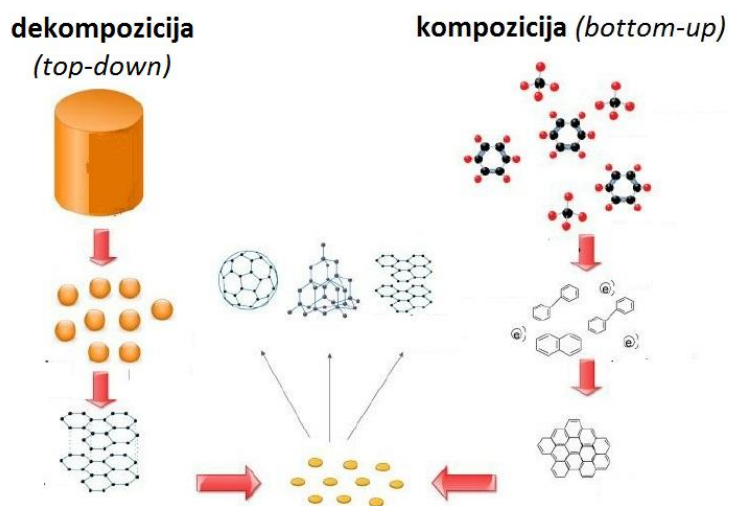
Cilj rada je bio ispitivanje uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta kao sorbensa oksianjona Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V) i Se(VI) u vodenim rastvorima niskih koncentracija ($25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i određivanje kinetičkih, termodinamičkih i ravnotežnih parametara procesa sorpcije, kao i teorijska analiza prirode veze

oksianjona sa aktivnim mestima na površini sorbensa. Prema autoru dostupnim podacima do sada nije bilo sličnih istraživanja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Nanomaterijali

Prema najnovijoj definiciji Evropske komisije¹ materijali u kojima je maseni udeo (w/w) čestica prečnika veličine od 1 do 100 nm veći od 50%, klasifikuju se kao nanomaterijali. Čestice nano dimenzija bez obzira na hemijski sastav i način dobijanja, odlikuje specifično visok odnos površine i zapremine u poređenju sa klasičnim materijalima (1 mg čestica zapremine 1 nm^3 ima istu površinu kao i 1 kg čestica prosečne zapremine 1 mm^3). Veća specifična površina povećava njihovu hemijsku reaktivnost, a nano-dimenzije dovode do izražaja kvantne efekte, zbog kojih takvi materijali imaju jedinstvena svojstva (optička, električna i magnetna). U poslednje vreme velika pažnja posvećena je proučavanju nanomaterijala. Za njihovu sintezu koriste se dva metodološka pristupa kompozicija ("*bottom-up*") i dekompozicija ("*top-down*") (Slika 1)².



Slika 1. Kompozicija (*bottom up*) i dekompozicija (*top down*) pristupi u sintezi nanomaterijala².

Pristup "*bottom-up*" podrazumeva sintezu nanomaterijala povezivanjem osnovnih jedinica na elementarnom nivou. Fizičke sile koje deluju na atomskom nivou dovode do njihove samoagregacije u veće stabilnije strukture. Tipičan primer je stvaranje kvantne tačke tokom epitaksijalnog rasta i formiranje nanočestica iz koloidne disperzije³. Prekursori su obično tečnosti ili gasovi koji jonizuju, disosuju ili isparavaju a zatim kondenzuju formirajući amorfne ili kristalne nanočestice. Ovako dobijeni nanomaterijali hemijski su homogeni, niskog sadržaja nečistoća i ujednačene veličine čestica⁴.

Pristup "*top-down*" podrazumeva fragmentisanje većih celina do čestica nanodimenzija primenom termalne ili mehaničke dekompozicije, laserskim zračenjem, litografski (foto i elektronska litografija) bez kontrole na atomskom nivou⁵. Tako dobijene nanočestice imaju široku raspodelu veličina.

Oba pristupa zahtevaju strogo kontrolisane uslove, kako bi dobijeni proizvod imao dobro definisane karakteristike (čestice ujednačene veličine, oblika i morfologije). Najveći problem u sintezi jeste visok afinitet nanočestica ka aglomeraciji, zbog tendencije smanjenja površinske energije. Zbog toga se i dalje proćavaju i razvijaju nove metode za dobijanje nanomaterijala.

2.2. Nanokompoziti

Nanokompoziti se definišu kao višefazni materijali, koji se sastoji od kontinualne faze (matrice) i diskontinualne faze (punioca), pri čemu punilac mora imati najmanje jednu dimenziju reda veličine nanometra. Mehanička, električna, termička, optička i ostala svojstva nanokompozita bitno su različita u odnosu na svojstva komponenti od kojih su sastavljeni.

Punioci koji se primenjuju za pripremu nanokompozita mogu se zavisno od strukture podeliti na: nanovlakna ili nanocevi (1D), nanopločice (2D) i nanočestice (3D). Najčešće korišćene nanočestice, u laboratorijama ali i komercijalno, su nanogline kao što su montmorilonit⁶ ili kaolinit⁷ budući da su jeftini i lako dostupni. Nano-oksidi TiO₂ i ZnO značajni su za komercijalnu upotrebu zbog svojstva UV zaštite, a ugljenične nanocevi i grafen privlače sve veću pažnju istraživača svojom jedinstvenom strukturom koja otvara nove perspektive njihove primene⁸.

Svojstva nanokompozita zavise od karakteristika nanočestica kao što su: vrsta, udeo i specifična površina punioca, veličina, oblik i raspodela punioca u matrici, kao i od kompatibilnosti sa matricom i disperzije⁹.

Nanokompoziti se prema vrsti materijala matrice klasifikuju kao keramički, metalni i polimerni nanokompoziti (Tabela 1)¹⁰.

Tabela 1. Klasifikacija nanokompozita¹⁰.

Vrsta nanokompozita	Primer
keramički	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /CNT*
metalni	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT
polimerni	polimer/slojeviti silikati, poliestar/TiO ₂ , polimer/CNT,

* CNT (*carbon nanotubes*) ugljenična nanovlakna

U zavisnosti od vrste nanokompozita, primenjuju se različiti postupci za sintezu kao što je sol-gel metoda¹¹, termalna dekompozicija¹², metoda koprecipitacije¹³, hidrotermalna sinteza¹⁴, metoda mikroemulzije¹⁵, sonohemijska metoda¹⁶, elektrohemije metode¹⁷, biosinteza¹⁸, polimerizacija u mikrotalasnoj plazmi¹⁹ itd.

2.2.1. Polimerni nanokompoziti

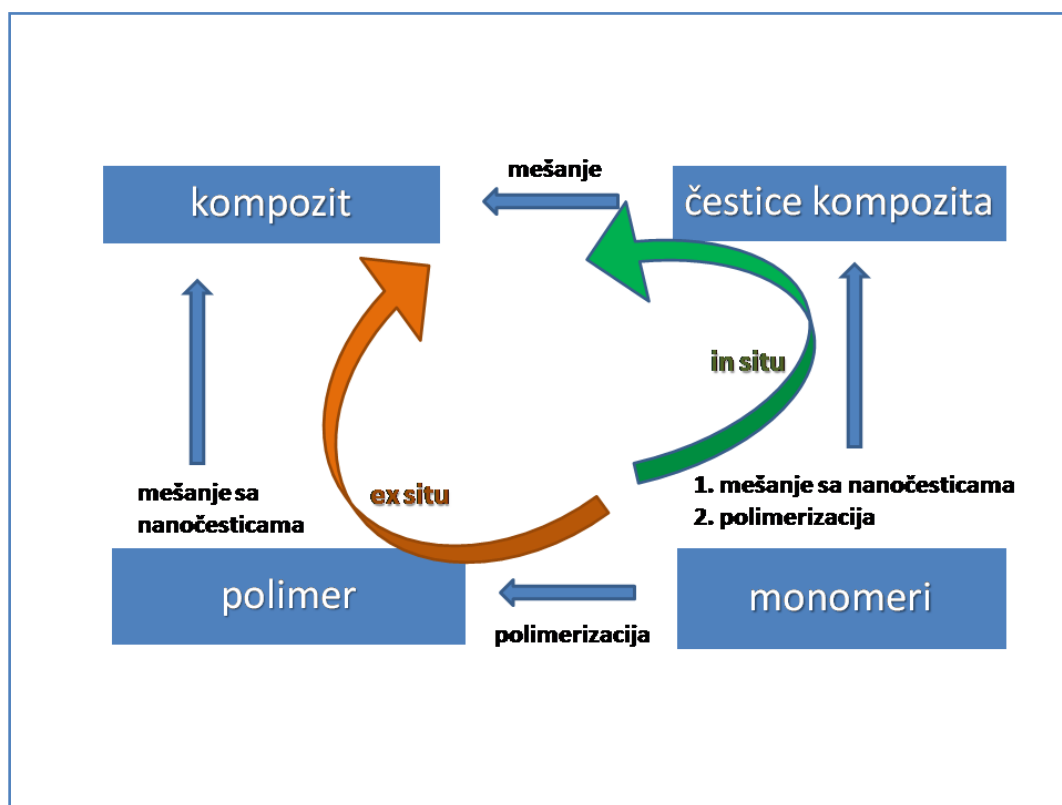
Polimerni materijali primenjuju se kao matrice u nanokompozitima zbog mogućnosti funkcionalizacije površine različitim ligandima. Uvođenje nanočestica (1-100 nm) u matricu polimera može značajno da poboljša optička, električna, magnetna, termička i mehanička svojstva materijala^{20,21,22,23,24,25}. Nanokompozit u celini zadržava svojstva polimernog materijala a istovremeno poprima i svojstva nanočestica, iako njihov maseni udeo ne prelazi 5%. U konvencionalnim polimernim kompozitima uvođenje makroskopskih punilaca dovodi do poboljšanja određenih svojstava na račun postojećih (povećanje mehaničkih ili izolatorskih svojstava može dovesti do gubitka transparentnosti ili otpornosti), dok se u slučaju polimernih nanokompozita broj pozitivnih karakteristika povećava istovremeno, bez isključivanja postojećih²⁶.

Inkorporacija nanočestica u polimer dovodi i do uspostavljanja novih interakcija što može dovesti do sinergističkog dejstva i dodatnih promena svojstava materijala²⁷. Za ovakve efekte od presudnog je značaja veličina kontaktne površine polimer-čestica, koja se povećava upravo smanjenjem veličine čestica²⁸. Pored uticaja na kontaktnu površinu, čestice nanodimenzija osetljive su na delovanje kvantnih efekata, koji mogu dovesti do promena funkcionalnih osobina nanokompozita u celini (električnih i optičkih svojstava)²⁸.

Za sintezu polimernih nanokompozita razvijene su različite metode, koje se na osnovu reakcionog mehanizma ugradnje nanočestica u polimernu matricu (Slika 2), mogu podeliti na dva osnovna pristupa:

-*in situ* - ugrađivanje nanočestica direktno tokom reakcije polimerizacije nanokompozita;

-*ex situ* - ugrađivanje nanočestice nakon polimerizacije, na već sintetisani polimer.



Slika 2. Reakcioni mehanizmi sinteze nanokompozita (*ex situ* i *in situ*)²⁹.

Navedeni sintetički pristupi se konceptualno razlikuju.

Pristup *in situ* podrazumeva homogeno mešanje prekursora polimera (monomera) i punioca (nanočestice) direktno u rastvoru ili rastopu. Ugradnja naočestica odvija se istovremeno sa polimerizacijom delovanjem jakih hemijskih interakcija kao što su kovalentne, koordinativne, jonske; ili slabih međumolekulskih tipa Van der Valsovih (*Van der Waals*), vodoničnih ili dipolnih³⁰. Problem je održavanje disperzione faze na nivou nanočestica, jer dolazi do formiranja aglomerata koje je teško razbiti, pa je najčešći rezultat pripreme nanokompozita, mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica. Različiti hemijski postupci koriste se za efikasniju ugradnju čestica, a jedna od njih je modifikacija površine adhezionim agensima (organosilanima ili dugolančanim alkil-amonijum interkalacionim jonima)^{31,32}. Polimerizacijom *in situ* se može postići visok stepen disperzije^{33,34}.

Pristup *ex situ* u praksi se obično izvodi metodama interkalacije i kuplovanja. Metoda interkalacije ili ugrađivanja, podrazumeva sintezu polimera (matrice) na koji se naknadno ugrađuju nanočestice. Na ovaj način moguće je sintetisati različite polimerne kompozite na bazi polianilina (PANI)³⁵; poliakrilamida (PAM)³⁶, polistirena (PS)³⁷ i sl. Metod kuplovanja (blok metoda) podrazumeva spajanje sintetisanih blokova pod dejstvom slabih privlačnih sila tipa Van der Valsovih, vodoničnog vezivanja ili dipolnih interakcija. Na ovaj način moguće je kontrolisati veličinu čestica dobijenog kompozita^{38,39} iako ostaje problem disperzije komponenti, koje obično agregiraju tokom procesa.

Oba pristupa u sintezi nanokompozita imaju određena ograničenja, što je i očekivano s obzirom na složenost reakcionog sistema. Tokom sinteze potrebno je postići visok površinski napon (što veću kompatibilnost i intenzivne površinske interakcije čestica sa matricom) a pri tom izbeći mogućnost aglomeracije i održati maksimalnu disperziju čestica. Fizički uslovi pri kojima se postižu takvi efekti podrazumevaju: bliske vrednosti površinskih energija polimera i nanočestica, nizak afinitet ka aglomeraciji, nizak viskozitet polimera i visoku pokretljivost čestica i polimera u sistemu.

Dodavanjem odgovarajućih disperzanata ili kompatibilizatora može se povećati hemijska interakcija između komponenti⁴⁰. Poboljšanje kvaliteta disperzije nanočestica postiže se primenom fizičkih metoda kao što su mešanje i ultrazvučne vibracije (kako u

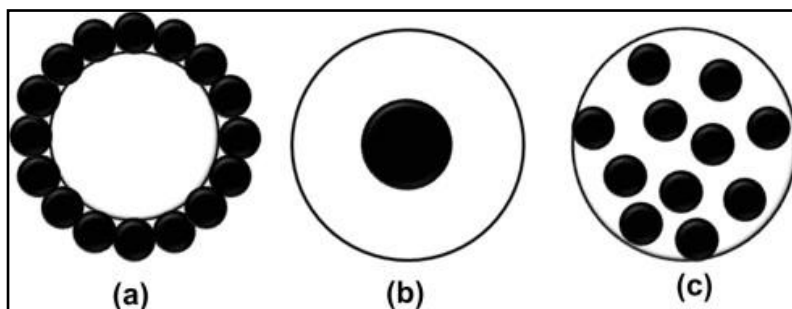
rastvorima tako i rastopima polimera)⁴¹. Primena elektromagnetnog polja ili visokog napona smicanja⁴², kao i kompresija u jednom smeru takođe dovode do pravilne orijentacije nanočestica u polimernoj matrici. Posebno su efikasne nanokompresije kojima se povećava koncentracija nano punioca na površini materijala i postiže specifičan efekat sa znatno manjom količinom nanočestica u odnosu na raspršivanje u masi (elektrosprejevi). Smanjenje viskoziteta polimera do određene mere moguće je postići zagrevanjem.

2.2.2. Magnetični nanokompoziti: sinteza, tipovi, oblaganje čestica

Hibridni organsko-neorganski nanokompoziti su sa naučnog aspekta veoma interesantni zbog kombinacije jedinstvenih svojstava organskih i neorganskih komponenti u istom materijalu, kao što su dobra magnetna svojstva, biokompatibilnost, stabilnost i sl.⁴³. Predmet su intenzivnih istraživanja zbog mogućnosti primene u oblasti: katalize, informacione tehnologije, biomedicine, medicinske dijagnostike^{44,45}.

Magnetični nanokompoziti sastoje se od funkcionalizovanih magnetičnih nanočestica ugrađenih u polimernu matricu^{46,47,48,49}. Magnetit je feromagnetni mineral hemijske formule $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, čiji je jedan deo vustit (FeO) a drugi hematit (Fe_2O_3). Hemijski naziv magnetita po IUPAC nomenklaturi je gvožđe(II,III)oksid, a trivijalni fero-feri oksid⁵⁰. Iako sam magnetit spada u feromagnetike, magnetične nanočestice Fe_3O_4 pokazuju superparamagnetična svojstva, visoke koercitivnosti i niske Kiri (*Curie*) temperature.

Do sada su u literaturi opisane sinteze magnetičnih nanočestica različitog sastava i faza, uključujući okside gvožđa kao što su Fe_3O_4 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{43,51,52}, čiste metale Fe i Co^{53,54}; spinel ferite kao što su MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 i NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 ^{55,56} legure CoPt_3 i FePt i polimerne magnete^{57,58}. Putevi sinteze visoko stabilnih i monodisperznih magnetičnih nanočestica predmet su intenzivnih istraživanja, a do sada su se izdefinisale četiri osnovne metode: koprecipitacija, termalna dekompozicija, mikroemulziona sinteza i hidrotermalna sinteza⁵⁹. Zavisno od načina sinteze magnetični nanokompoziti mogu imati različitu strukturu (Slika 3).

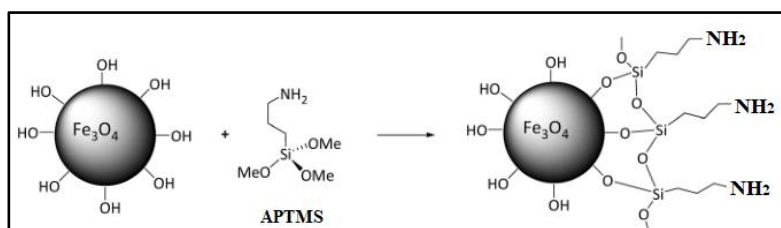


Slika 3. Šematski prikaz različitih struktura magnetnih nanokopozita: (a) polimerno jezgro-magnetični omotač, (b) magnetično jezgro-polimerni omotač, (c) magnetne nanočestice homogeno raspoređene u polimernoj matrici⁶⁰.

Zbog velike površinske energije, nanočestice su termodinamički nestabilne i imaju izraženu tendenciju stabilizacije aglomeracijom, koagulacijom ili sorpcijom molekula iz okoline. Zato je u procesu sinteze, kao što je već naglašeno, stabilizacija nanočestica od izuzetnog značaja. Kako bi se izbegla samoagregacija magnetičnih čestica i njihova oksidacija na vazduhu, one se hemijski stabilizuju prevlačenjem površine zaštitnim slojem organskih supstanci (mali organski molekuli, površinski aktivne supstance, polimeri i biomolekuli) ili neorganskih supstanci (silicijum dioksid, metali u elementarnom stanju, oksidi ili sulfidi metala, legure). Osim stabilizacije, takve prevlake mogu imati i dodatne pozitivne efekte na površinu nanočestica magnetita, u smislu povećanja biokompatibilnosti ili biorazgradivosti, funkcionalizacije reaktivnim grupama kao što su aldehidna, hidroksilna, karboksilna, amino i sl. koje se dalje mogu povezivati sa biomolekulima (antitela, proteini, DNK, enzimi).

Oblaganje magnetičnih nanočestica u praksi se može izvoditi tokom procesa sinteze, odnosno *in situ*, ili naknadno, *ex situ*. Kao prevlake koriste se prirodni i sintetički polimeri: dekstran⁶¹, skrob⁶², želatin⁶³, hitozan⁶⁴; polietilen-oksidi⁶⁵, polietilenglikol (PEG)⁶⁶; zatim biomolekuli: antitela⁶⁷ i proteini^{68,69}; oksidi metala i silicijum dioksid⁷⁰; nanočestice zlata⁷¹ i srebra⁷²; organski molekuli koji sadrže različite funkcionalne grupe ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SH$): oleinska kiselina⁷³, laurinska kiselina, dodecil-fosfonat, heksadecil-fosfonat, diheksadecil-fosfat⁷⁴, aminokiseline⁷⁵, limunska kiselina⁷⁶, vitamini⁷⁷ itd. Ovakve prevlake ne utiču na magnetna svojstva dobijenih nanočestica⁷⁸, a kao što je već rečeno mogu da povećaju biokompatibilnost ili broj dostupnih funkcionalnih grupa na površini i omogućće povezivanje sa drugim metalom, polimerom ili biomolekulom⁷⁹.

Za zaštitu površine magnetičnih nanočestica često se primenjuje postupak silanizacije alkoksisilanima, koji u svojoj strukturi sadrže funkcionalne grupe koje ne podležu hidrolizi (kao što su amino grupe)⁸⁰. Najčešće se za modifikaciju površina koristi (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) ili (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES)^{80,81,82}. Sama reakcija silanizacije se odvija u dve faze⁸³, kondenzacijom alkoksisilana u silanski polimer, koji u drugoj fazi kondenzacije formira kovalentne veze sa hidroksilnim grupama na površini magnetičnih nanočestica (Slika 4). Na ovaj način formiran silanski film na površini magnetičnih nanočestica olakšava disperziju i formira izolacioni sloj, kojim se kontroliše prenos naelektrisanja između čestica⁸⁴.



Slika 4. Reakcija oblaganja magnetne nanočestice silanskim agansom APTMS.

U praksi, silanizacija magnetičnih nanočestica izvodi se jednom od sledeće četiri metode:

1. Štober (*Stöber*) metoda, relativno jeftina i jednostavna, bazira se na hemijskoj reakciji tetraestra silikatne kiseline (tetraalkil-silikata) sa rastvaračem. Obično dolazi do hidrolize praćene kondenzacijom alkoksisilana (u alkoholu) na površinu magnetične nanočestice⁸⁵.
2. Mikroemulzionna metoda daje usku raspodelu veličine i oblika čestica. Mikroemulzija je termodinamički stabilizovan sistem homogene tečnosti, gde je dispergovana uljana faza na nivou čestica veličine od 50 do 500 nm u vodenoj kontinuiranoj fazi⁸⁶. Sam proces formiranja micela ili obrnutih micela u emulziji, podrazumeva kontrolisano i ograničeno oblaganje jezgra nanočestice silanom⁸⁷.
3. Metoda hidrolize natrijum-silikata u kiseljoj ili baznoj sredini dovodi do kondenzacije silanskog sloja na površinu nanočestica⁸⁸.
4. Sonohehemijska metoda podrazumeva prethodno pobuđivanje čestica magnetita i silana ultrazvučnim talasima, što dovodi do ubrzanog kretanja i međusobnih sudara⁸⁹.

2.3. Magnetna svojstva materijala

Magnetizam je fizička pojava koja nastaje kao posledica kretanja elektrona u atomima. Svaki elektron ima svoj magnetni dipolni moment koji je rezultanta spin i orbitalnog magnetnog dipolnog momenta. U zavisnosti od rasporeda elektrona, u orbitalama može doći do međusobnog poništavanja pojedinačnih magnetnih dipolnih momenata elektrona sparivanjem spinova (što dovodi do smanjenja magnetnih svojstava u celini) ili do uređene paralelne orijentacije magnetnih dipolnih momenata (što magnetna svojstva materijala čini izraženijim).

Generalno sa povećanjem temperature, u atomima se povećava termalna ekscitacija, pa je orijentacija magnetnih dipolnih momenata proizvoljna, što dovodi do smanjenja magnetizacije.

Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja većina materijala pokazuju promene u magnetnim svojstvima odnosno dolazi do indukcije magnetnog momenta, što rezultuje povećanjem magnetizacije. Mera magnetizacije materijala u odnosu na primenjeno magnetno polje je susceptibilnost, bezdimenzionalna jedinica data odnosom magnetizacije i jačine primenjenog magnetnog polja.

Kod većine materijala promene koje nastaju pri delovanju spoljašnjeg magnetnog polja su reverzibilne i nestaju prestankom dejstva spoljašnjeg polja. Međutim kod nekih, promene se delimično zadržavaju i nakon prestanka delovanja magnetnog polja. Zavisno od vrsta promena do kojih dovodi delovanje spoljašnjeg magnetnog polja na materijal, razlikuju se četiri vrste magnetizma: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam (feromagnetizam i antiferomagnetizam) i superparamagnetizam.

Dijamagnetizam je univerzalno svojstvo koje ne zavisi od magnetnog uređenja. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja indukuje se u atomima magnetni moment, suprotno orijentisan u odnosu na smer delovanja spoljašnjeg polja. Po prestanku delovanja magnetnog polja gubi se namagnetisanje, odnosno orijentacija magnetnih momenata postaje proizvoljna.

Paramagnetizam je svojstvo atoma da se u magnetnom polju magnetizuju i magnetne dipolne momente orijentišu u smeru primenjenog polja, pojačavajući ga. Takvi atomi u svom elektronskom omotaču sadrže nesparene elektrone. Po prestanku

delovanja spoljašnjeg magnetnog polja orijentacija ponovo postaje haotična⁹⁰. Primeri paramagnetika su: magnezijum, molibden, litijum i tantal.

Feromagnetizam predstavlja svojstvo atoma koji sadrže nesparene elektrone, da se van spoljašnjeg magnetnog polja spontano orijentišu i magnetizuju. Kod feromagnetnih materijala magnetizacija zavisi od temperature i dominantna je pri izrazito niskim vrednostima bliskim apsolutnoj nuli. Sa povećanjem temperature povećava se i termalna ekscitacija, pa orijentacija magnetnih dipolnih momenata postaje proizvoljna i smanjuju se magnetna svojstva materijala. Na kritičnoj temperaturi, koja je poznata pod nazivom Kirijeva (Curie) temperatura, T_c , dolazi do potpunog gubitka magnetizacije materijala, koji poprima svojstva paramagnetika. Ponašanje feromagnetika u magnetnom polju je karakteristično za dati materijal i temperaturu. Funkcija zavisnosti jačine spoljašnjeg magnetnog polja od magnetizacije materijala ima specifičan oblik za temperature ispod Kirijeve (histerezisna petlja). Feromagnetni materijali su fragmentisani na mikroskopske oblasti (koje obuhvataju oko 1000 atoma), *domene*, unutar kojih su magnetni momenti svih atoma paralelne orijentacije. Pri nižim vrednostima jačine magnetnog polja dolazi do paralelne orijentacije magnetnih momenata u pojedinim domenima. Kako jačina magnetnog polja raste, sve veći broj domena ima magnetne momente orijentisane u smeru spoljašnjeg polja, a pri određenoj jačini magnetnog polja dolazi do paralelnog uređenja smerova magnetnih momenata u svim domenima. Tada je postignuta maksimalna vrednost magnetizacije, M_s (saturaciona magnetizacija). Dalje povećanje jačine magnetnog polja nema uticaja na magnetizaciju, a potpuno isključenje magnetnog polja ne dovodi do potpunog gubitka magnetizacije, već smanjenja na određenu vrednost. Zaostala magnetizacija označava se kao *remanentna magnetizacija*, M_r , ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$). Potpuno razmagnetisanje materijala do $M=0$ moguće je postići primenom magnetnog polja suprotnog smera, a jačina magnetnog polja kojom se to postiže je vrednost *koercitivnog polja*, H_c . Iz tačke H_c ponovna magnetizacija je moguća novom promenom smera spoljašnjeg magnetnog polja pri čemu se daljim povećanjem jačine magnetnog polja ponovo postiže u nekom trenutku magnetizacija zasićenja. Ovakva funkcija zavisnosti magnetizacije od jačine i smera primenjenog magnetnog polja za feromagnetične materijale ima specifičan oblik i naziva se histerezisna petlja. Primeri feromagnetnih materijala uključuju legure gvožđa, kobalta, nikla, mangana.

Ferimagnetizam je svojstvo slično feromagnetizmu sa tom razlikom što nespareni elektroni imaju suprotne spinove, koji se ne poništavaju jer imaju različite vrednosti, tako da od strukture kristalne rešetke materijala zavisi jačina magnetnog momenta u određenom pravcu. Ferimagnetici se kao i feromagnetici spontano magnetizuju, a kriva zavisnosti jačine spoljašnjeg magnetnog polja od magnetizacije ima oblik histerezisne petlje na temperaturama ispod Kirijeve, dok pri višim vrednostima $T > T_c$ imaju svojstva paramagnetika⁹¹. Ferimagnetizam se javlja kod magnetita i drugih ferita.

Antiferomagnetizam je magnetno svojstvo materijala karakteristično za atome sa nesparenim elektronima čiji su magnetni momenti antiparalelni, a jednaki po intenzitetu, tako da je rezultujući magnetni moment materijala jednak nuli. Kao i kod feromagneta magnetizacija zavisi od temperature i preko određene vrednosti koja se označava kao antiferomagnetna Kirijeva temperatura ili Nelova (*Néel*) temperatura, T_n , materijal poprima paramagnetična svojstva⁹¹. Antiferomagnetizam se sreće kod jedinjenja prelaznih metala (gvožđa, mangana, nikla).

Superparamagnetizam je svojstvo specifično za nanomagnetične materijale kod kojih ne postoji domenska struktura, jer su dimenzije čestica suviše male⁹². Magnetni momenat cele nanočestice teži da se orijentiše u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja. Superparamagnetizam se pojavljuje u feromagnetnim i ferimagnetnim nano česticama. Zbog malih dimenzija čestica, na dovoljno visokoj temperaturi može se postići vrednost energije koja je potrebna za promenu pravca magnetizacije nanočestice tzv. *energije anizotropije*. Na taj način pod uticajem temperature dolazi do spontanih promena pravca magnetnog momenta čestica– *superparamagnetne relaksacije*. Vreme između dve reorijentacije pravca magnetnog polja poznato je kao *vreme Nelove relaksacije*, τ_N . Ako se magnetizacija posmatra u vremenskom intervalu koji je mnogo duži od *Nelovog vremena relaksacije*, a nema spoljašnjeg magnetnog polja, stiče se utisak da je prosečna magnetizacija jednaka nuli, a čestica se nalazi u superparamagnetnom stanju. Vreme superparamagnetne relaksacije, τ , dato je sledećim izrazom:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

gde je ΔE energetska barijera između dve reorijentacije magnetnog polja, k Boltzmanova (*Boltzmann*) konstanta, T temperatura. Data relacija dobijena je na osnovu Nil-Braunovog modela (*Neel-Brown*)^{93,94}. Magnetna svojstva čestica prate se na osnovu vrednosti vremena relaksacije, a vreme merenja, τ_m , zavisi od eksperimentalne tehnike.

2.4. Sinteza magnetičnih nanokompozita suspenzionom kopolimerizacijom

Suspenzionna polimerizacija je jedna od najefikasnijih industrijskih tehnika za polimerizaciju preko slobodnih radikala⁹⁵. To je jednostavna i brza metoda za sintezu monodisperznih polimernih sfernih čestica (sa poluprečnikom u opsegu 1- 20 μm) u visokim prinosima⁹⁶. Najčešće se primenjuje za sintezu polimera iz akrilnih i stirenskih monomera⁹⁷. Ova vrsta taložne polimerizacije obično se izvodi u prisustvu pogodnih stabilizatora (čija je uloga održavanje koloidno stabilne disperzije) kako bi se sprečilo generisanje makroskopskih polimernih čestica nekontrolisane veličine. Neophodno je da se stabilizator rastvara u reakcionom medijumu, u kojem je rastvorena i monomerna faza, ali ne i polimer koji nastaje tokom sinteze. Sintetisani polimer se tokom polimerizacije taloži u kontinuiranoj fazi u obliku sfernih čestica.

Suspenzionna polimerizacija do sada je već uspešno primenjena za sintezu nanokompozita na bazi metilmetakrilata sa magnetitom⁹⁸ i srebrom⁹⁹. Ovakav pristup moguće je koristiti i za inkapsulaciju magnetnih nano čestica u diblok kopolimer [poli(etilenoksid-*co*-metakrilna kiselina)] matrice¹⁰⁰.

2.4.1. Sinteza glicidilmetakrilata i magnetita

Glicidil metakrilat (GMA) je komercijalno dostupan monomer, često korišćen kao prekursor u sintezi homopolimera ili kopolimera različitim metodama polimerizacije. Sintezu umreženog makroporoznog polimera poli(GMA-*co*-EGDMA) suspenzionom kopolimerizacijom u prisustvu smeše cikloheksanola i dodekanola kao inertne komponente, postavili su Švec i saradnici^{101,102}. Makroporozni proizvod nastao u takvom postupku ima oblik sfernih čestica, a udeo čestica nepravilnog oblika obično ne

prelazi 5% (na šta utiče brzina mešanja, udeo umreživača u monomernoj fazi i udeo dodekanola u inertnoj komponenti). Na osnovu rezultata do kojih su došli Švec i saradnici na polju sinteze kopolimera glicidilmetakrilata, GMA, i etilenglikoldimetakrilata, EGDMA suspenzionom kopolimerizacijom u prisustvu smeše cikloheksanola i dodekanola, Jovanović i saradnici otišli su korak dalje i pokazali da se umesto dodekanola može upotrebiti i neki drugi alifatični alkohol u inertnoj komponenti^{103,104}.

Svojstva čestica makroporoznog poli(GMA-*co*-EGDMA) su do sada vrlo detaljno ispitana. Utvrđeno je da stepen poroznosti tj. unutrašnja struktura (prisustvo, veličina i raspored pora) zavisi od uslova sinteze, tačnije vrste i udela inertne komponente (porogena koji se nakon završetka reakcije odstranjuje iz proizvoda) kao i umreživača u monomernoj fazi, a tek neznatno od naknadne obrade polimera^{98,99,101}. Utvrđeno je da ovo svojstvo polimera značajno utiče na sorpciju i da sa povećanjem unutrašnje površine čestica dolazi i do povećanja sorptivne moći.

Pokazalo se da je poli(glicidilmetakrilat) (PGMA) dobar nosač za različite nanočestice, kao što su bakar ili magnetit, a da je sam proces suspenzione polimerizacije *in-situ* vrlo efikasan i jednostavan za dobijanje polimernog nanokompozita¹⁰⁵. U literaturi se mogu naći opisane sinteze magnetičnog nanokompozita poli(glicidilmetakrilata) postupkom disperzione polimerizacije u vodenom alkoholnom rastvoru¹⁰⁶. Opisane su takođe polimerizacije glicidilmetakrilata u prisustvu magnetičnih nanočestica $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ prevučeni slojem bis[2-(metakriloiloksi)etil]fosfata¹⁰⁷, kao i sinteza metodom koprecipitacije magnetnih nanočestica Fe_3O_4 na poliglicidilmetakrilatu funkcionalizovanom etilendiaminom, metilakrilatom i polietilenaminom sukcesivno¹⁰⁸.

Magnetični nanokompozit glicidilmetakrilata, GMA, i etilenglikoldimetakrilata, EGDMA, sintetisan je uspešno metodom suspenzione kopolimerizacije u prisustvu magnetičnih nanočestica *in situ*¹⁰⁹. U ovom radu isti postupak suspenzione kopolimerizacije *in situ* primenjen je za sintezu magnetičnog nanokompozita, pri čemu su nanočestice magnetita prethodno obložene silanskim reagensom (3-aminopropil)trimetoksisilanom (APTMS), kako bi se smanjila magnetna samoagregacija čestica i oksidacija na vazduhu. Za oblaganje magnetita silanom primenjena je sonohemijaska metoda (na ultrazvučnom kupatilu). Primena ultrazvučnih

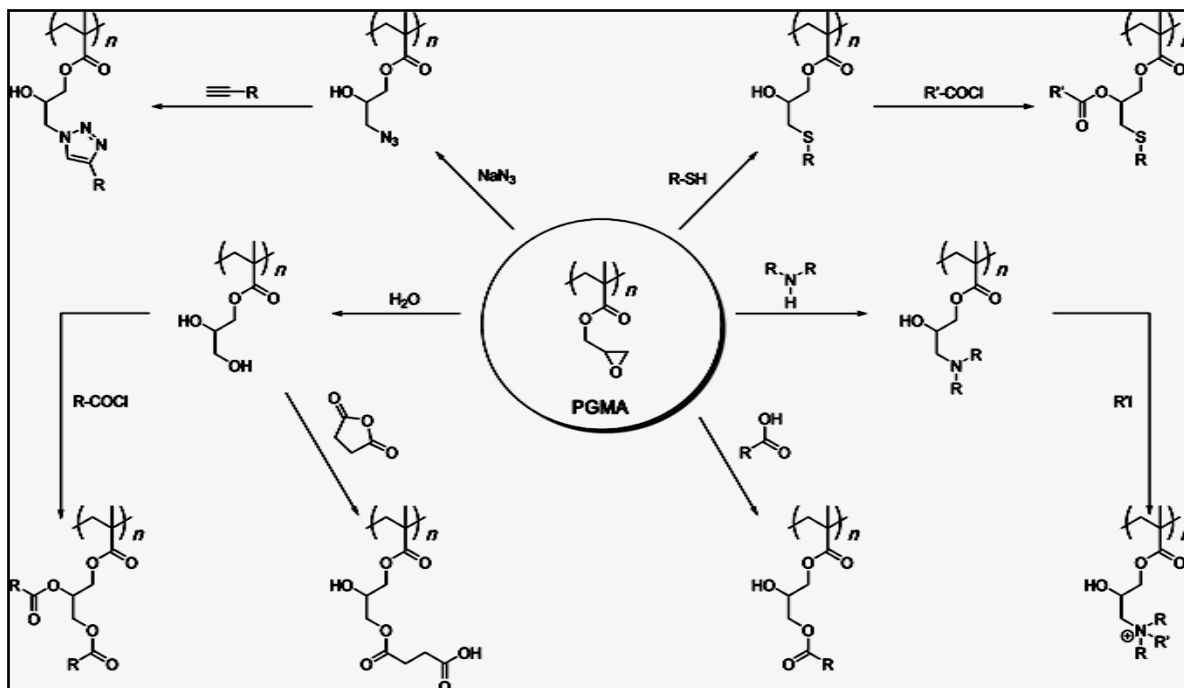
vibracija pokazala se veoma korisnom za pripremu nanokompozita⁴¹, jer omogućava dobru disperziju nanočestica i dovodi u sistem energiju neophodnu za raskidanje C–C veza, i formiranje dugolančanih radikalskih fragmenata, koji dalje mogu da nagrađe hemijske veze na površini nanočestice¹¹⁰.

2.4.2. Funkcionalizacija magnetičnog kopolimera glicidilmetakrilata

Funkcionalizacija polimera je hemijska reakcija kojom se uvode odgovarajuće funkcionalne grupe u polimerni lanac ili bočne grupe. Generalno funkcionalizovani polimeri se mogu sintetisati na dva načina- direktnom polimerizacijom funkcionalizovanih monomera i naknadnom funkcionalizacijom već sintetisanog polimera. Direktnom sintezom postiže se visoka čistoća proizvoda, ali raspored funkcionalnih grupa može biti nepravilan (na šta utiče sam odnos reagujućih komonomera). Naknadna funkcionalizacija polimera nosi sa sobom rizik nepotpunog odigravanja i pojave sporednih reakcija, što vodi slabijim prinosima.

Makroporozni hidrofilni kopolimeri na bazi glicidilmetakrilata, GMA, sadrže reaktivni epoksidni prsten koji podleže nukleofilnom otvaranju dejstvom različitih reagenasa, čime se uvode nove funkcionalne grupe u polimer (iminodiacetna, tiolna, azolna, amino itd.)¹¹¹ (Slika 5)¹¹².

U literaturi su opisane reakcije modifikacije makroporoznih polimera PGMA aminima¹¹³ kao i kopolimera poli(GMA-co-EGDMA)¹¹⁴. Funkcionalizacijom kopolimera na bazi GMA različitim aminima, mogu se dobiti specifični hidrofilni sorbensi. Amino-funkcionalizovani kopolimeri poli(GMA-co-EGDMA) imaju visok kapacitet i dobru selektivnost za jone teških metala sa dobrom kinetikom sorpcije^{115, 116, 117, 118}, a pored toga odlikuje ih i hemijska i termička stabilnost¹¹⁹.



Slika 5. Reakcije funkcionalizacije oksaciklopropanskog prstena poliglicidilmetakrilata različitim reagensima.¹¹²

2.5. Sorpcija u sistemu čvrste i tečne faze

Sorpcija je fizičko-hemijski proces koji dovodi do vezivanja jedne supstance (*sorbata*) za drugu supstancu (*sorbens*). Sorpcija je opšti termin koji se koristi kada je retencioni mehanizam koji se odvija na površini nepoznat. Specifične slučajeve sorpcije čine apsorpcija i adsorpcija. Apсорpcija je nakupljanje materije u unutrašnjost čvrste ili tečne faze, odnosno “upijanje” jedne supstance u drugu, što implicira da su faze u različitim agregatnim stanjima. Adsorpcija je pojava akumuliranja supstance na graničnoj površini faza.

Adsorbat/sorbat je materija koja se adsorbuje/sorbuje. Adsorbens/sorbens je materija na kojoj se nešto adsorbuje/sorbuje.

Proces sorpcije ostvaruje se fizičkim ili hemijskim vezivanjem jona ili molekula sorbata sa sorbansom. U zavisnosti od vrste interakcija koje se tom prilikom uspostavljaju razlikuju se hemisorpcija i fizisorpcija.

Hemisorpcija zasniva se na hemijskim interakcijama i karakterišu je:

- (a) hemijska selektivnost sorbata i sorbena, odnosno uspostavljanje hemijskih veza na aktivnim mestima na površini sorbena, zbog čega je obično monoslojna;
- (b) promene na elektronskom nivou koje se mogu pratiti promenom odgovarajućih fizičkih parametara: infracrvenom ili mikrotalasnom spektroskopijom, električnom provodljivošću;
- (c) mogućnost promene hemijske strukture sorbata u reakciji sa površinom sorbena, kada je i sam proces ireverzibilan;
- (d) visoke energetske promene, kao u klasičnim hemijskim reakcijama (za otpočinjanje hemisorpcije neophodno je dostizanje energije aktivacije).

Fizisorpcija se ostvaruje međumolekulskim silama (van der Valsove, vodonične veze). Karakteristike fizisorpcije su:

- (a) neselektivnost, ne postoje aktivna mesta na površini sorbena za koje se vezuje sorbat, zbog čega može biti i višeslojna pod određenim uslovima (porozni adsorbensi, odgovarajuća temperatura i pritisak);
- (b) nije praćena promenama na elektronskom nivou (ili su one minimalne) i ne mogu se detektovati spektroskopski;
- (c) sorbovani molekuli su hemijski identični molekulima koji se nalaze slobodni u fluidu (gas ili tečnost), tako da je proces reverzibilan;
- (d) energija vezivanja je niska, zbog čega je dominantna na nižim temperaturama, a inicijalna faza ne zahteva dostizanje energije aktivacije;
- (f) proces je ravnotežan, zavisi od pritiska i temperature (raste sa povećanjem pritiska a opada sa povećanjem temperature kod gasova)¹²⁰.

2.5.1. Kinetika sorpcije: modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Jelovičev i model unutarčestične difuzije

Za analizu mehanizma sorpcije neophodno je razmotriti sve faze procesa: difuziju kroz rastvor, difuziju kroz granični sloj oko površine sorbena, difuziju kroz poroznu strukturu sorbena (unutarčestična difuzija) i vezivanje za aktivna mesta na površini sorbena¹²¹. Svaka pojedinačna faza odigrava se određenom brzinom a najsporija određuje ukupnu brzinu sorpcije (mehanizam uskog grla) i obično je to hemijsko vezivanje za aktivna mesta na površini¹²². Određivanje ograničavajućeg

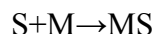
stupnja brzine može rasvetliti mehanizam procesa sorpcije¹²². Postoji veliki broj kinetičkih modela baziranih na različitim pretpostavkama o ograničavajućoj fazi. Svaki od njih omogućava da se na osnovu eksperimentalnih podataka matematičkim modelom izračunaju odgovarajući kinetički parametri, kao i koeficijent korelacije ili determinacije, R^2 , koji pokazuje u kojoj meri eksperimentalni podaci odgovaraju modelovanim vrednostima (0-1).

Difuzioni modeli postavljeni su na hipotezi da je difuzija limitirajuća faza procesa sorpcije i uzimaju u razmatranje proces difuzije (bilo da je u pitanju kretanje kroz film oko površine sorbensa (eksterni modeli prenosa mase) ili unutar same čestice poroznog sorbensa (interni difuzioni modeli).

Za razliku od difuzionih, adsorpcioni modeli razmatraju fazu adsorpcije kao najsporiju fazu koja određuje brzinu procesa.

2.5.1.1. Kinetički model pseudo-prvog reda

Model pseudo-prvog reda opisuje ireverzibilne sorpcije:



gde su: S adsorpcioni centri, a M sorbat.

Model se bazira na sledećim pretpostavkama: da se sorpcija ostvaruje isključivo na aktivnim mestima na površini sorbensa, da ne postoji međusobna interakcija sorbata na površini sorbensa, usled čega energija procesa sorpcije nije uslovljena pokrivenošću površine, kao i da maksimalni kapacitet sorpcije odgovara zasićenju površine sorbensa u mono-sloju.

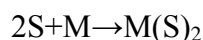
Brzina sorpcije opisana ovim modelom proporcionalna je broju aktivnih adsorpcionih mesta na površini sorbensa¹²¹.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (2)$$

gde je: Q_e ravnotežni kapaciteta sorpcije, Q_t trenutni kapacitet sorpcije.

2.5.1.2. Kinetički model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda uzima u obzir iste pretpostavke kao i model pseudo-prvog reda, pri čemu se sorpcija može predstaviti na sledeći način:



gde su: S- sorpciona mesta, M-sorbat.

Brzina sorpcije proporcionalna je kvadratu broja aktivnih adsorpcionih mesta na površini sorbensa.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

gde je: Q_e ravnotežni kapaciteta sorpcije, Q_t trenutni kapacitet sorpcije

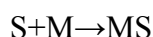
Na osnovu ovog kinetičkog modela moguće je izračunati vreme za koje se postiže polovina vrednosti ravnotežnog kapaciteta sorpcije pri zasićenju - poluvreme sorpcije $t_{1/2}$ (min) prema sledećem izrazu:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e} \quad (4)$$

gde je: Q_e ravnotežni kapaciteta sorpcije, k_2 konstanta brzine za model pseudo-drugog reda.

2.5.1.3. Jelovičev kinetički model (Elovich)

Kinetika Jelovičevog modela može se predstaviti jednačinom:



Model polazi od pretpostavki da se sorpcija javlja na aktivnim mestima, ali da postoji međusobna interakcija sorbata vezanog na površinu sorbensa i da energija sorpcije raste linearno sa pokrivenošću površine.

Brzina sorpcije po Jelovičevoj jednačini data je sledećom jednačinom :

$$\frac{dQ_t}{dt} = a_e \cdot e^{-b_e Q_t} \quad (5)$$

gde su: a_e početna brzina sorpcije ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ili $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), b_e parametar određen prekrivenošću površine koja zavisi od aktivacione energije kod hemisorpcije ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ili $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$)¹²³.

2.5.1.4. Kinetički model unutarčestične difuzije (IPD- Inter particle diffusion)

Kod poroznih sorbenata u procesu sorpcije neophodno je uzeti u obzir uticaj unutarčestične difuzije na ukupnu brzinu sorpcije. Jednačina za difuziju unutar čestica data je izrazom:

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C_{id} \quad (6)$$

gde je: K_{id} konstanta brzine difuzije unutar čestica ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$), a C_{id} predstavlja debljinu graničnog sloja ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Vrednosti K_{id} i C_{id} mogu se dobiti ekstrapolacijom linearnog dela funkcije Q_t od $t^{1/2}$ iz nagiba odnosno odsečka¹²⁴. Iz grafika zavisnosti ove funkcije (odnosno položaja prave u odnosu na koordinatni početak) moguće je odrediti koji stupanj kontroliše ukupnu brzinu procesa sorpcije. Za slučaj kada prava prolazi direktno kroz koordinatni početak, difuzija u porama je jedini stupanj od koga zavisi brzina sorpcije, dok u suprotnom na brzinu utiče i difuzija kroz granični sloj, pri čemu parametar C_{id} prikazuje koliki je taj doprinos¹²⁵. Obično se primenom IPD modela dobijaju različiti intervali u kojima je zavisnost funkcije linearna, što se u fizičkom smislu pripisuje različitim fazama u procesu sorpcije koji kontrolišu ukupnu brzinu. Obično prvi linearni stupanj opisuje difuziju sorbata kroz rastvor do graničnog sloja. Drugi segment predstavlja difuziju kroz makropore i dosta je sporiji, dok u trećem segmentu najsporiji proces difuzije kroz mikropore dovodi do potpunog zasićenja i ravnoteže sorpcije.

2.5.2. Modeli adsorpcionih izoterma: Lengmirov, Frojndlihov i Temkinov

Adsorpciona izoterma je funkcija zavisnosti količine sorbovane supstance od koncentracije ili pritiska (za tečnosti odnosno gasove) u stanju termodinamičke ravnoteže pri konstantnoj temperaturi. Na osnovu izoterma moguće je odrediti mehanizam sorpcije i prirodu interakcija između sorbata i sorbensa. Teorijski modeli

izvode se linearizacijom eksperimentalnih podataka u adsorpcijske izoterme. U ovom radu primenjeni su modeli za Lengmirovu (*Langmuir*)¹²⁶, Frojndliovu (*Freundlich*)¹²⁷ i Temkinovu (*Temkin*)¹²⁸ izotermu, prikazani jednačinama 7, 8 i 9.

Lengmirov model	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (7)$
Frojndliov model	$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$
Temkinov model	$Q_e = R \frac{T}{b_t} \ln KT + R \frac{T}{b_t} \ln C_e \quad (9)$

U jednačini (7): Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) predstavlja ravnotežnu količinu sorbovanih oksianjona, a C_e ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) ravnotežnu koncentraciju i Q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) maksimalni kapacitet sorpcije. K_L ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$) je Lengmirova izotermička konstanta koja je određena afinitetom vezivanja za aktivna mesta.

U jednačini (8): K_F ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$) predstavlja Frojndliovu konstantu, n izotermalni eksponent, određen iz logaritamske funkcije $\log Q_e$ od $\log C_e$.

U jednačini (9): b_t je termička Temkinova konstanta adsorpcije ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), K je ravnotežna Temkinova konstanta vezivanja ($\text{dm}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ ili $\text{dm}^3\cdot\text{mmol}^{-1}$), R je univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

U osnovi Lengmirovog modela adsorpcijske izoterme je pretpostavka da maksimalna količina sorbata odgovara zasićenju pri monoslojnoj sorpciji. Efikasnost procesa sorpcije predstavljena je Lengmirovim bezdimenzionalnim ravnotežnim parametrom R_L ¹²⁹:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (10)$$

Parametar R_L određuje efikasnost sorpcije na sledeći način: za $R_L > 1$, proces sorpcije nije favorizovan; kada je $R_L = 1$, proces sorpcije je linearan; ako je $0 < R_L < 1$, proces sorpcije je favorizovan i kada je $R_L = 0$, proces sorpcije je ireverzibilan.

Frojdnljov model izoterme opisuje heterogene sisteme u kojima je proces sorpcije reverzibilan i odvija se samo u jednom sloju. Vrednost parametra K_F opisuje stepen sorpcije, dok vrednost $1/n$ daje faktor odstupanja od linearnog stepena sorpcije.

Temkinov model izoterme može se primeniti i za fizičku i za hemijsku adsorpciju, bazira se na pretpostavci da se sorbat raspoređuje uniformno po površini sorbensa i da se zbog međusobne interakcije molekula sorbata na površini toplota sorpcije svih molekula smanjuje linearno sa pokrivenošću površine sorbensa¹³⁰. Faktor koji opisuje međusobne interakcije molekula sorbata određuje se iz odsečka funkcije zavisnosti Q_e od $\ln C_e$.

2.5.3. Sorpcija na amino-funkcionalizovanim kopolimerima poli(GMA-co-EGDMA)

Proces sorpcije jona na makroporoznim kopolimerima zavisi od različitih parametara kao što su struktura samog polimera (poroznost, specifična površina, koncentracija i veličina čestica), struktura liganda (način koordinacije i priroda ligatorskih atoma), uslovi sorpcije (početna koncentracija jona metala, pH, prisustvo drugih konkurentnih jonskih vrsta), kinetički parametri sorpcije i termodinamička stabilnost formiranog kompleksa^{118,131}. Sama sorpcija jona na kopolimeru obuhvata različite mehanizme vezivanja poput helatiranja (koordinacije), privlačenja elektrostatičkim interakcijama ili se odvija jonoizmenjivačkim mehanizmom^{117,118,132,133,134}, a funkcionalne grupe su reaktivna mesta za uspostavljanje interakcija, zbog čega imaju presudan uticaj na selektivnost kopolimera u sorpciji odgovarajućih jona.

Kopolimer poli(GMA-co-EGDMA) funkcionalizovan etilendiaminom, pokazao se kao efikasan sorbens za jone: Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) i Pt(IV) u kompetitivnim i nekompetitivnim uslovima¹¹⁷. Visoku selektivnost ovaj sorbens pokazao je i prema jonima: Rh(III), Au(III) i Pt(IV)¹³⁵, kao i jonima Cr(VI)¹³³.

2.6. Svojstva ispitivanih oksianjona

U ovom radu ispitana je sorpcija oksianjona metala: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- , WO_4^{2-} na magnetičnom aminofunkcionalizovanom polimernom nanokompozitu 10MAGSi-SGE-60-deta. Pored oksianjona metala koji su bili glavni predmet istraživanja, ispitana je i sorpcija oksianjona: metaloida HAsO_4^{2-} i nemetala SeO_4^{2-} , kako bi svi aspekti analize bili upotpunjeni.

Ispitivani oksianjoni metala pripadaju prelaznim d-metalima, a prema IUPAC preporukama označavanja grupa Periodnog sistema elemenata¹³⁶ klasifikuju se na sledeći način:

5. grupa- vanadijum (IV perioda);
6. grupa- hrom (IV perioda), molibden (V perioda), volfram (VI perioda);
7. grupa- renijum (VI perioda).

2.6.1. Prelazni metali: hrom, molibden, renijum, vanadijum, volfram

Prelazni metali su elementi koji imaju delimično popunjene (polupopunjene) d ili f orbitale u osnovnom stanju. Klasifikovani su u grupe prema poslednjoj popunjenoj elektronskoj orbitali: 3d (od Sc do Cu), 4d (od Y do Ag), 5d (od Hf do Au) i f-grupu (koju čine lantanoidni elementi od La do Lu i aktinoidni elementi od Ac do Lr), ukupno ima 56 ovakvih elemenata. Hemija d-grupe elemenata i f-grupe značajno se razlikuje¹³⁷. U literaturi prelazni metali često se klasifikuju kao *teški metali*, a razlog leži u njihovoj velikoj gustini od preko $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Mnogi od njih spadaju u oligoelemente neophodne za osnovne metaboličke procese u ljudskom organizmu. Gvožđe, cink, mangan, kobalt i bakar učestvuju u aktivaciji velikog broja enzima, regulaciji aktivnosti DNK, sintezi RNK i proteina; zbog čega njihov manjak može dovesti do ozbiljnih metaboličkih poremećaja. Međutim, neki teški metali kao što su olovo, kadmijum, kalaj, kobalt, živa, arsen, bakar, nikl, hrom i molibden imaju toksične, kancerogene i teratogene efekte na ljudski organizam u većim koncentracijama.

Zbog visoke toksičnosti, sklonosti ka bioakumulaciji, otpornosti na biodegradaciju u površinskim vodama i zemljištu, teški metali predstavljaju ozbiljan rizik za zdravlje živih bića i životnu sredinu. U vodi se sporo razgrađuju, a

metaboličkim procesima se ne mogu detoksikovati. Njihova toksičnost zavisi od pH sredine, koncentracije rastvorenog kiseonika, magnezijumovih i kalcijumovih jona (tvrdoće vode) i drugih prisutnih jonskih vrsta. Poznato je da se teški metali geohemijskog porekla u zemljištu nalaze najvećim delom u obliku silikata, sulfida i oksida, koji su slabo rastvorljivi u prirodnim uslovima, zbog čega ne predstavljaju visok faktor rizika. Nasuprot tome teški metali iz antropogenih izvora, najčešće su u površinskim slojevima tla i u rastvorljivom jonskom obliku. Izvori teških metala su rudnici, topionice, industrijska postrojenja za proizvodnju i preradu metala, nafte, đubriva, boja, tekstila, hartije, i saobraćaj¹³⁷.

2.6.1.1. Hrom

Hrom je prelazni d-metal 6. grupe IV periode. Javlja se u različitim jedinjenjima u oksidacionim stanjima od -4 do +4, a u prirodi najčešće u obliku trovalentnog Cr(III) i šestovalentnog Cr(VI). Za razliku od trovalentnog, šestovalentni hrom je jako oksidaciono sredstvo, izrazito toksičan i dokazani karcinogen¹³⁸, zbog čega se nalazi na listi opasnih zagađivača vazduha HAP (*Hazardous air pollutants*) Američke agencije za zaštitu životne sredine US EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*) (2004). Prema smernicama SZO (Svetske zdravstvene organizacije) maksimalno dozvoljena koncentracija hroma je $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ u pijaćoj vodi¹³⁹. Antropogeni izvori emisije hroma su proizvodnja i obrada metala, građevinska industrija, industrija boja i saobraćaj¹⁴⁰. Iz vazduha suvom i mokrom depozicijom hrom brzo dospeva do vode i zemljišta. Kako ne podleže biodegradaciji brzo dostiže kritične koncentracije koje predstavljaju rizik za životnu sredinu. Razvijene su različite tehnike za uklanjanje hroma iz otpadnih voda koje se baziraju na: elektrohemijском taloženju¹⁴¹, flokulaciji¹⁴², jonskoj izmeni¹⁴³, adsorpciji^{114,133}, posebno bioadsorpciji¹⁴⁴, ultrafiltraciji/nanofiltraciji i reverznoj osmozi^{145,146}. Magnetične mikrosfere poli(glicidilmetakrilata) funkcionalizovane polietilenaminom pokazale su visoku efikasnost za uklanjanje jona Cr(VI)¹⁰⁸.

2.6.1.2. Molibden

Molibden je prelazni d-metal 6. grupe V periode, i predstavlja oligoelement. Javlja se u oksidacionim stanjima od -2 do +6. Molibden ima mogućnost koordinacije od 4 do 8 liganada i gradi komplekse različitih geometrija. Gradi veliki broja hemijskih

jedinjenja sa različitim neorganskim i organskim elementima (kiseonik, fluor, hlor, sumpor i sl.). Molibden se koristi u metalurgiji, za proizvodnju i preradu čelika, za proizvodnju maziva i kao veštačko đubrivo. Prema dosadašnjim saznanjima ne pokazuje visok toksikološki rizik za živi svet¹⁴⁷. Koncentracije molibdena u prirodnim vodama nisu zabrinjavajuće (niže od $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zbog čega do sada nije bilo potrebe za SZO preporukama o maksimalnim dozvoljenim koncentracijama u pijaćoj vodi¹³⁹. U literaturi opisana je sorpcija molibdatnog anjona iz vodenog rastvora na magnetičnom kopolimeru GMA i divinilbenzena, funkcionalizovanog tetraetilenpentaaminom¹⁴⁸. Sorpcija Mo(VI) oksianjona opisana je takođe na magnetičnom amino-funkcionalizovanom poli(GMA-co-EGDMA)¹⁴⁹.

2.6.1.3. Renijum

Renijum je prelazni d-metal 7. grupe VI periode, prisutan u Zemljinoj kori u veoma niskoj koncentraciji zbog čega spada u *retke metale*. Renijum ima izrazito visoku tačku topljenja ($3180 \text{ }^\circ\text{C}$) nižu jedino od volframa ($3380 \text{ }^\circ\text{C}$). Takođe ima visoku specifičnu težinu ($21,4 \text{ N}\cdot\text{m}^{-3}$). Karakteristično valentno stanje renijuma je +7, ali se u različitim jedinjenjima može naći i u oksidacionim stanjima -1, +1, +2, +4, +5 i +6. Renijum se dobija kao sporedni proizvod u proizvodnji bakra i preradom halkopirita. Obično se nalazi u rudama zajedno sa molibdenom i volframom¹⁵⁰. Ovaj metal ima neobičnu kombinaciji hemijskih i metalurških svojstava, zbog čega je hemija kompleksa okso-renijuma predmet intenzivnih istraživanja u pravcu primene u hemijskim reakcijama i biološkim sistemima. Kao homogeni katalizatori, okso-renijum kompleksi koriste se u organskim sintezama^{151,152}, dok su visoko valentni okso-renijumski kompleksi odlični katalizatori za oksidacione reakcije, kao što je oksidacija alkena, sulfida i piridina^{153,154}. Sa druge strane pokazuju visoku biološku aktivnost (antikancerogenu, antibakterijsku, antifungalnu)^{155,156,157}. Sorpcija oksianjona Re(VII) opisana je na magnetičnom aminofunkcionalizovanom poli(GMA-co-EGDMA)¹⁴⁹.

2.6.1.4. Vanadijum

Vanadijum je prelazni d-metal 5. grupe IV periode, široko rasprostranjen u prirodi kao mikroelement. Nalazi se u Zemljinoj kori u obliku 65 različitih minerala, a najrasprostranjeniji je u obliku vanadinita $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, deskloizita

Pb(Zn,Cu)[OH(VO₄)], karnotita [K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O] i patronita VS₄ (vanadijum-sulfid). Prirodni izvori vanadijuma u atmosferi su prašina (usitnjene čestice tla), morski aerosol i vulkanska emisija, a antropogeni industrijski procesi i procesi prerade foslinih goriva. Štetni efekti vanadijuma zavise od načina unošenja i hemijskog oblika, a najopasniji jeste petovalentni vanadijum. Jedinjenja vanadijuma nisu na listi opasnih supstanci, međutim akutna izloženost prašini vanadijum-peroksida može izazvati iritacije očiju, sluznice grla i nosa, dok hronična može da dovede i do bronhitisa i pneumonije. Maksimalno dozvoljena koncentracija vanadijum(V)oksida u vazduhu radnog okruženja je 0,05 mg·m⁻³¹⁵⁸.

2.6.1.5. Volfram

Volfram je prelazni d-metal 6. grupe VI periode, koji se u različitim jedinjenjima nalazi u oksidacionim stanjima od -2 do +6 (osim u +1). Najstabilnija su jedinjenja volframa sa oksidacionim brojem +5 i +6. U kompleksnim jedinjenjima volfram može da koordinuje do devet liganada, osim kada se nalazi u kombinaciji sa peroksidnim jonima - tada koordinacioni broj ide i do 13. Heksavalentna oksid-jedinjenja volframa pokazuju sklonost ka kondenzaciji u klastere od 6 i 12 atoma, u kojima su atomi volframa međusobno povezani kiseoničnim mostovima¹⁵⁹. Volfram je najzastupljeniji u rudama kao volframit (Fe,Mn)WO₄, šelit (CaWO₄), hibnerit (MnWO₄) i ferberit (FeWO₄); i primarno se dobija preradom ovih minerala¹⁶⁰. Volfram i njegova jedinjenja pokazuju generalno nisku toksičnost u poređenju sa većinom drugih metala.

2.6.2. Arsen

Arsen je metaloid 15. grupe IV periode periodnog sistema, široko rasprostranjen u Zemljinoj kori, prisutan u 150 različitih vrsta minerala. U prirodnim vodama javlja se uglavnom u obliku oksianjona arsenata As(V) i arsenita As(III) (arsenit dominira u anaerobnim uslovima)¹³⁹.

Procenjeno je da je jedna trećina od ukupne količine arsena u atmosferi prirodnog porekla (iz vulkanskih gasova) a veći deo proizvod ljudskih aktivnosti (rudarstvo, poljoprivreda, drvna industrija). Kada se nađe u atmosferi, arsen se uglavnom adsorbuje na čestice prašine i površinu tla gde je prisutan u neorganskom

obliku. Nivo arsena u vazduhu nije zabrinjavajući. Zagađenje vode arsenom je ozbiljan problem zbog njegovog izraženo negativnog uticaja na ljudsko zdravlje- od kancerogenih efekata usled hronične izloženosti, do smrti akutnim trovanjem^{161,162}. Zbog toga preporuke SZO ograničavaju maksimalnu koncentraciju arsena u pijaćoj vodi na $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ¹³⁹. Za uklanjanje arsena iz otpadnih voda razvijene su različite metode: flokulacija, membranska separacija i adsorpcija^{163,164,165}. Adsorptivne metode su se pokazale kao veoma efikasne, a hidratirani gvožđe(III)oksid pokazao je visok potencijal za uklanjanje arsena iz otpadnih voda¹⁶⁶. U literaturi je opisana sorpcija jona As(V) iz vodenog rastvora na magnetičnom amino-funkcionalizovanom polimernom kompozitu glicidilmetakrilata i celuloze¹⁶⁷.

2.6.3. Selen

Selen je nemetal 16. grupe IV periode periodnog sistema, široko zastupljen element u Zemljinoj kori, najvećim delom u sulfidnim mineralima. Lako podleže oksidaciji iz elementarnog stanja do +4 i +6. Sadržaj selena u zemljištu zavisi od hidrogeoloških uslova, vrste i sastava tla, a sam selen neophodan je kao oligoelement za normalnu funkciju živih organizama. Preporučena dnevna doza selena u ljudskoj ishrani je između 100 i 200 pg/dan, biljke ga koriste iz tla u obliku selenata, selenita ili organskog selena. Međutim, u zavisnosti od hemijskog oblika u kojem se nalazi, selen može biti i toksičan i kao takav nepoželjan za životnu sredinu. Najveća količina selena iz antropogenih izvora oslobađa se pri procesu prerade sulfidnih ruda bakra¹⁶⁸. U komercijalne svrhe selen se koristi za proizvodnju fotoelektričnih ćelija. Prema preporukama SZO maksimalna koncentracija selena u pijaćoj vodi je $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ¹³⁹. Uklanjanje selena nije moguće standardnim tretmanima pripreme pijaće vode, već je potrebna primena adsorpcije, jonske izmene, reverzne osmoze ili nanofiltracije¹³⁹. Adsorpcije selena ispitivane su na različitim materijalima. Prirodni mineral getit $\alpha\text{-FeO(OH)}$, pokazao se kao vrlo efikasan sorbens za uklanjanje selena iz vode¹⁶⁹. U sorpciji selena takođe visoku efikasnost pokazali su nakompoziti ugljeničnih vlakana obloženi nanočesticama gvožđe(III)oksida (Fe_2O_3)¹⁷⁰, kao i kopolimer glicidilmetakrilata i etilendimetakrilata modifikovan etilendiaminom¹⁷¹.

2.7. Priroda vezivanja jona za polimer u procesu sorpcije

Procesi na granici faza kao što su adsorpcija i formiranje filmova na čvrstoj površini, koji su rezultat međusobnog dejstva tečnog i čvrstog supstrata, u poslednje vreme proučavaju se korišćenjem molekulskih simulacija^{172,173}, integralnih jednačina¹⁷⁴ i primenom Teorije funkcionala gustine DFT (*Density Functional Theory*)^{175,176,177}. Među navedenim pristupima DFT je najnaprednija u opisu međupovršinskih svojstava¹⁷⁸.

Vezivanje jona za magnetični nanokompozit ostvaruje se preko funkcionalnih grupa (liganada) koje predstavljaju aktivna mesta. Proces sorpcije može se posmatrati kao suma jediničnih interakcija na nivou jon-ligand nanokompozita. Jediničnu interakciju moguće je proučavati primenom teorijske analize geometrije i stabilnosti kompleksa. Izbor odgovarajuće metode za proučavanje prirode interakcija predstavlja veliki izazov¹⁷⁹.

Molekulsko modelovanje podrazumeva primenu teorijskih i računskih metoda za opisivanje molekulskih sistema (kako malih molekula tako i složenih bioloških molekula i polimernih materijala). Metode molekulskog modelovanja danas se već standardno koriste za proučavanje: strukture, dinamike, površinskih svojstava i termodinamike neorganskih, bioloških i polimernih sistema. Razlikuju se dva koncepta:

- Molekulska mehanika koja definiše atom kao najmanju jedinicu sistema;
- Kvantna hemija koja polazi od nivoa elektrona svakog atoma.

Molekulska mehanika zasnovana je na klasičnom Njutnovskom (*Newton*) pristupu razmatranja interakcija između susednih atoma (koji su predstavljeni tačkastim naelektrisanjima sa pridruženom masom). Unutrašnja energija sistema predstavljena je funkcijom (U) koja predstavlja zbir potencijalnih i kinetičkih energija sistema u celini. Metode koje minimizuju potencijalnu energiju nazivaju se metodama minimizacije energije, dok se metode koje modeluju ponašanje sistema u zavisnosti od vremena nazivaju molekulskom dinamikom.

2.7.1. Teorija funkcionala gustine- DFT (*Density Functional Theory*)

Već duže vreme DFT metoda, poznata kao Teorija funkcionala gustine, koristi se za kvantno mehaničke proračune, ali u poslednje vreme sve više i za proračune površinskih energija molekula, odnosno ispitivanje strukture, magnetnih i elektronskih svojstava materijala. DFT nalazi primenu i u modelovanju sorpcije metala na mineralima, u sistemima čvrsto/tečno¹⁸⁰, analizi selektivnosti vezivanja prelaznih metala za biomolekule¹⁸¹ kao i heterociklične derivate koji sadrže atome kiseonika, azota i fosfora na osnovu energije vezivanja¹⁸².

DFT metoda tretira elektronsku gustinu kao funkcija prostora i vremena, a određuje ukupnu energiju sistema kao sumu šest energetske doprinosa:

$$E_{DFT} = E_{NN} + E_T + E_V + E_{coul} + E_{exch} + E_{corr} \quad (2)$$

Svaki doprinos predstavlja privlačne ili odbojne interakcije na elementarnom nivou, odnosno: odbojne interakcije atomskih jezgara E_{NN} , privlačne interakcije jezgra i elektrona E_V , klasične Kulonove (*Coloumbo*) odbojne interakcije između elektrona E_{coul} , kinetičku energiju kretanja elektrona E_T , specifične energetske interakcije između elektrona E_{exch} i međusobnu korelaciju kretanja elektrona sa suprotnim spinovima E_{corr} . Postoje različiti pristupi za izračunavanje specifičnih interakcija i međusobne korelacije kretanja elektrona, a suština je određivanje elektronske i atomske strukture osnovnog stanja sistema, što se postiže izračunavanjem ukupne energije i kasnijom minimizacijom te energije u odnosu na konstante u kristalnim strukturama, odnosno, položaje jezgara i elektronske stepene slobode.

2.7.2. Analiza kristalnih struktura na osnovu Kembričke baze podataka- CSD (*Cambridge Structural Database*)

CSD (Kembrička baza kristalnih struktura) je svetska baza (repozitorijum) kristalnih struktura metalo-organskih molekula i malih organskih molekula ustanovljena 1965. godine. Sa preko 900 000 struktura predstavlja jedinstvenu elektronsku bazu koja sadrži kompletne bibliografske podatke, sa XRD spektrima i koordinatama atoma i jona

koji određuju trodimenzionalnu strukturu jona u kristalu. Analiza kristalnih struktura je korisna metoda kako za konformacionu analizu, tako i za supramolekulsku strukturu.

2.7.3. Solvatacioni model- SMD (*Solvent Model Density*)

Molekuli se mogu modelovati u vakuumu ili u prisustvu rastvarača kao što je voda. Simulacije sistema u vakuumu nazivaju se *simulacijama u gasnoj fazi*, dok se simulacije koje uključuju prisustvo molekula rastvarača nazivaju *eksplicitnim simulacijama rastvarača*. Osobine rastvarača utiču na reaktivnost i strukturu rastvorene supstance, jer pri međusobnoj interakciji dolazi do promene elektronske strukture molekula same supstance ali i molekula rastvarača u neposrednoj blizini. Takva interakcija rezultuje stvaranjem dinamičkih molekulskih formacija (klastera), solvatisanih kompleksa većeg ili manjeg stepena uređenosti.

Eksperimentalnim metodama može se pratiti uticaj rastvarača na rastvorenu supstancu na makroskopskom nivou za celokupan sistem, dok informacije o ponašanju nekoliko ili samo jednog molekula (jona) u takvom sistemu mogu pružiti računске metode. U računarskoj hemiji postoje dva modela rastvarača: eksplicitan i implicitan.

Eksplicitan model bolje opisuje proces solvatacije na nivou jednog molekula (jona) rastvorene supstance i okolnih molekula rastvarača– tzv. mikrosolvataciju.

U implicitnom modelu, rastvarač je definisan kao celina okarakterisana fizičko-hemijskim parametrima, bez eksplicitne predstave o molekulima rastvarača. U takvim modelima rastvorena supstanca se raspoređuje u *šupljine rastvarača*.

Model solvatacije zasnovan na elektronskoj gustini SMD u proračun uključuje interakcije kvantno-mehaničke gustine neelektrisanja rastvorenih molekula i rastvarača kao kontinuiranog medijuma definisanog osnovnim parametrima (dielektrična konstanta, indeks prelamanja, površinska energija, aromatičnost, elektronegativnost, kiselost i baznost), bez detalja na molekulskom nivou. Ovaj model je vrlo precizan, postavljen setom od 2821 podataka, a istovremeno i univerzalan jer se metoda SMD može primeniti na bilo koju rastvorenu supstancu (polarnu ili nepolarnu, sa ili bez neelektrisanja) u bilo kom rastvaraču, uključujući organske molekule u vodenim medijumima¹⁸³.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Korišćene hemikalije

Magnetični umreženi makroporozni kopolimer sintetisan je suspenzionom kopolimerizacijom glicidilmetakrilata, GMA p.a. (Merck, Nemačka) i etilenglikoldimetakrilata, EGDMA p.a. (Merck, Nemačka), uz prisustvo stabilizatora emulzije vodenog rastvora poli(vinilpirolidona), PVP p.a. trgovačkog naziva Kollidon 90 (Acros Organic, Belgija) i magnetita (veličine nanočestica <50 nm, $\geq 98\%$ čistoće) (Sigma-Aldrich, Nemačka) koji je prethodno obrađen silanizacionim reagensom (3-aminopropil)-trimetoksisilanom, APTMS p.a. (Sigma-Aldrich, Nemačka).

Za pripremu inertne komponente upotrebljeni su cikloheksanol p.a. (Fluka, Švajcarska) i 1-tetradekanol p.a. (Merck, Nemačka) a za ispiranje inertne komponente iz sintetisanih kopolimera tehnički etanol (Zorka Pharma, Srbija). Kao inicijator reakcije kopolimerizacije korišćen je 2,2'-azobisisobutironitril, AIBN p.a. (Merck, Nemačka) prethodno prečišćen prekrizacijom u metanolu p.a. (Zorka Pharma, Srbija).

Magnetični kopolimer 10MAGSi-SGE-60 funkcionalizovan je reakcijom sa dietilentriaminom, DETA p.a. (Sigma-Aldrich, Nemačka) u toluenu p.a. (Sigma-Aldrich, Nemačka) kao rastvaraču.

Vodeni rastvori oksianjona pripremljeni su rastvaranjem odgovarajućih soli p.a. čistoće u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivost $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$): natrijum-selenat Na_2SeO_4 (Acros Organic, Belgija), natrijum-arsenatdibaznipehtahidrat Na_2HAsO_4 (Sigma-Aldrich, Nemačka), kalijum-dihromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, Nemačka), natrijum-volframat dihidrat $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organic, Belgija), natrijum-molibdatdihidrat $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organic, Belgija), amonijum-metavanadat NH_4VO_3 (Acros Organic, Belgija), natrijum-perrenat NaReO_4 (Sigma-Aldrich, Nemačka).

Za podešavanja pH vodenih rastvora korišćena je u kiselom opsegu hlorovodonična kiselina, HCl (37% HCl, Sigma-Aldrich, Nemačka) a u baznom kalijum hidroksid, KOH (Sigma Aldrich, Nemačka).

3.2.1. Silanizacija nanočestica magnetita sa APTMS sonohemijском metodom

Magnetične nanočestice (5 g) dispergovane su u smeši rastvarača toluen/metanol (100 cm³, 50/50 w/w) i sonifikovane na ultrazvučnom kupatilu (Sonic 12 GT) tokom 30 minuta. Nakon toga izvršeno je uparavanje 50 cm³ rastvarača, pa dodato 50 cm³ metanola. Postupak uparavanja i dodavanja metanola ponovljen je dva puta na isti način. Kada je potpuno uklonjena voda, u suspenziju je dodato 5 cm³ APTMS, nakon čega je smeša zagrevana tokom 3 h na 50 °C uz mešanje. Silanizirane magnetne nanočestice su nakon hlađenja isprane etanolom i sušene u vakumu na 60 °C tokom 3 h.

3.2.2. Sinteza magnetičnog nanokompozita suspenzionom kopolimerizacijom

in situ

Magnetični nanokompozit (uzorak označen 10MAGSi-SGE-60) je sintetisan suspenzionom kopolimerizacijom preko slobodnih radikala. Reakcionu smešu činila je faza monomera suspendovana u vodenoj fazi. Vodenu fazu činili su 225,0 g dejonizovane vode i 2,25 g PVP. Monomerna faza sadržala je smešu monomera (29,2 g GMA i 19,5 g EGDMA, inicijator AIBN 0,5 g, inertnu komponentu (51,0 g cikloheksanola i 12,8 g tetradekanola) i 4,55 g silanizovanih magnetnih nanočestica. Monomerna faza je sonifikovana na ultrazvučnom kupatilu nakon čega je prebačena u reaktor za kopolimerizaciju (trogrli balon opremljen kondenzatorom, mehaničkom mešalicom, termometrom i ventilom za uvođenje gasovitog azota, uronjen u uljano kupatilo). Kopolimerizacija se odvijala tokom 2 h pri temperaturi od 75 °C, a zatim dodatno još 2 h pri temperaturi od 80 °C, sve vreme u struji azota uz mešanje mehaničkom mešalicom pri broju obrtaja od 250 o/min. Dobijene čestice kopolimera su prečišćene ispiranjem destilovanom vodom i etanolom, digestijom u etanolu tokom 12 h, a zatim osušene do konstantne mase u vakuum sušnici na 50 °C.

3.2.3. Funkcionalizacija magnetičnog kopolimera dietilentriaminom

Magnetični kopolimer je nakon sinteze funkcionalizovan dietilentriaminom¹¹⁸ na taj način što je 4,0 g uzorka 10MAGSi-SGE-60 (frakcija čestica prečnika od 0,15-0,30 mm) pomešano sa 10,0 g dietilentriaminu 125 cm³ toluena na sobnoj temperaturi

tokom 24 h. Smeša je zatim zagrevana tokom 6 h pri temperaturi od 80 °C uz mehaničko mešanje od ~200 o/min u reaktoru (dvogrli balon opremljen refluks kondenzatorom, mehaničkom mešalicom i termometrom, uronjen u uljano kupatilo). Funkcionalizovan magnetični kopolimer označen kao uzorak 10MAGSi-SGE-60-deta ispran je etanolom i osušen do konstantne mase u vakuum sušnici na 50 °C.

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Granulometrijska analiza

Analiza raspodela veličine čestica (granulometrija) urađena je metodom ručnog prosejavanja, kroz seriju sita različitih prečnika otvora (1,0; 0,63; 0,3; 0,15; 0,1 mm).

3.3.2. Živina porozimetrija

Metodom živine porozimetrije na brz i jednostavan način omogućen je uvid u strukturu pora uzorka za širok opseg prečnika od 0,5 μm do 3,5 nm u zavisnosti od primenjenog pritiska pod kojim se živa utiskuje u uzorak¹⁸⁴. Raspodela veličine pora određena je živinim porozimetrom na instrumentu Carlo Erba Porosimeter 2000 (Washington, USA, software Milestone 200).

3.3.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (ATR-FTIR)

Za strukturnu karakterizaciju ispitivanih uzoraka korišćena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) u ATR režimu (spektroskopija interne refleksije). Spektri su snimljeni na spektrometru Nicolet 380 (u opsegu 400 - 4000 cm⁻¹) sa rezolucijom od 2 cm⁻¹.

3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)

Morfologija površine čestica je proučena skenirajućim elektronskim mikroskopom sa energetski disperzivnom spektrometrijom (JEOL JSM-6610LV instrument opremljen EDS detektorom). U cilju povećanja elektroprovodljivosti prethodno je izvršeno naparavanje površine ispitivanih uzoraka tankim slojem zlata u vakumu. Usmereni elektronski snop reflektovan sa površine čestice pružio je prikaz hemijske strukture površine.

3.3.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Karakterizacija mikrostrukture uzorka urađena je primenom transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM JEM-1400 Plus Electron microscope) pod naponom od 120 kV i vlaknom tipa LaB6. Usmereni elektronski snop nakon propuštanja kroz uzorak pružio je prikaz unutrašnje morfologije čestica.

3.3.6. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je izvedena upotrebom instrumenta SDT Q600 (TA Instruments) u temperaturnom opsegu od 30–700 °C, pri brzini zagrevanje od 20 °C min⁻¹ (za masu uzorka manju od 10 mg) u struji gasovitog azota, brzine protoka 100 cm³·min⁻¹.

3.3.7. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Struktura uzorka je okarakterisana difrakcijom X-zraka (XRD analiza) na *X-ray difraktometru* (Ital Structure APD2000 u Bragg-Brentano) geometrijskom izvoru radijacije CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) i korakom od 0,02°·s⁻¹ u opsegu uglova difrakcije 2 θ od 10–70° (vremenski interval koraka: 1,0 s, širina koraka: 0,02°). Za vizuelizaciju kristalnih struktura na osnovu difrakcije X-zraka korišćen je program Powder Cell¹⁸⁵.

3.3.8. Magnetometrija superprovodnim kvantnim interferometrom (SQUID)

Magnetna svojstva sintetisanog uzorka nanokomozita određena su primenom visoko osetljivog uređaja za praćenje magnetnih interakcija, superprovodnog kvantno interferirajućeg magnetometra SQUID (Quantum Design MPMS-XL-5) (eng. Superconducting Quantum Interference Device), u promenljivom magnetnom polju od -5 T do 5 T. Izotermalna magnetizacija praćena je na 5 K i 300 K.

3.4. Ispitivanje sorpcije oksianjona na amino-funkcionalizovanom magnetičnom silaniziranom nanokompozitu 10MAGSI-SGE-60-deta

Za ispitivanje sorpcije pripremljeni su sveži monokomponentni rastvori oksianjona iz soli: $K_2Cr_2O_7$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $NaReO_4$, NH_4VO_3 , $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, Na_2HAsO_4 , Na_2SeO_4 . Ispitivanje sorpcije oksianjona Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V), Se (VI) iz vodenih rastvora je izvođeno u šaržnim uslovima, na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi (osim za termodinamička ispitivanja) uz konstantno mešanje na šejkeru (Fisher Scientific Orbital Shaker Model 361). Analiziran je uticaj vremena kontakta, početne koncentracije, početne pH i temperature, na sorpciju oksianjona $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , ReO_4^- , VO_3^- , WO_4^{2-} , $HAsO_4^{2-}$, SeO_4^{2-} na sorbensu 10MAGSi-SGE-16-deta. Promena koncentracije oksianjona u rastvoru nakon sorpcije merena je na uređaju ICP-OES (Perkin Elmer Model ICP400) primenom optičke emisije spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom.

Kapacitet sorpcije koji predstavlja količinu sorbovanih jona po jedinici mase sorbensa, Q ($mg \cdot g^{-1}$), izračunat je iz relacije:

$$Q = \frac{(C_i - C) \cdot V}{m} \quad (11)$$

gde je: C_i početna koncentracija rastvora ($mg \cdot dm^{-3}$), C koncentracija jona u rastvoru nakon sorpcije ($mg \cdot dm^{-3}$), V zapremina rastvora (dm^3), m masa sorbensa (g).

3.4.1. Uticaj početne pH vrednosti rastvora

Uticaj početne pH vrednosti rastvora na sorpcioni kapacitet amino-funkcionalizovanog kopolimera 10MAGSi-SGE-60-deta, ispitivan je iz monokomponentnih rastvora oksianjona zapremine 20 cm^3 , početnih koncentracija $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, u opsegu pH od 2,7 do 10,0 na sobnoj temperaturi tokom 60 minuta na sorbensu mase 0,2 g uz intenzivno mešanje na šejkeru (Fisher Scientific Orbital Shaker Model 361). Za podešavanje pH sredine korišćeni su rastvori 0,1M HCl i KOH. Vrednost pH je kontinualno praćena tokom trajanja eksperimenata pomoću pH-metra marke Eutech Instruments (Singapur). Po završenoj sorpciji mikropipetom je uzorkovano $0,2 \text{ cm}^3$ rastvora koji je zatim razblaženjem sa 5 cm^3 dejonizovane vode pripremljen za analizu na prisustvo odgovarajućeg jona na ICP-OES.

3.4.2. Kinetička ispitivanja– uticaj vremena kontakta

Uticaj vremena kontakta na sorpciju oksianjona na amino-funkcionalizovanom sorbensu analiziran je u pojedinačnim rastvorima zapremine 20 cm^3 , početnih koncentracija $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH = 5,92), u vremenskom intervalu od 0 do 180 min, na sobnoj temperaturi na masi sorbensa od 0,2 g uz intenzivno mešanje na šejkeru. Po završenoj sorpciji mikropipetom je uzorkovano $0,2 \text{ cm}^3$ rastvora koji je razblaženjem sa 5 cm^3 dejonizovane vode pripremljen za analizu na prisustvo odgovarajućeg jona na ICP-OES.

3.4.3. Izoterme– uticaj početne koncentracije rastvora jona

Uticaj početne koncentracije oksianjona na kapacitet sorpcije amino-funkcionalizovanog nanokompozita 10MAGSGE-60-deta ispitan je za vrednosti početnih koncentracija u opsegu od 1 do $180 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, u monokomponentnim rastvorima zapremine 20 cm^3 (pH = 5,92) u toku 60 min na 0,2 g uzorka sorbensa na sobnoj temperaturi uz intenzivno mešanje na šejkeru. Po završenoj sorpciji $0,2 \text{ cm}^3$ datog rastvora razblaženo je zapreminom od 5 cm^3 dejonizovane vode čime je dobijen uzorak koji je dalje direktno analiziran na prisustvo odgovarajućeg jona na ICP-OES.

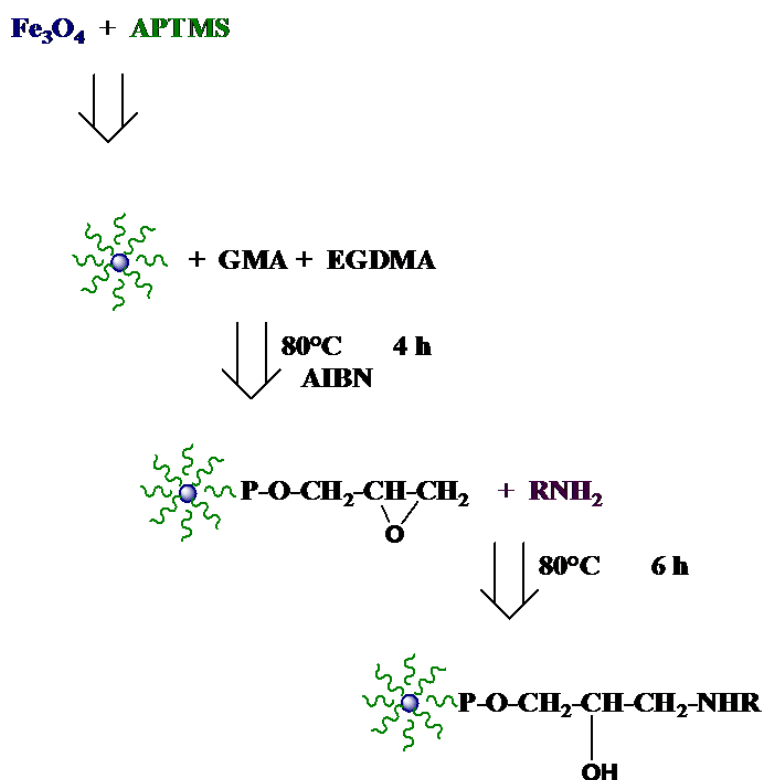
3.4.4. Termodinamika- uticaj temperature

Termodinamička ispitivanja su sprovedena na četiri temperaturene tačke: 298 K, 310 K, 328 K i 343 K na vodenom kupatilu sa termostatom (RM6 Lauda Brinkmann). Sorpcija oksianjona praćena je iz monokomponentnih rastvora početnih koncentracija $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (pH = 5,92) zapremine 20 cm^3 na 0,2 g amino-funkcionalizovanog sorbensa tokom 60 min. Po završenoj sorpciji $0,2 \text{ cm}^3$ datog rastvora razblaženo je zapreminom od 5 cm^3 dejonizovane vode i tako dobijen rastvor je direktno injektovan u uređaj za merenje ICP-OES.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Sinteza i karakterizacija osnovnog i amino-funkcionalizovanog magnetičnog kopolimera

U ovom radu sintetisan je magnetični kopolimer glicidilmetakrilata, GMA i etilenglikoldimetakrilata, EGDMA (10MAGSi-SGE-60) suspenzionom kopolimerizacijom *in situ*, u prisustvu nanočestica Fe_3O_4 , prethodno hemijski tretiranih silanizujućim agensom (3-aminopropil)trimetoksisilanom, APTMS, i naknadno funkcionalizovan dietilentriaminom (10MAGSi-SGE-60-deta). Hemijska stabilizacija magnetita silanizujućim agensom APTMS izvedena je sonohemijskom metodom (u ultrazvučnom kupatilu). Na Slici 6 dat je opšti prikaz sinteze amino-funkcionalizovanog silaniziranog magnetičnog kopolimera na bazi GMA i EGDMA u prisustvu silaniziranih magnetnih nanočestica.



Slika 6. Reakcioni mehanizam sinteze amino-funkcionalizovanog silaniziranog magnetičnog polimera.

4.1.1. Granulometrijska analiza

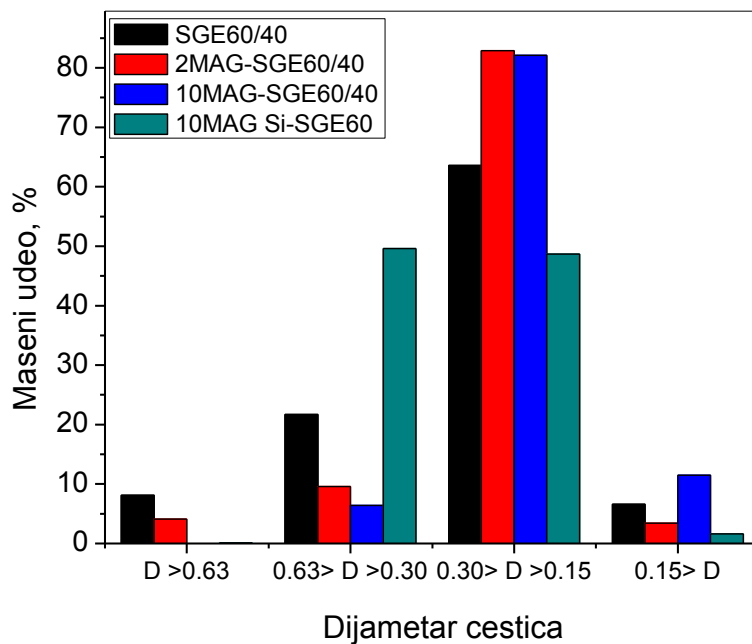
Sintetisani uzorak 10MAGSi-SGE-60 je propušten kroz sita dimenzija otvora prečnika od 0,15, 0,30 i 0,63 mm, pri čemu su dobijene četiri frakcije čestica. Podaci o granulometrijskoj raspodeli čestica dati su u Tabeli 2 i prikazani na Slici 7. U Tabeli 2 su uporedno prikazani i podaci za nemagnetični kopolimerni analog (SGE-60/40) kao i dva magnetična analoga bez silanizirajućeg agensa 2MAG-SGE-60/40 i 10MAG-SGE-60/40, sintetisana u okviru prethodnih istraživanja¹⁴⁹.

Tabela 2. Granulometrijska analiza različitih uzoraka kopolimera.

Oznaka uzorka	Udeo frakcije (w/w %)			
	Prečnik čestica			
	D >0,63 mm	0,63 > D >0,30 mm	0,30 > D >0,15 mm	0,15 > D mm
SGE-60/40 ^a	8,1	21,7	63,6	6,6
2MAG-SGE-60/40 ^b	4,1	9,6	82,9	3,4
10MAG-SGE-60/40 ^b	0,0	6,4	82,1	11,5
10MAGSi-SGE-60	0,1	49,6	48,7	1,6

^{a, b} literaturni podaci¹⁴⁹

Sinteza makroporoznog magnetnog poliglicidimetakrilata (mPGME) izvedena je u optimizovanim uslovima kako bi se postigla odgovarajuća raspodela dijametara tj. prečnika¹⁰³. Čestice prečnika dužine između 0,63 i 0,15 mm čine 98,3% w/w ukupne mase sintetisanog 10MAGSi-SGE-60, svega 1,6% w/w imaju sitniju a 0,1% w/w krupniju granulaciju. U poređenju sa nesilaniziranim magnetičnim analozima 10MAG-SGE-60/40 i 2MAG-SGE-60/40, kod kojih se javlja uža raspodela prečnika (preko 80% w/w je u opsegu 0,15-0,3 mm) u magnetičnom silaniziranom 10MAGSi-SGE-60 veća je zastupljenost frakcije čestica 0,3-0,63 mm, dok su čestice prečnika ispod 0,15 mm manje zastupljene.



Slika 7. Raspedela veličine čestica na osnovu prečnika.

4.1.2. Živina porozimetrija

U cilju karakterizacije poroznosti uzorka određeni su sledeći parametri: vrednost specifične zapremine pora, V_s , i dijametar pora koji odgovara vrednosti polovine zapremine, $D_{V/2}$, očitani sa eksperimentalne krive raspodele veličine pora (koja je određena metodom živine porozimetrije), specifična površina, $S_{s,Hg}$, dobijena iz integrala površine krive raspodele¹⁸⁶. Vrednosti ovih parametara su prikazane u Tabeli 3.

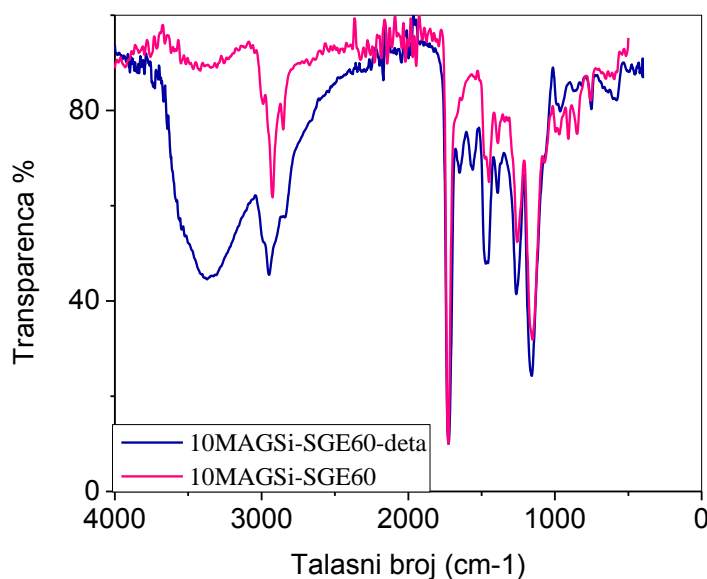
Tabela 3. Parametri poroznosti različitih uzoraka kopolimera.

Oznaka uzorka	$V_s, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{s,Hg}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{V/2}, \text{nm}$
10MAG-SGE-60	1,08	67	100
10MAGSi-SGE-60	1,32	32	272
10MAG-SGE-deta	0,99	59	104
10MAGSi-SGE-60-deta	1,20	37	286

Kao što se vidi iz prikazane tabele, silanizacija magnetita dovodi do značajnog povećanja prečnika pora (2,7 puta) i do smanjenja specifične površine, $S_{s,Hg}$ od gotovo 50% u odnosu na nesilanizirane magnetične analoge ($D_{V/2}=100$ nm i $S_{s,Hg}=67$ m²·g⁻¹ za 10MAG-SGE-60¹⁴⁹).

4.1.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (ATR-FTIR)

ATR-FTIR spektar uzoraka 10MAGSi-SGE-60 i 10MAGSi-SGE-60-deta predstavljen je na Slici 8.



Slika 8. FTIR spektar osnovnog i funkcionalizovanog uzorka.

Karakteristični pikovi koji potiču od Fe–O vibracija¹⁸⁷ prisutni su u oba spektra na ~600 cm⁻¹ za 10MAGSi-SGE-60 i na ~580 cm⁻¹ za 10MAGSi-SGE-60-deta, što potvrđuje ugrađivanje magnetnih nanočestica u mikrosfere polimera mPGME/Si. Takođe u FTIR spektrima oba uzorka (osnovnog i funkcionalizovanog) potvrđeno je prisustvo silana (silanizacija magnetita) pojavom absorpcionih traka karakterističnih za silanol (Si–O–H) i siloksan (Si–O–Si) grupe: vibracije istezanja Si–O–Si na 1017 cm⁻¹, kao i vibracije savijanja Si–O–H na ~965 i 850 cm⁻¹⁸⁰.

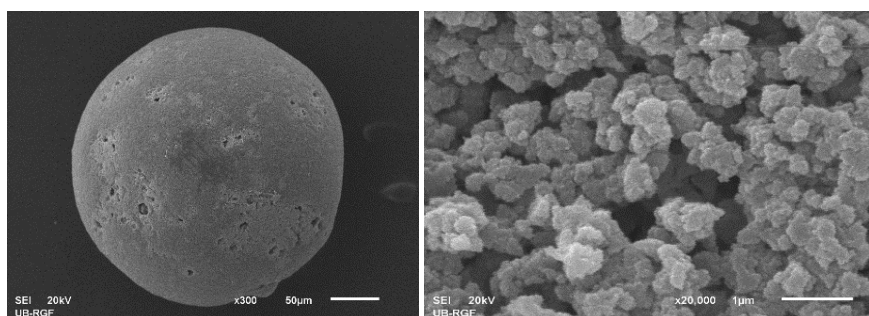
U spektru uzorka 10MAGSi-SGE-60 prisutne su absorpcione trake na ~2990

cm^{-1} , 2925 cm^{-1} i $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ koje potvrđuju prisustvo C-H, C-C i C-O veza [metil i metilen istežuće vibracije, $\nu(\text{C-H})$], $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{C=O})$], ~ 1390 i 1450 cm^{-1} [$\delta(\text{C-H})_{\text{asym}}$ i $\delta(\text{C-H})_{\text{sym}}$] i 1260 i 1150 cm^{-1} [$\nu(\text{C-O-C})$]. Absorpciona traka karakteristična za epoksidni prsten na ~ 850 i $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$ (vibraciona) i $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ [$\delta(\text{C-H})$ epoksi] prisutna je u spektru uzorka 10MAG-Si-SGE-60. Traka na $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisustvo -OH grupa na površini magnetnih čestica¹⁸⁸.

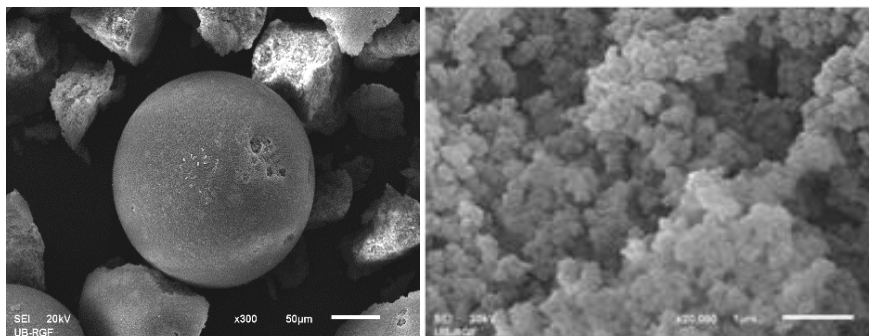
U FTIR spektru funkcionalizovanog uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta takođe su prisutne trake na $\sim 2990 \text{ cm}^{-1}$, 2950 cm^{-1} i $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ [metil i metilen istežuće vibracije, $\nu(\text{C-H})$], 1725 cm^{-1} [$\nu(\text{C=O})$], na 1260 i 1150 cm^{-1} [$\nu(\text{C-O-C})$]. Pojavljuju se trake karakteristične za amino grupe na 1550 cm^{-1} [$\delta(\text{NH})$] i 1650 cm^{-1} [$\delta(\text{NH}_2)$] i slaba široka traka u oblasti $\sim 3700\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$ koja potiče od istežućih vibracija N-H veza primarnih i sekundarnih amina kao i istežućih vibracija O-H veze, što potvrđuje uspešnost reakcije amino-funkcionalizacije magnetičnog nanokompozita.

4.1.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM-EDS)

Morfologija površine i poprečnog preseka čestica magnetičnog nanokompozita analizirana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) (Slika 9 i Slika 10).

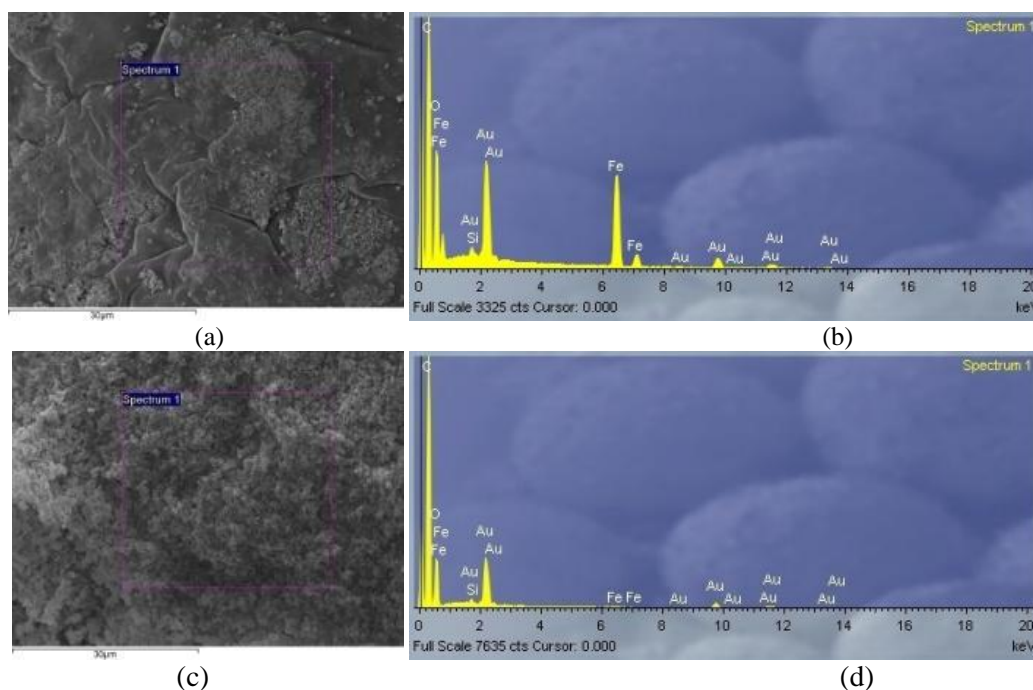


Slika 9. SEM snimci uzorka 10MAGSi-SGE-60 (levo–površina čestica, desno–poprečni presek čestice).



Slika 10. SEM snimci uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta (levo–površina čestica, desno–poprečni presek čestice).

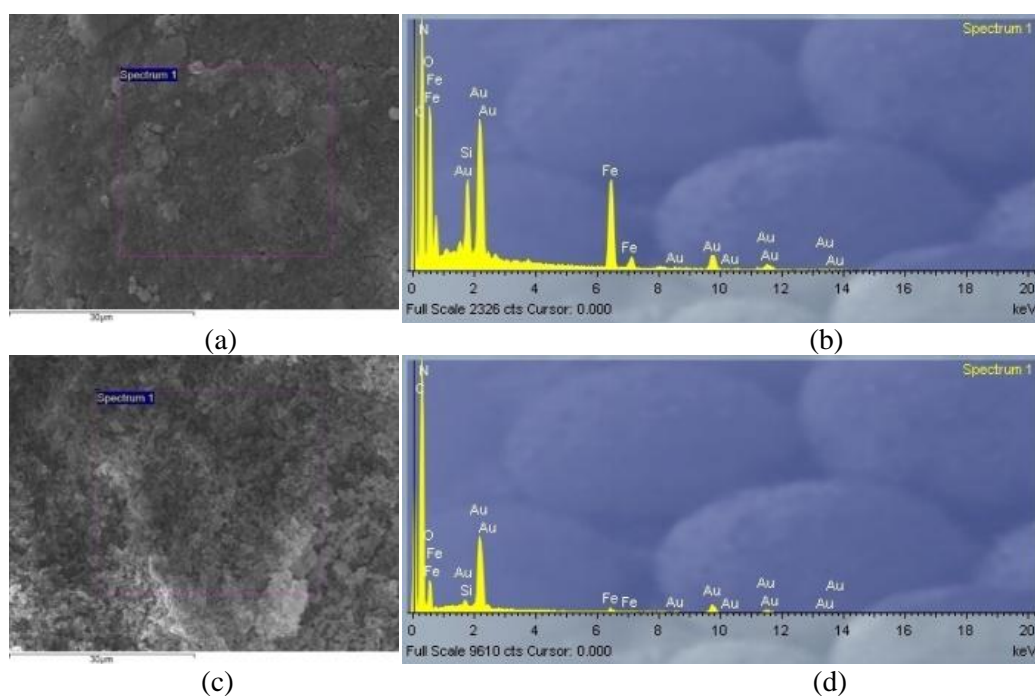
Uporedo sa SEM analizom određen je elementarni sastav površine i poprečnog preseka čestica oba uzorka nanokompozita (10MAGSi-SGE-60 i 10MAGSi-SGE-60-deta) tehnikom rendgenske energodisperzivne spektroskopije (SEM-EDS). Rezultati su prikazani na slikama 11 i 12 i u Tabeli 4.



Slika 11. EDS spektar površine čestica (a, c) i poprečnog preseka (b, d) za uzorak 10MAGSi-SGE-60.

Kao što se može videti na Slici 11 i 12, površina sferičnih čestica 10MAGSi-SGE-60 i 10MAGSi-SGE-60-deta je veoma glatka i ujednačene morfologije. Oba

uzorka imaju poroznu (šupljikavu) strukturu u unutrašnjosti čestica. Šupljine sa prosečnim prečnikom između 1,0 i 1,5 μm međusobno su povezane sitnim kanalima što olakšava protok materije iz spoljašnjeg medijuma kroz kopolimer. EDS spektri jasno ukazuju na prisustvo svih očekivanih elemenata (C, O, N, Fe i Si). Najintenzivniji su pikovi koji pripadaju elementima C i O. Prisustvo pika Fe jasno ukazuje na inkorporaciju magnetita. Na površini čestica oba uzorka detektovani su jači Fe pikovi. Prisutnost pika Si potvrđuje silanizaciju čestica magnetita, a pik koji ukazuje na prisustvo N pojavljuje se u spektru uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta i potvrđuje prisustvo amino grupa, pretežno na unutrašnjoj površini čestica (poprečni presek).



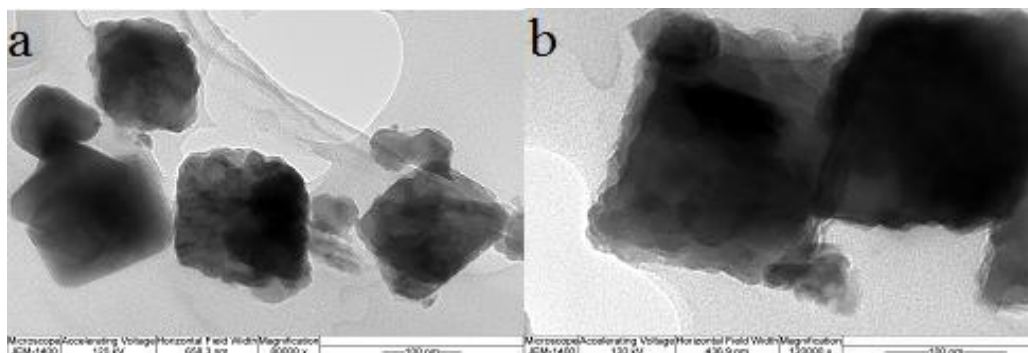
Slika 12. EDS spektar površine čestica (a, c) i poprečnog preseka (b, d) za uzorak 10MAGSi-SGE-60-deta.

Tabela 4. Rezultati SEM-EDS analize ispitivanih uzoraka.

Elementi	Površina čestice	Poprečni presek
	(w/w %)	(w/w %)
10MAGSi -SGE-60		
C-K	54,16	66,52
N-K	–	–
O-K	33,78	29,93
Fe-L	9,13	0,99
Si-K	2,94	2,56
10MAGSi-SGE-60-deta		
C-K	48,24	64,03
N-K	4,69	13,92
O-K	35,35	21,30
Fe-L	9,96	0,76
Si-K	1,77	0,00

4.1.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

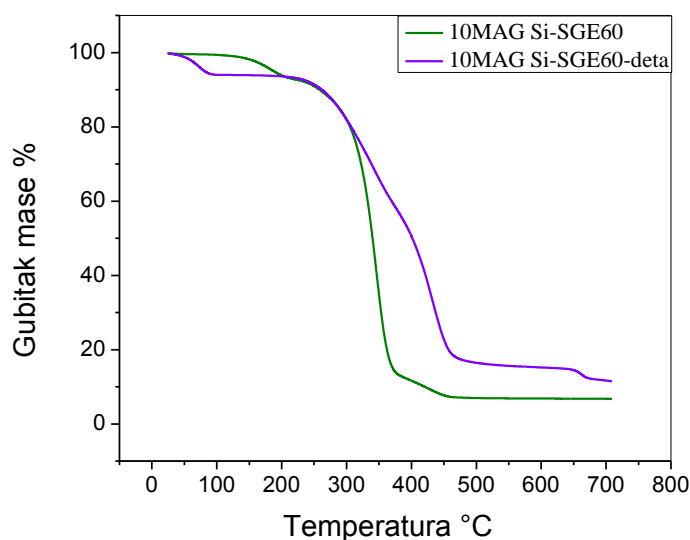
TEM snimci (Slika 13) potvrđuju da su nanočestice magnetita sfernog oblika (zatamnjene oblasti) ugrađene u PGME (svetle oblasti). U literaturi moguće je naći slične rezultate za TEM analizu magnetičnog nanokompozita umreženog poli(metilakrilata)¹⁸⁹.



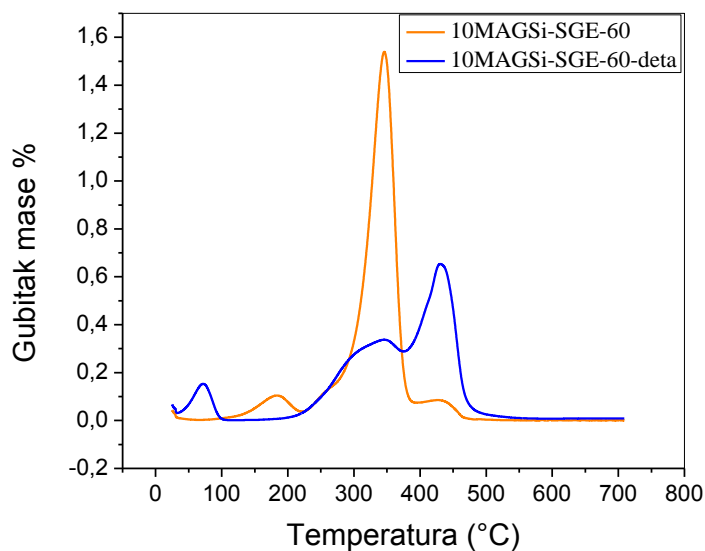
Slika 13. TEM snimak 10MAGSi-SGE-60-deta pri različitim uvećanjima:
a) 80000 puta i b) 120000 puta.

4.1.6. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička degradacija osnovnog 10MAGSi-SGE-60 i amino-funkcionalizovanog uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta je ispitana termogravimetrijskom analizom (TGA) u inertnoj atmosferi azota u temperaturnom opsegu od 25 °C do 700 °C. TGA kriva promene mase uzorka i odgovarajuće DTG krive derivativne termogravimetrije prikazane su na Slikama 14 i 15.



Slika 14. TGA krive za osnovni i amino-funkcionalizovani uzorak.



Slika 15. DTG krive za osnovni i amino-funkcionalizovani uzorak.

Sa grafika su očitane karakteristične temperaturne vrednosti za početak degradacije (T_0), gubitak mase od 5, 10 i 50 % w/w ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{50\%}$) i završetak degradacije (T_{end}). Temperature na kojima je maksimalna brzina degradacije (T_{max}) očitane su sa grafika DTG krive. Vrednosti karakterističnih temperatura degradacije prikazane su u Tabeli 5.

Tabela 5. Rezultati TGA analize za osnovni i funkcionalizovani uzorak.

oznaka uzorka	Stepen degradacije T (°C)			T_{max}^a (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
	I	II	III				
10MAG Si-SGE-60	30-220	220-400	400-470	182/347/430	187	260	342
10MAGSi-SGE-60-deta	30-100	100-370	370-560	70/342/430	83	260	400

Analizom TGA termograma utvrđeno je da je reč o višestepenoj degradaciji sa pretpostavkom da je osnovni mehanizam degradacije u uzorcima depolimerizacija izazvana raskidanjem slabih veza (vodoničnih, dvostrukih u bočnim grupama) kao i nasumično raskidanje veza u samom kopolimernom lancu do nivoa monomera i oligomera. Istovremeno verovatno dolazi i do dekompozicije estara koji mogu da nastanu pri opisanim reakcijama¹⁹⁰. Pored depolimerizacije i razlaganja estara, termička degradacija 10MAGSi-SGE-60-deta uključuje i eliminaciju amino grupa.

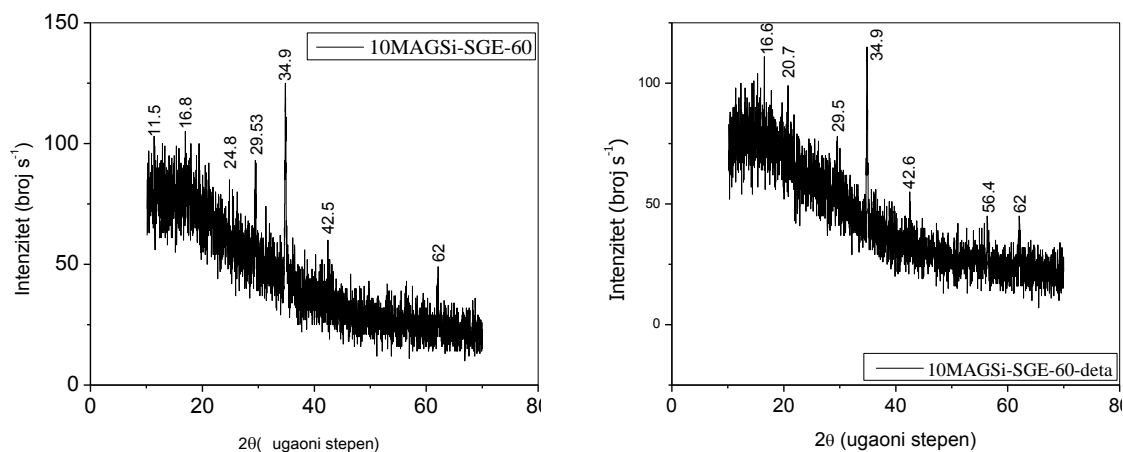
Početni gubitak mase od oko 6% w/w na temperaturi ispod 100 °C može se pripisati gubitku adsorbovanih ili okludovanih molekula rastvarača^{191,192}. Promena mase u intervalu od 30–190 °C uglavnom je rezultat eliminacije molekula vode adsorbovanih na površini kopolimera.

Pošto je tačka ključanja APTMS na 194 °C pri atmosferskom pritisku, očekuje se da se do 300 °C potpuno desorbuje sav APTMS adsorbovan na česticama kompozita¹⁹³. Dekompozicija hemijski vezanog APTMS u osnovnom uzorku 10MAGSi-SGE-60 javlja se na 470 °C, a na 560 °C u funkcionalizovanom 10MAGSi-SGE-60-deta, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima koji pokazuju da se termalna dekompozicija silanskih prevlaka dešava na 450 °C, kao i da raskidanje C–Si veza počinje na 450–510 °C^{193,194}.

Takođe, primećeno je da se u oba uzorka najveći gubitak mase javlja u drugom stepenu degradacije. Maseni udeo suvog ostatka na temperaturi od 700 °C (7% w/w 10MAGSi-SGE-60 i 11% w/w za 10MAGSi-SGE-60-deta) odgovara sadržaju vezanog magnetita u ispitivanim uzorcima.

4.1.7. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgenskom difrakcionom analizom ispitano je prisustvo kristalnih struktura magnetičnih nanočestica na česticama kopolimera osnovnog 10MAGSi-SGE-60 i amino-funkcionalizovanog uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta. XRD snimci predstavljeni su na slici 16.



Slika 16. Difraktogrami nanokompozita 10MAGSi-SGE-60 i 10MAGSi-SGE-60-deta sa naznačenim Millerovim (Miller) indeksima.

Prisustvo kristalne magnetične faze Fe_3O_4 u uzorku nanokompozita potvrđeno je za oba uzorka poređenjem položaja i intenziteta detektovanih difrakcionih maksimuma sa odgovarajućim referentnim JCPDS difraktogramima (ICSD 65339 card). Elementarna kristalna ćelija magnetita Fe_3O_4 definisana je dužinom stranice $a = 8,3624$ Å (u uzorku 10MAGSi-SGE-60) i $a = 8,3661$ Å (za 10MAGSi-SGE-60-deta).

Šest pikova ($2\theta = 18,36; 30,10; 35,42; 43,05; 56,94$ i $62,15$) odgovara Bragovim (*Bragg*) ravnima refleksije (111), (220), (311), (400), (511) i (440) za Fe_3O_4 kristalne

strukture spinela^{195,196}. Široki signali na difraktogramu u oblasti $2\theta=10-30^\circ$, ukazuju na postojanje amornog silika sloja na površini magnetnih nanočestica¹⁹⁷.

Prosečna veličina kristalita procenjena je na osnovu najjače refleksije Fe_3O_4 (ravan 311) korišćenjem Šererove (*Scherrer*) formule:

$$D_c = 0,94\lambda/\beta\cos\theta \quad (12)$$

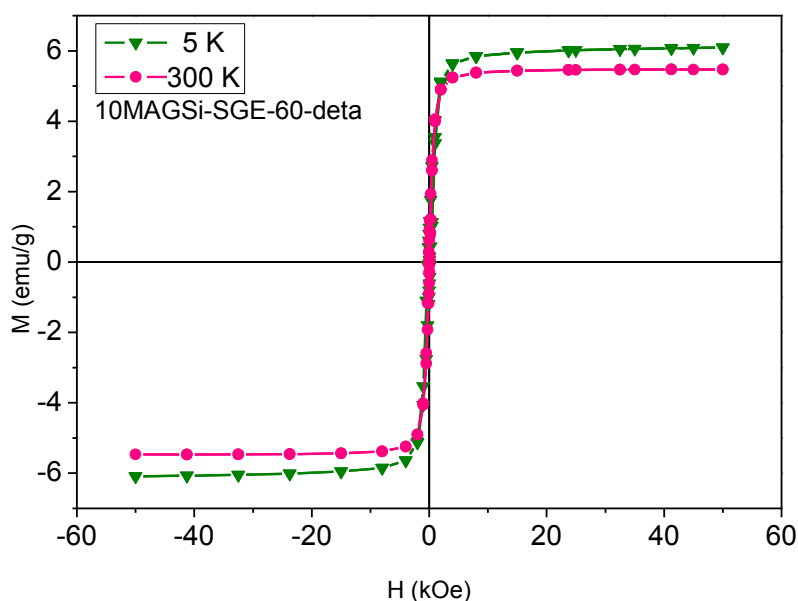
gde je: D_c -prosečni prečnik kristala, 0,94 –Šererova konstanta,
 λ –talasna dužina X-zraka ($\lambda = 0,154$ nm), β - polovina širine XRD difrakcione trake,
 θ –ugao difrakcije

Izračunate dimenzije kristala APTMS-obloženih nanočestica Fe_3O_4 su 27,6 nm za oba uzorka.

4.1.8. Ispitivanje magnetnih svojstava (SQUID)

Magnetna svojstva uzorka 10MAGSi-SGE-60-deta ispitana su na temperaturi od 5 K i 300 K. Promena magnetizacije uzorka praćena je SQUID magnetometrom u zavisnosti od jaćine primenjenog magnetnog polja (u opsegu od -5 do $+5$ T) za temperature od 5 K i 300 K. Kriva zavisnosti $M-H$ prikazana je na Slici 17.

Kao što se na slici može videti, za obe temperaturne vrednosti javljaju se histerezisne krive zavisnosti, karakteristićne za feromagnetike, materijale čiji atomi imaju stalni magnetni momenat koji ne zavisi od spoljašnjeg magnetnog polja. Histerezisna petlja je široka i ima visoku vrednost remanentne indukcije što je karakteristićno za tvrde feromagnetike. Takvi materijali teško se demagnetizuju spoljašnjim poljem. Vrednost magnetizacije saturacije na sobnoj temperaturi i temperaturi od 5 K iznose $5,4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ i $5,9 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ redom. Na ovaj naćin dodatno je potvrđeno prisustvo magnetita u ćesticama nanokompozita.



Slika 17. Izotermalna magnetizacija na 300 K i 5 K.

4.2. Ispitivanja sorpcije

Sintetisan i okarakterisan amino-funkcionalizovani silanizirani magnetični kopolimer 10MAGSi-SGE-60-deta ispitivan je kao sorbens oksianjona: Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V), i Se (VI) u vodenim rastvorima u zavisnosti od različitih parametara sistema (pH, koncentracije, vremena kontakta, temperature).

4.2.1. Uticaj pH rastvora

Vrednost pH rastvora je značajan parametar^{198,199} jer utiče na hemijski oblik jonskih vrsta i rastvorljivost sorbata, ali i hemijski oblik funkcionalnih grupa prisutnih na površini sorbensa^{200,201}.

Pokazalo se da su vrednosti kapaciteta sorpcije svih oksianjona veoma osetljive na promenu pH u rastvoru, kao i da je trend zavisnosti kapaciteta sorpcije od pH veoma sličan za sve ispitivane jonske vrste. Uočena su po dva maksimuma kapaciteta sorpcije- u kiseljoj (pH=3) i blago kiseljoj sredini (pH=5,92). S obzirom da je za većinu oksianjona maksimalan kapacitet sorpcije zabeležen na pH=5,92; dalja ispitivanja vršena su u

rastvorima na toj pH vrednosti. Vrednosti maksimalnih kapaciteta sorpcije oksianjona u zavisnosti od pH prikazane su u Tabeli 6.

Tabela 6. Vrednosti maksimalnih kapaciteta sorpcije oksianjona u zavisnosti od pH.

Kapacitet sorpcije Q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)							
pH	As(V)	Cr(VI)	Mo(VI)	Re(VII)	Se(VI)	V(V)	W(VI)
2,69	0,440	0,417	0,221	0,299	0,503	0,169	0,064
3	0,512	0,455	0,239	0,440	0,496	0,349	0,233
3,91	0,148	0,288	0,029	0,219	0,107	0,260	0,108
4,1	0,111	0,112	0,415	0,078	0,083	0,160	0,033
4,24	0,137	0,219	0,096	0,221	0,081	0,282	0,051
5,1	0,139	0,243	0,181	0,054	0,096	0,072	0,017
5,59	0,205	0,274	0,159	0,539	0,153	0,569	0,314
5,92	0,797	0,510	0,696	0,281	0,816	0,353	0,756
6,63	0,094	0,100	0,034	0,207	0,042	0,243	0,020
7,26	0,061	0,411	0,218	0,174	0,046	0,253	0,023
7,91	0,140	0,534	0,265	0,216	0,102	0,268	0,068
8,85	0,077	0,457	0,253	0,110	0,081	0,185	0,031
9,96	0,077	0,361	0,237	0,138	0,076	0,005	0,135

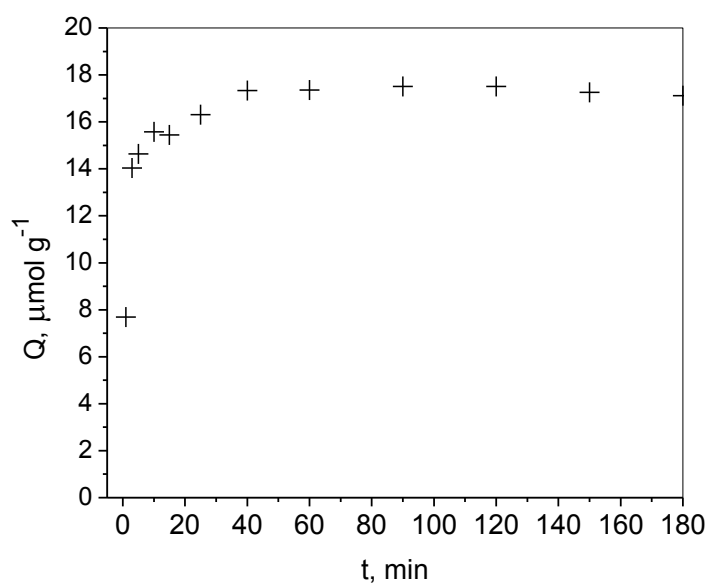
4.2.2. Uticaj vremena kontakta i kinetika sorpcije

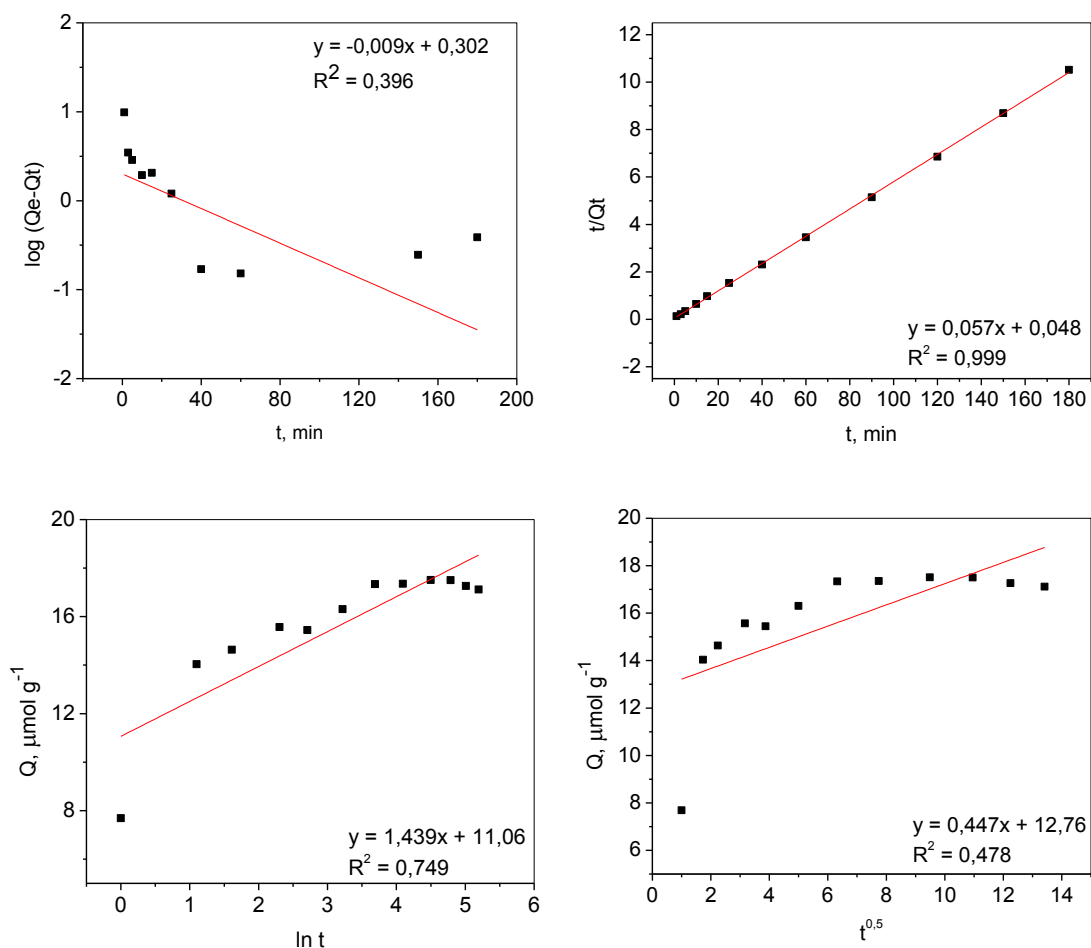
U okviru ove disertacije ispitan je uticaj vremena kontakta sorbensa i monokomponentnih rastvora oksianjona na kapacitet sorpcije. Takođe dobijeni eksperimentalni podaci analizirani su pomoću kinetičkih modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Jelovičevog i IPD modela, kako bi se utvrdio mehanizam sorpcije. Dobijeni rezultati prikazani su na Slikama 18-31, kao i Tabeli 14.

U Tabeli 7 dat je prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija Cr(VI) jona u rastvoru tokom vremena, kao i odgovarajući kapaciteti sorpcije, Q_t , izračunati na osnovu jednačine (11). Na Slici 18 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata, a na Slici 19 grafički prikaz četiri kinetička modela.

Tabela 7. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Cr(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t .

t, min	$C_t, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Q_t, \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
0	22,430	0,000
1	18,450	7,688
3	15,093	14,033
5	14,701	14,633
10	14,120	15,571
15	14,100	15,448
25	13,545	16,306
40	12,883	17,337
60	12,770	17,355
90	12,580	17,507
120	12,473	17,504
150	12,503	17,260
180	12,473	17,120

Slika 18. Kapacitet sorpcije jona Cr(VI) na uzorku nanokompozita 10MAGSi-SGE-60-deta u zavisnosti od vremena kontakta ($C_{i[\text{Cr}(\text{VI})]} = 22,43 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

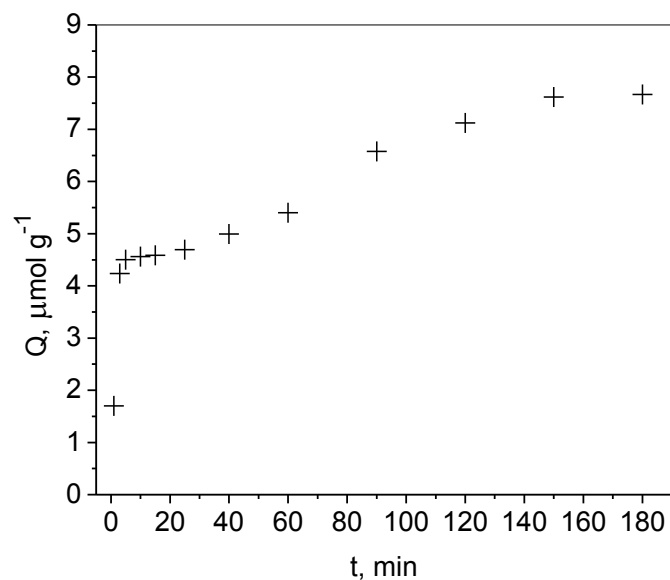


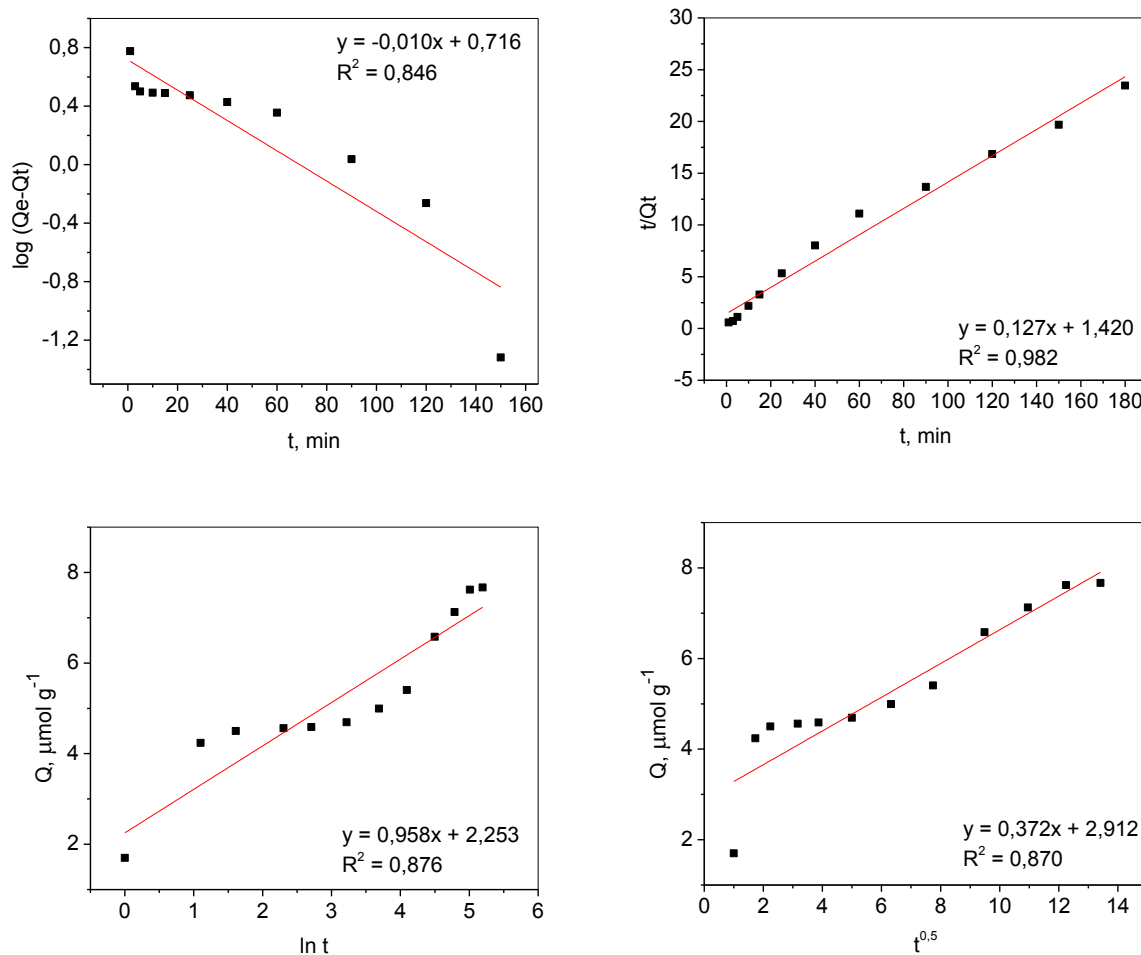
Slika 19. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) Jelovičevog modela i d) IPD modela za sorpciju Cr(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[\text{Cr(VI)}]} = 22,43 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

U Tabeli 8 su prikazane eksperimentalne vrednosti koncentracija Mo(VI) jona tokom sorpcije u rastvoru u zavisnosti od vremena, kao i odgovarajući kapaciteti sorpcije, Q_t . Na Slici 20 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata, a na Slici 21 grafički prikaz četiri kinetička modela.

Tabela 8. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Mo(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t .

t, min	$C_t, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_t, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0	22,955	0,000
1	21,333	1,699
3	18,867	4,237
5	18,568	4,502
10	18,463	4,563
15	18,393	4,586
25	18,238	4,692
40	17,883	4,992
60	17,405	5,404
90	16,125	6,579
120	15,479	7,123
150	14,868	7,621
180	14,725	7,669

Slika 20. Kapacitet sorpcije jona Mo(VI) na uzorku nanokompozita 10MAGSi-SGE-60-deta u zavisnosti od vremena kontakta ($C_{i[\text{Mo(VI)]}} = 22,96 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

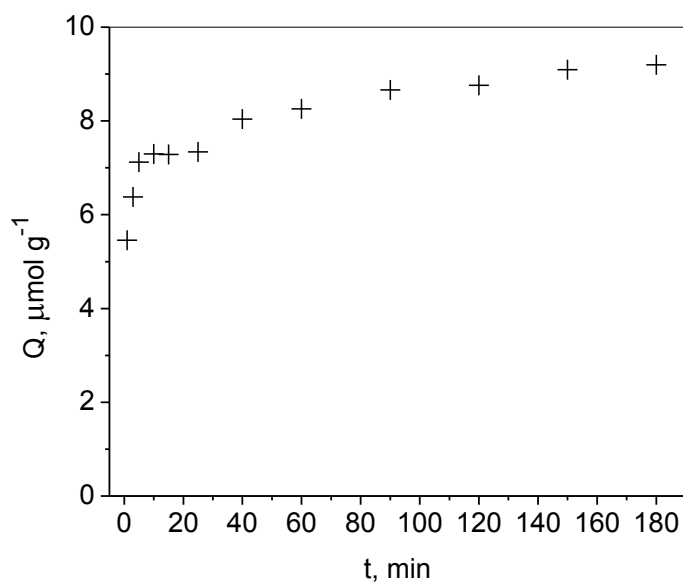


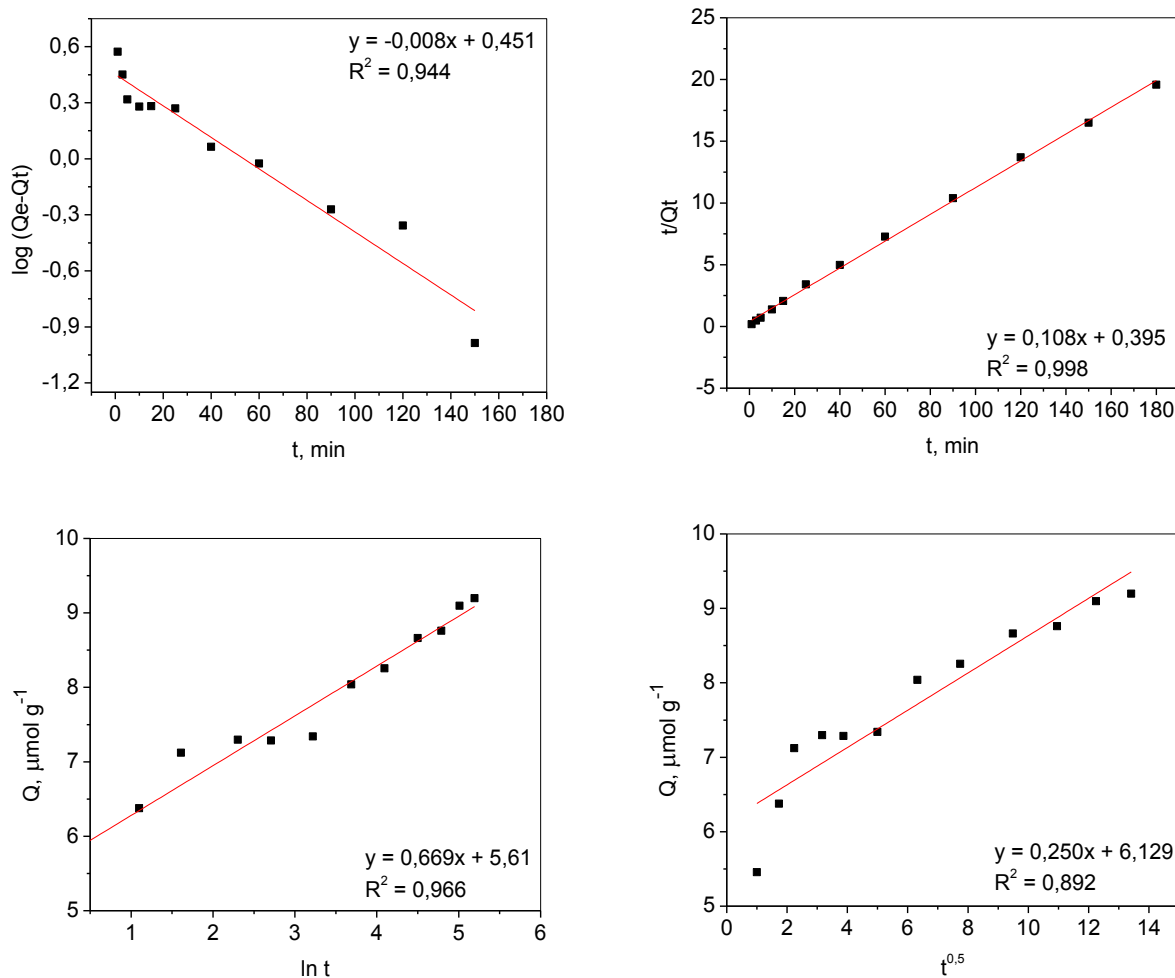
Slika 21. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) Jelovičevog modela i d) IPD modela za sorpciju Mo(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[\text{Mo(VI)}]} = 22,96 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

U Tabeli 9 su prikazane eksperimentalne vrednosti koncentracija Re(VII) jona tokom sorpcije u rastvoru u zavisnosti od vremena, kao i odgovarajući kapaciteti sorpcije, Q_t . Na Slici 22 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata, a na Slici 23 grafički prikaz četiri kinetička modela.

Tabela 9. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Re(VII) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t .

t, min	$C_t, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_t, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0	23,480	0,000
1	13,368	5,455
3	11,540	6,377
5	10,010	7,121
10	9,538	7,296
15	9,413	7,285
25	9,158	7,340
40	7,625	8,040
60	7,025	8,255
90	6,025	8,663
120	5,638	8,759
150	4,748	9,095
180	4,323	9,198

Slika 22. Kapacitet sorpcije jona Re(VII) na uzorku nanokompozita 10MAGSi-SGE-60-deta u zavisnosti od vremena kontakta ($C_{i[\text{Re}(\text{VII})]}=23,48 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

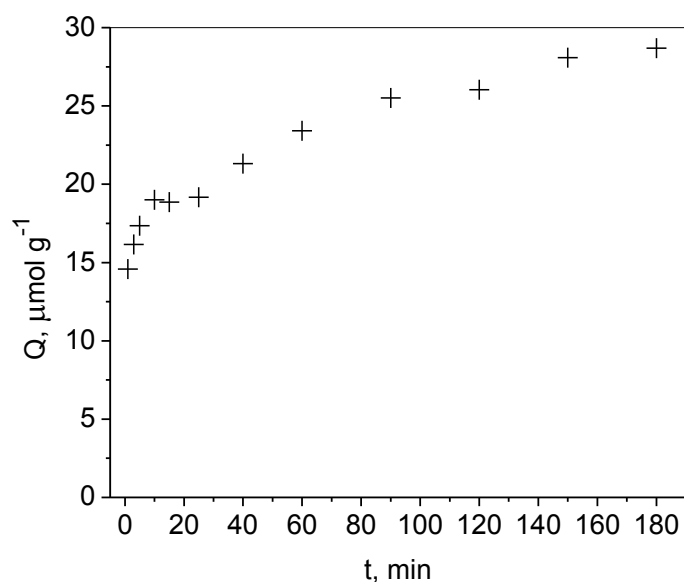


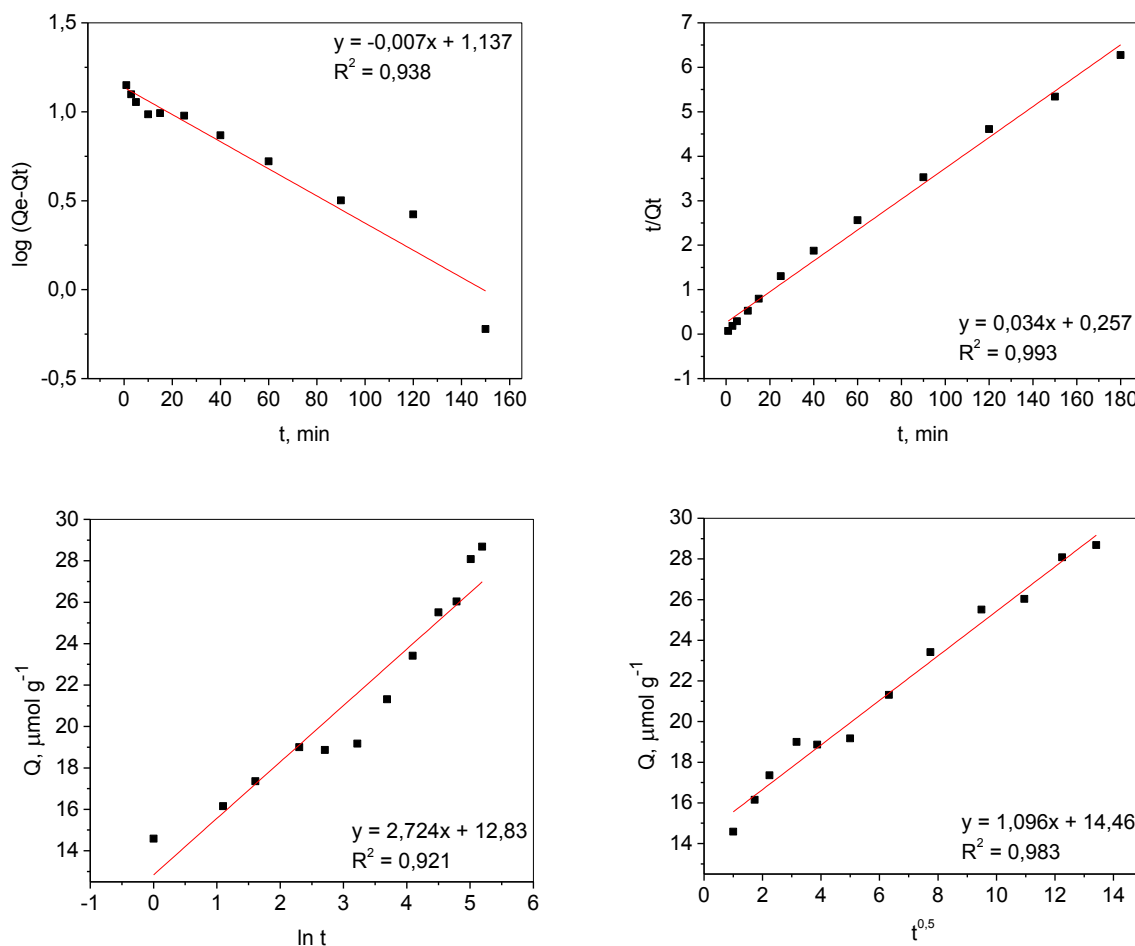
Slika 23. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) IPD modela i d) Jelovičevog modela za sorpciju Re(VII) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[\text{Re}(\text{VII})]} = 23,48 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

U Tabeli 10 su prikazane eksperimentalne vrednosti koncentracija $V(V)$ jona tokom sorpcije u rastvoru u zavisnosti od vremena, kao i odgovarajući kapaciteti sorpcije, Q . Na Slici 24 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata, a na Slici 25 grafički prikaz četiri kinetička modela.

Tabela 10. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , V(V) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t .

t, min	$C_t, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_t, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0	21,593	0,000
1	14,198	14,583
3	13,318	16,155
5	12,612	17,355
10	11,660	18,999
15	11,628	18,865
25	11,358	19,174
40	10,093	21,317
60	8,825	23,415
90	7,533	25,508
120	7,085	26,034
150	5,770	28,081
180	5,250	28,682

Slika 24. Kapacitet sorpcije jona V(V) na uzorku nanokompozita 10MAGSi-SGE-60-deta u zavisnosti od vremena kontakta ($C_{i[V(V)]}=21,59 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T=298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

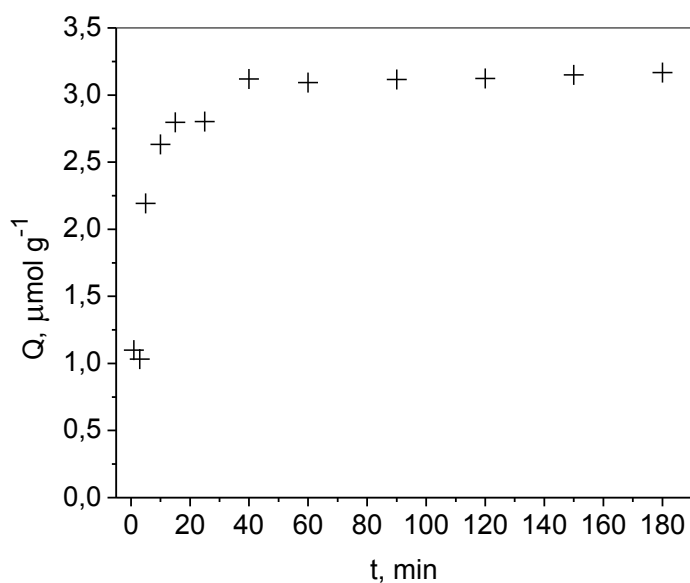


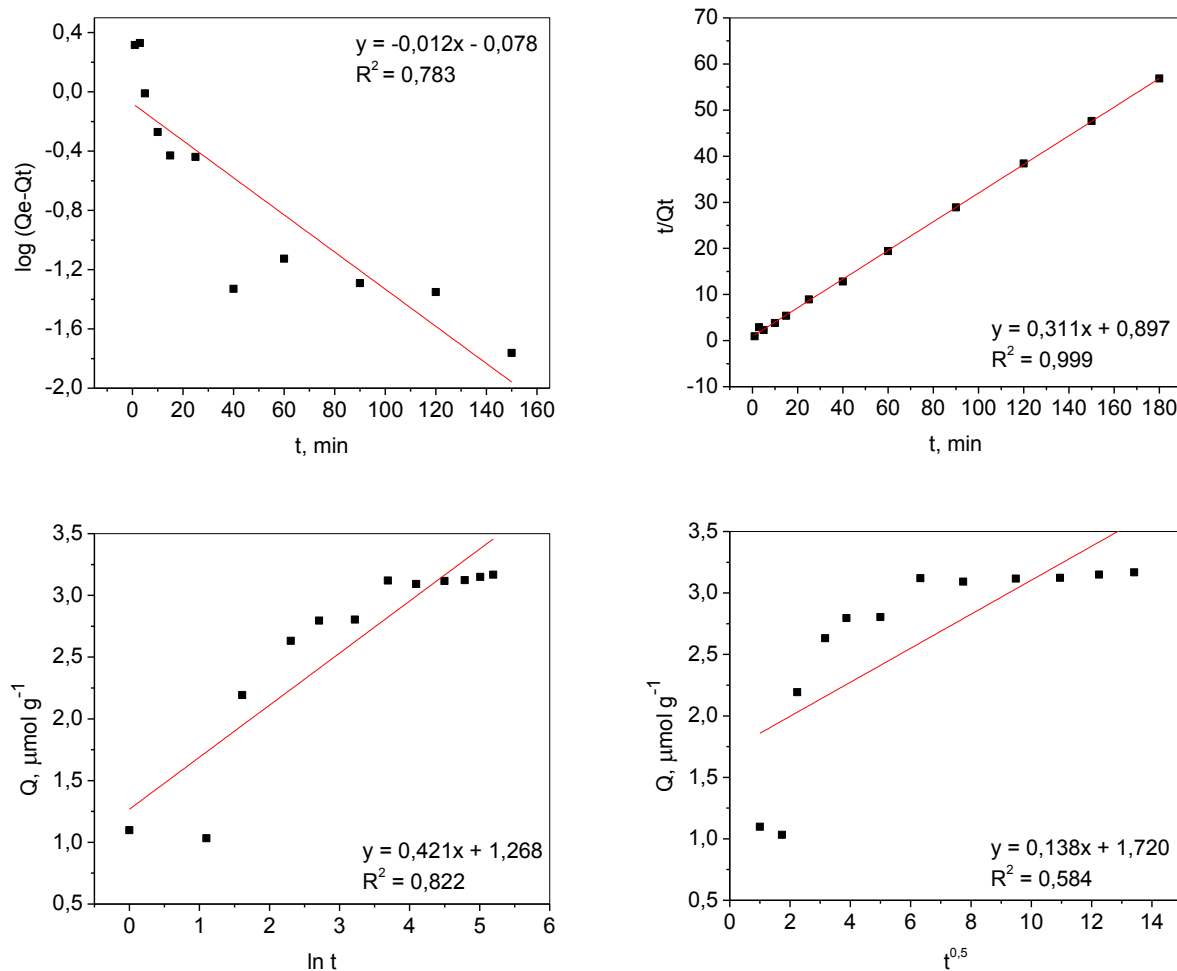
Slika 25. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) Jelovičevog modela i d) IPD modela za sorpciju V(V) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[V(V)]} = 21,59 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$)

U Tabeli 11 su prikazane eksperimentalne vrednosti koncentracija W(VI) jona tokom sorpcije u rastvoru u zavisnosti od vremena, kao i odgovarajući kapaciteti sorpcije, Q_t . Na Slici 26 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata, dok je na Slici 27 dat grafički prikaz četiri kinetička modela.

Tabela 11. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , W(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t .

t, min	$C_t, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_t, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0	24,993	0,000
1	22,983	1,098
3	23,085	1,032
5	20,898	2,192
10	20,028	2,632
15	19,663	2,796
25	19,592	2,803
40	18,918	3,120
60	18,908	3,092
90	18,794	3,116
120	18,713	3,123
150	18,588	3,150
180	18,480	3,167

Slika 26. Kapacitet sorpcije jona W(VI) na uzorku nanokompozita 10MAGSi-SGE-60-deta u zavisnosti od vremena kontakta ($C_{t[W(VI)]} = 24,99 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

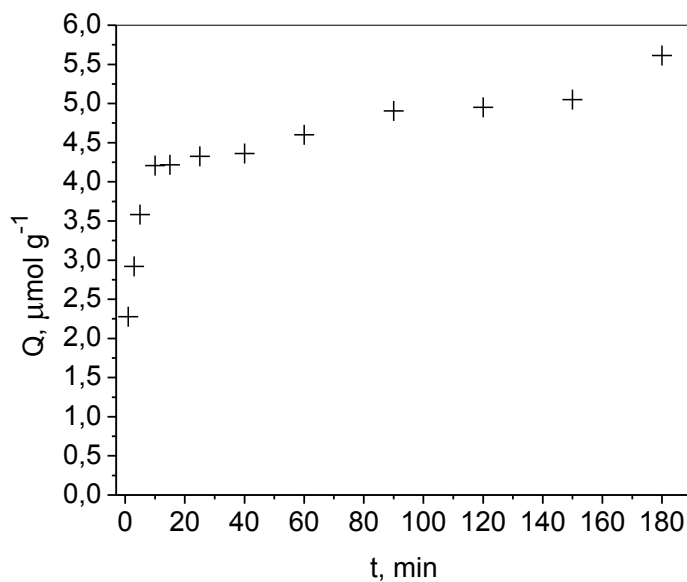


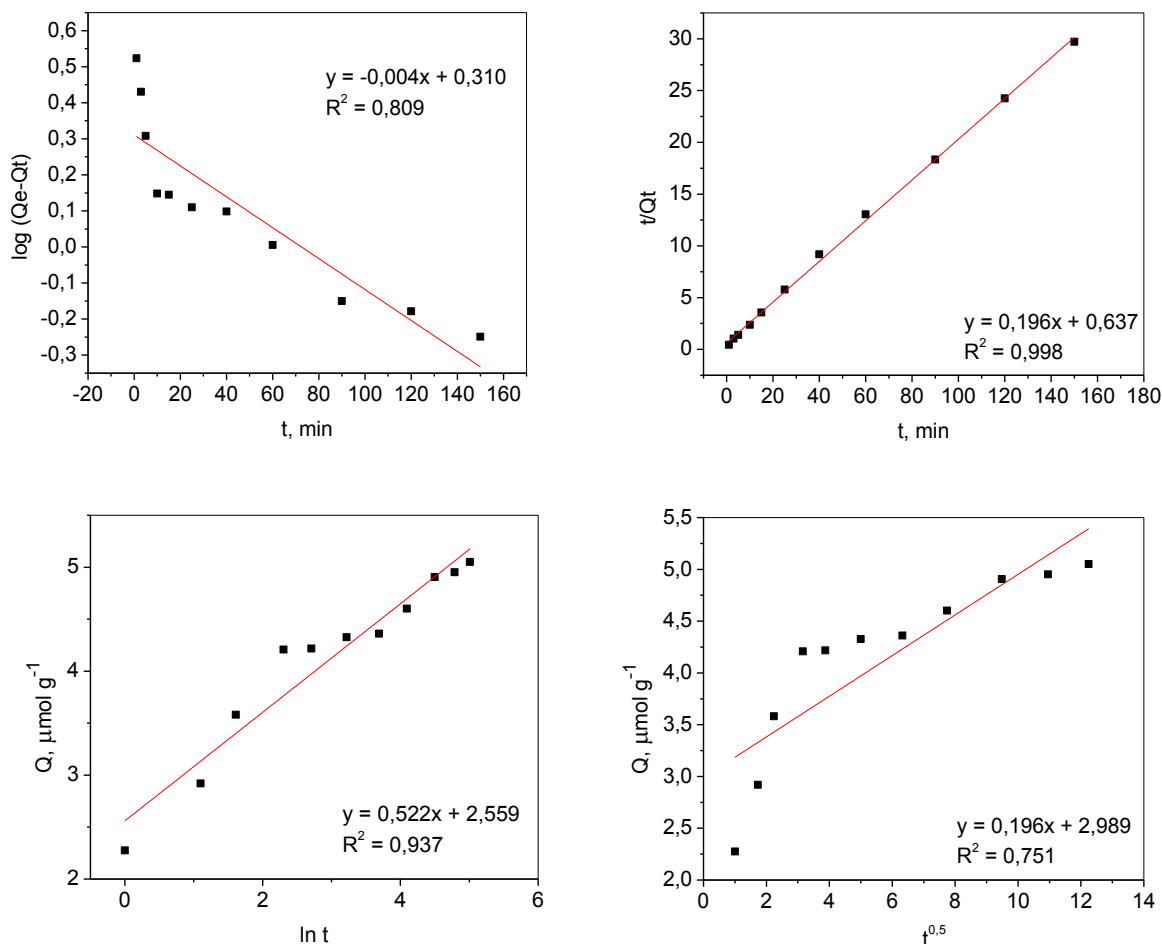
Slika 27. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) Jelovičevog modela i d) IPD modela za sorpciju W(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[W(VI)]} = 24,99 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

U Tabeli 12 su prikazane eksperimentalne vrednosti koncentracija As(V) jona u rastvoru tokom vremena, kao i odgovarajući kapaciteti sorpcije, Q_t . Na Slici 28 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata, dok je na Slici 29 dat grafički prikaz četiri kinetička modela.

Tabela 12. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , As(V) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t .

t, min	$C_t, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_t, \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
0	23,638	0,000
1	21,940	2,276
3	21,438	2,920
5	20,913	3,581
10	20,403	4,207
15	20,928	4,218
25	20,920	4,327
40	20,178	4,361
60	19,948	4,601
90	19,660	4,906
120	19,733	4,765
150	19,452	5,051
180	18,933	5,614

Slika 28. Kapacitet sorpcije jona As(V) na uzorku nanokompozita 10MAGSi-SGE-60-deta u zavisnosti od vremena kontakta ($C_{i[\text{As(V)]}}=23,64 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

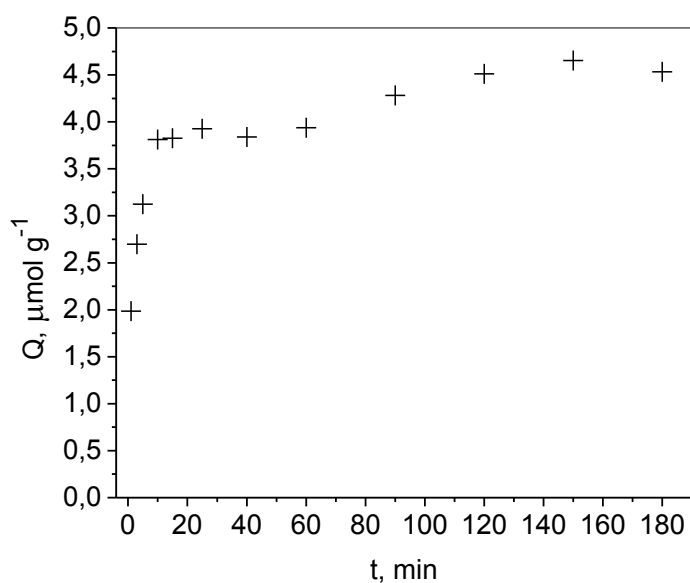


Slika 29. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) Jelovičevog modela i d) IPD modela za sorpciju As(V) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[\text{As}(\text{VI})]} = 23,64 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

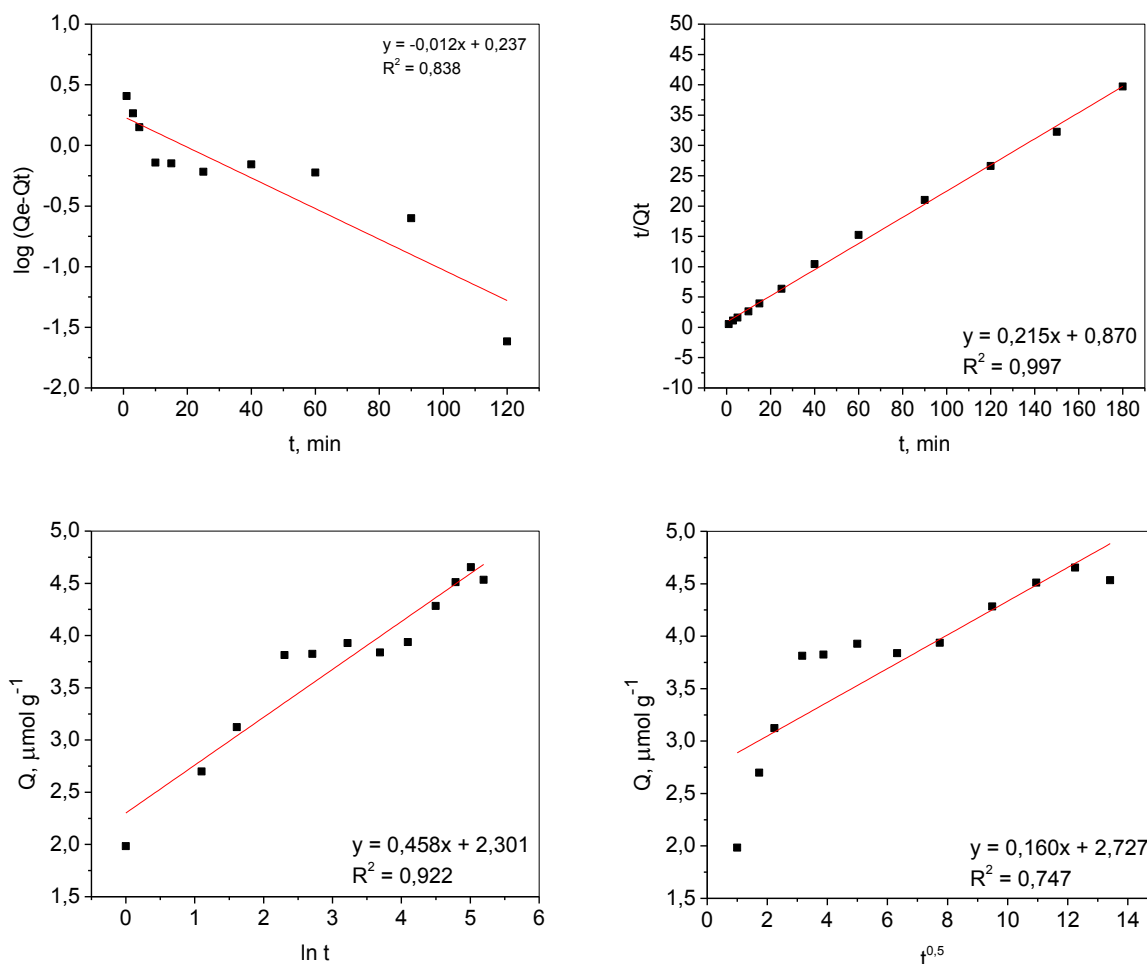
U Tabeli 13 su prikazane eksperimentalne vrednosti koncentracija Se(VI) jona u rastvoru tokom vremena, kao i odgovarajući kapaciteti sorpcije, Q_t . Na Slici 30 dat je grafički prikaz eksperimentalnih rezultata, dok je na Slici 31 dat grafički prikaz četiri kinetička modela.

Tabela 13. Prikaz eksperimentalnih vrednosti koncentracija, C_t , Se(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije, Q_t .

t, min	$C_t, \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Q_t, \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
0	23,730	0,000
1	22,170	1,984
3	21,588	2,698
5	21,225	3,123
10	20,640	3,813
15	20,598	3,825
25	20,480	3,928
40	20,520	3,838
60	20,403	3,936
90	20,070	4,283
120	19,834	4,510
150	19,666	4,654
180	19,726	4,534



Slika 30. Kapacitet sorpcije jona Se(VI) na uzorku nanokompozita 10MAGSi-SGE-60-deta u zavisnosti od vremena kontakta ($C_{i[\text{Se(VI)]}} = 23,73 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).



Slika 31. Grafički prikaz modela a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda, c) Jelovičevog modela i d) IPD modela za sorpciju Se(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($C_{i[\text{Se}(\text{VI})]} = 23,73 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH}_i = 5,92$).

U Tabeli 14 dat je zbirni pregled kinetičkih parametara sorpcije za sve ispitivane oksianjone. Analizom eksperimentalnih rezultata kroz četiri kinetička modela: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Jelovičevog i IPD modela, pokazalo se da proces sorpcije oksianjona na magnetičnom nanokompozitu 10MAGSi-SGE-deta sledi kinetiku pseudo-drugog reda, pošto su koeficijenti korelacije, R^2 , za sve ispitivane oksianjone najbliži vrednosti 1 u datom kinetičkom modelu (0,982-0,999). U praktičnom smislu ovakav rezultat je i logičan, jer sugerise mehanizam u kojem brzina sorpcije zavisi od afiniteta sorbata prema sorbensu, odnosno od svojstava oksianjona i magnetičnog nanokompozita.

Tabela 14. Kinetički parametri sorpcije, ispitivanih oksijaniona na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta, za različite kinetičke modele.

	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red				Jelovič			IPD		
	k_1 min^{-1}	Q_e $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	k_2 $\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	Q_e $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	h $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2	a_e $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	b_e $\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$	R^2	K_{id} $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	C_{id} $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
Cr(VI)	-0,0049	0,302	0,396	0,048	0,057	0,0002	0,999	1,439	11,06	0,749	0,447	12,76	0,478
Mo(VI)	-0,010	0,716	0,846	1,420	0,127	0,023	0,982	0,958	2,253	0,876	0,372	2,912	0,870
Re(VII)	-0,008	0,451	0,944	0,395	0,108	0,005	0,998	0,669	5,61	0,966	0,250	6,129	0,892
V(V)	-0,007	1,137	0,938	0,257	0,034	0,0003	0,993	2,724	12,83	0,921	1,096	14,46	0,983
W(VI)	-0,012	-0,078	0,783	0,897	0,311	0,087	0,999	0,421	1,268	0,822	0,138	1,72	0,584
As(V)	-0,004	0,310	0,809	0,637	0,196	0,024	0,998	0,522	2,559	0,937	0,196	2,989	0,751
Se(VI)	-0,012	0,237	0,838	0,870	0,215	0,040	0,997	0,458	2,301	0,922	0,160	2,727	0,747

Model pseudo-drugog reda uzima u obzir privlačne interakcije koje međusobno ostvaruju sorbat i sorbens²⁰². Sorpcija oksianjona na 10MAGSi-SGE-60-deta u početku je veoma brza, poluvreme sorpcije (vreme za koje se sorbuje polovina količine kojom se postiže zasićenje sorbenta) $t_{1/2} < 2$ min. U toku prvih 40 min dostiže se vrednost od preko 80% maksimalnog kapaciteta sorpcije (Q_{max}), nakon čega brzina sorpcije značajno opada. Razlog tome je prisustvo pora u sorbensu, zbog čega za opisivanje procesa sorpcije nije dovoljan model pseudo-drugog reda, jer se nakon zasićenja aktivnih mesta na površini nastavlja vezivanje za aktivna mesta na unutrašnjoj površini sorbenta, što na grafiku Q_t od $t^{1/2}$ odgovara drugom delu krive za vrednosti $t^{1/2} \geq 6$ min^{1/2} kod gotovo svih ispitivanih oksianjona. Kako je od tog trenutka proces ograničen brzinom difuzije kroz pore, dolazi i do smanjenja ukupne brzine sorpcije. Pri kraćim vremenima kontakta dominantna je sorpcija na površini čestica, ali kada se postigne zasićenje lako dostupnih aktivnih mesta, počinju da se popunjavaju aktivna mesta unutar pora, pa brzinu sorpcije počinje da kontroliše proces unutarčestične difuzije.

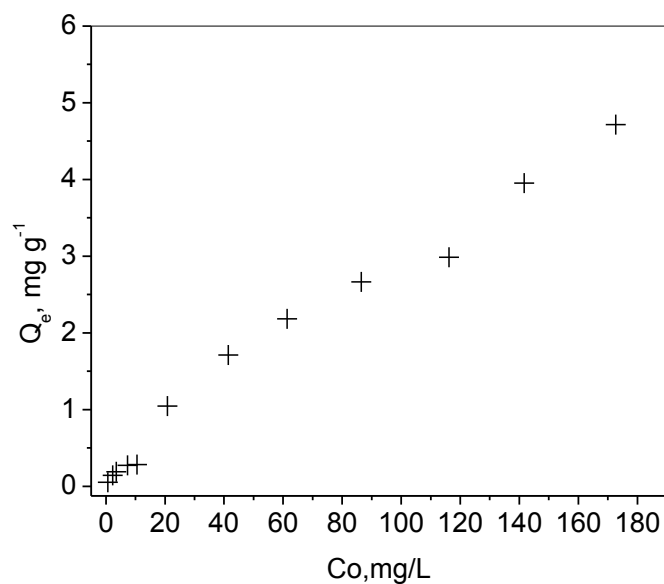
4.2.3. Uticaj početne koncentracije i adsorpcione izoterme

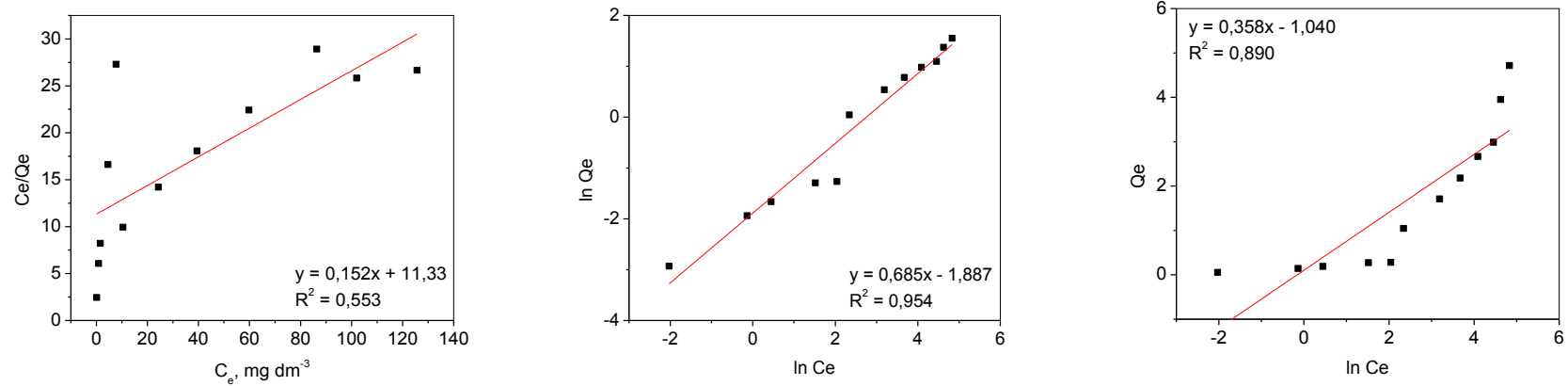
Uticaj početne koncentracije oksianjona na kapacitet sorpcije magnetičnog kopolimera 10MAGSi-SGE-60-deta ispitan je na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, kao što je već opisano u eksperimentalnom delu. Eksperimentalni rezultati su analizirani pomoću tri modela izoterme: Frojndlihovog, Lengmirovog i Temkinovog. Rezultati su predstavljeni grafički na Slikama 32-45.

U Tabeli 15 prikazane su eksperimentalne vrednosti početne i ravnotežne koncentracije Cr(VI) jona u rastvoru, C_o i C_e , kao i kapacitet sorpcije Q_e , Slika 32 prikazuje zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorpcije Cr(VI) jona od početne koncentracije rastvora, a Slika 33 linearizovan oblik Lengmirove, Frojndlihove i Temkinove adsorpcione izoterme.

Tabela 15. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Cr(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.

$C_o, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_e, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0,66	0,13	0,053
2,32	0,87	0,144
3,46	1,56	0,190
7,30	4,56	0,274
10,53	7,70	0,282
20,84	10,39	1,045
41,41	24,32	1,712
61,33	39,42	2,182
86,45	59,76	2,666
116,21	86,36	2,986
141,70	102,03	3,952
172,70	125,68	4,714

Slika 32. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Cr(VI) jona na uzorku 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

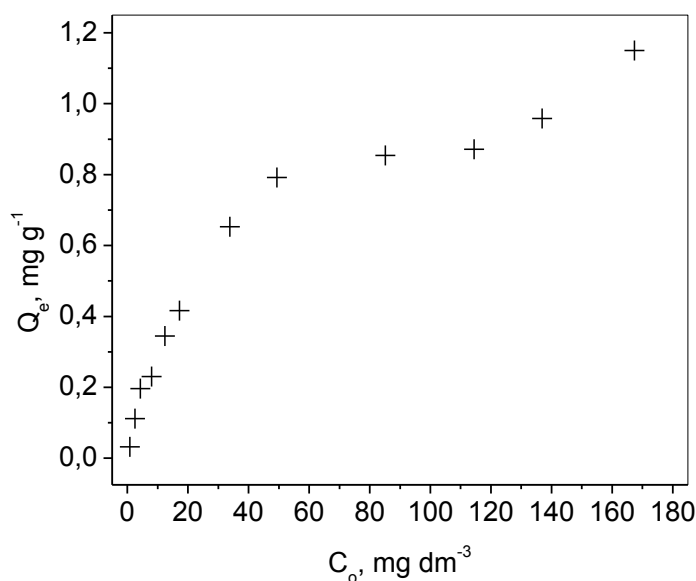


Slika 33. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

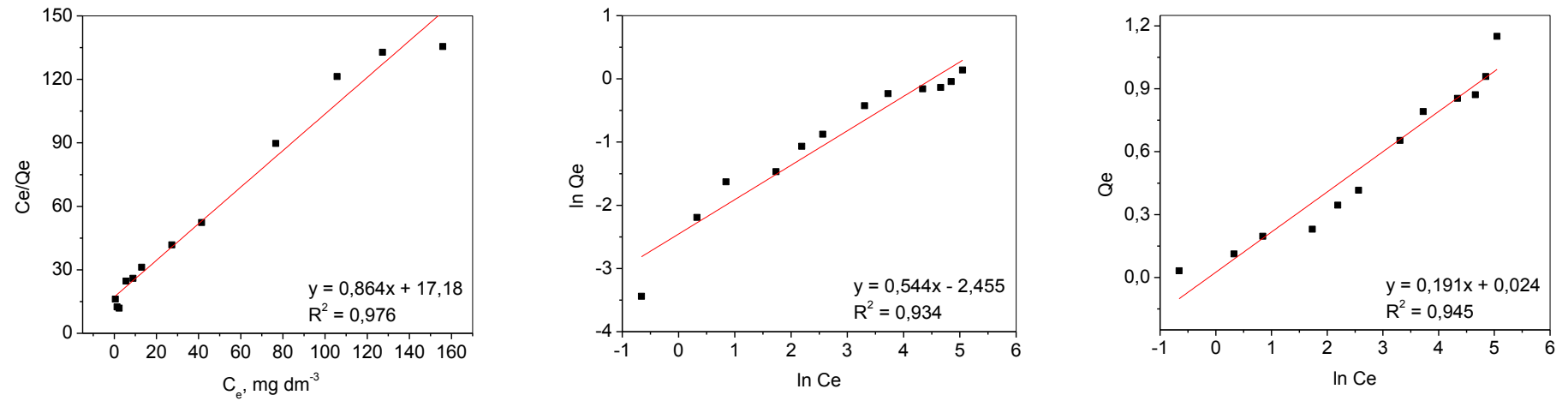
U Tabeli 16 date su eksperimentalne vrednosti početne i ravnotežne koncentracije Mo(VI) jona, C_o i C_e , i kapacitet sorpcije, Q_e . Slika 34 prikazuje zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorpcije Mo(VI) jona od početne koncentracije, a Slika 35 linearizovan oblik Lengmirove, Frojndlihove i Temkinove izoterme.

Tabela 16. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Mo(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.

$C_o, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_e, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0,84	0,52	0,032
2,51	1,39	0,112
4,29	2,32	0,196
7,97	5,67	0,230
12,39	8,94	0,344
17,16	13,00	0,416
33,83	27,31	0,653
49,38	41,43	0,792
85,15	76,60	0,854
114,48	105,76	0,872
136,93	127,30	0,959
167,35	155,88	1,150



Slika 34. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Mo(VI) jona na uzorku 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

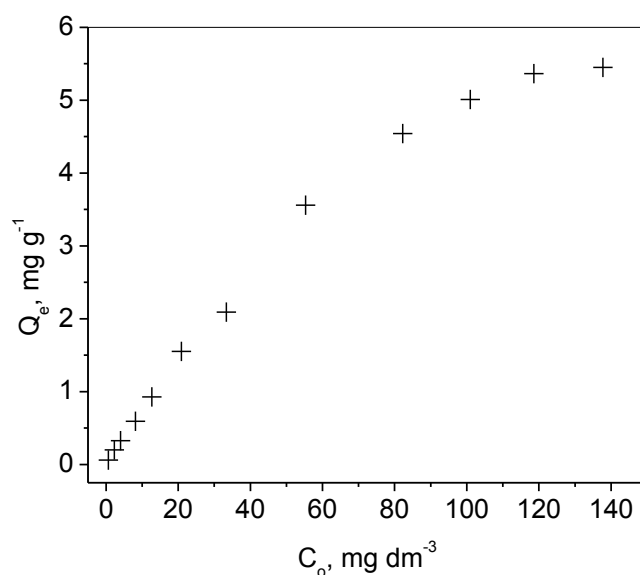


Slika 35. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Mo(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298$ K, $t = 60$ min, pH = 5,92).

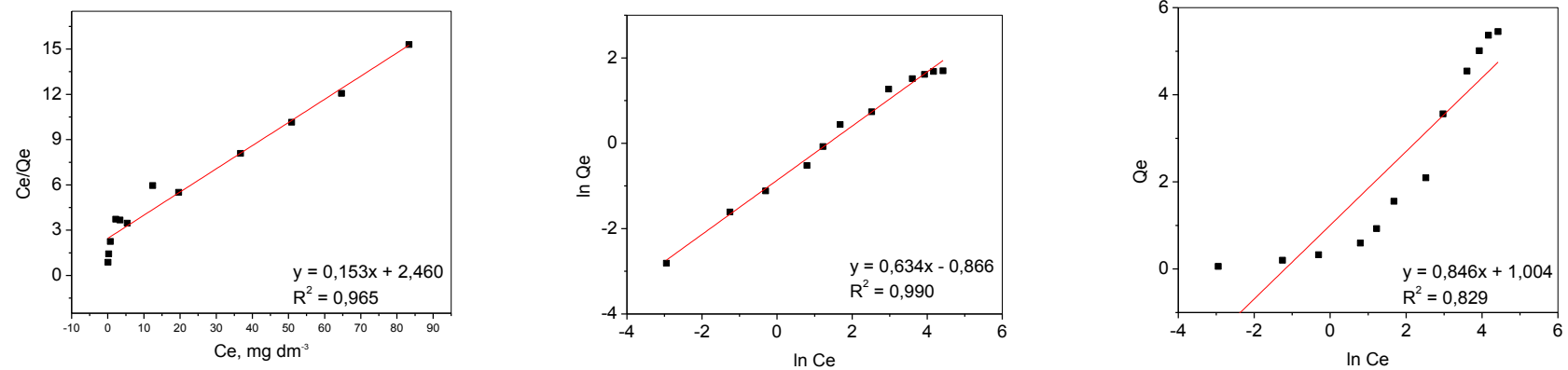
U Tabeli 17 date su eksperimentalne vrednosti početne i ravnotežne koncentracije Re(VII) jona, C_o i C_e , i kapacitet sorpcije Q_e . Slika 36 prikazuje zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorpcije Re(VII) jona od početne koncentracije rastvora, a Slika 37 linearizovan oblik Lengmirove, Frojndlihove i Temkinove adsorpcione izoterme.

Tabela 17. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Re(VII) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.

$C_o, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_e, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0,65	0,05	0,060
2,29	0,29	0,200
4,02	0,74	0,327
8,16	2,22	0,594
12,69	3,40	0,927
20,92	5,39	1,553
33,35	12,46	2,093
55,34	19,60	3,560
82,23	36,75	4,543
100,95	50,86	5,011
118,58	64,70	5,366
137,73	83,35	5,451



Slika 36. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Re(VII) jona na uzorku 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

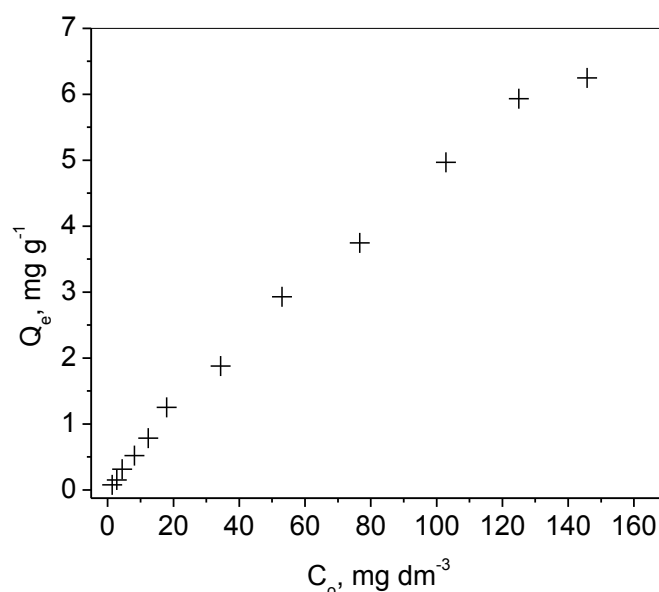


Slika 37. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Re(VII) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

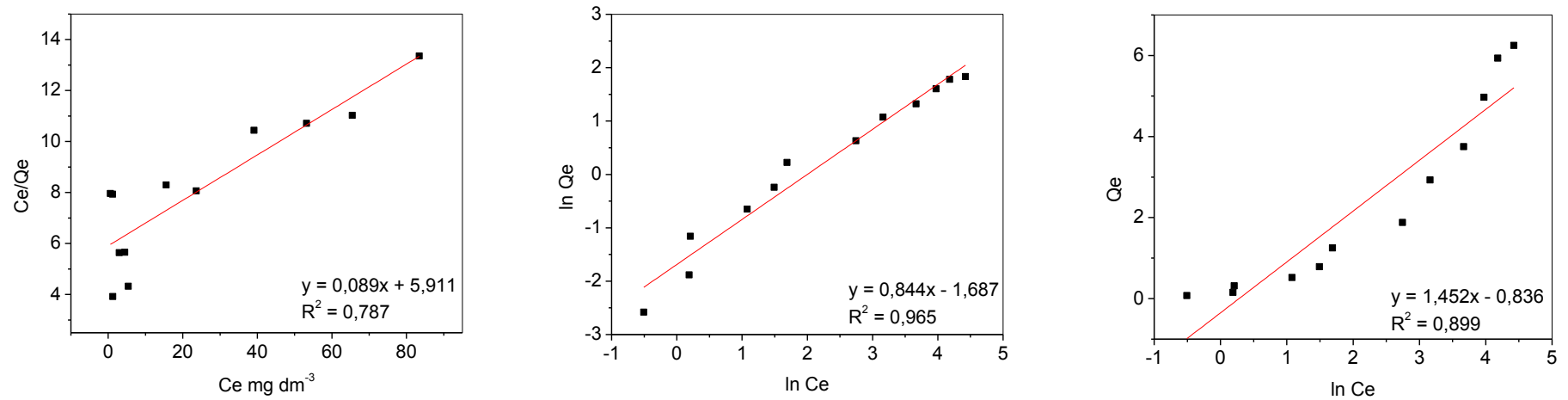
U Tabeli 18 date su eksperimentalne vrednosti početne i ravnotežne koncentracije $V(V)$ jona u rastvoru, C_o i C_e , kao i kapacitet sorpcije Q_e , Slika 38 daje zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorpcije $V(V)$ jona od početne koncentracije, a Slika 39 linearizovan oblik Lengmirove, Frojndlihove i Temkinove adsorpcione izoterme.

Tabela 18. Eksperimentalne vrednosti koncentracije $V(V)$ jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.

$C_o, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_e, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
1,36	0,60	0,076
2,74	1,21	0,152
4,38	1,23	0,314
8,16	2,95	0,522
12,32	4,44	0,786
17,94	5,42	1,252
34,33	15,59	1,878
53,02	23,61	2,929
76,65	39,13	3,749
102,86	53,21	4,967
125,03	65,45	5,934
145,75	83,43	6,248



Slika 38. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije $V(V)$ jona na uzorku 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

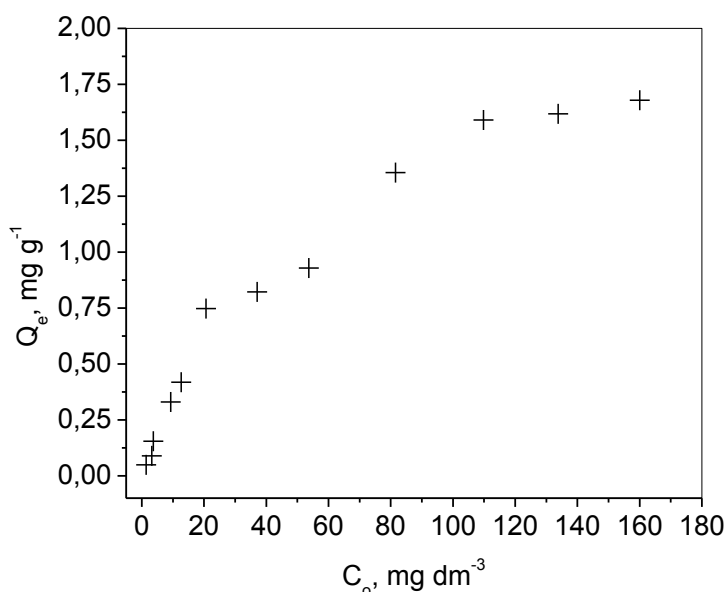


Slika 39. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju V(V) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

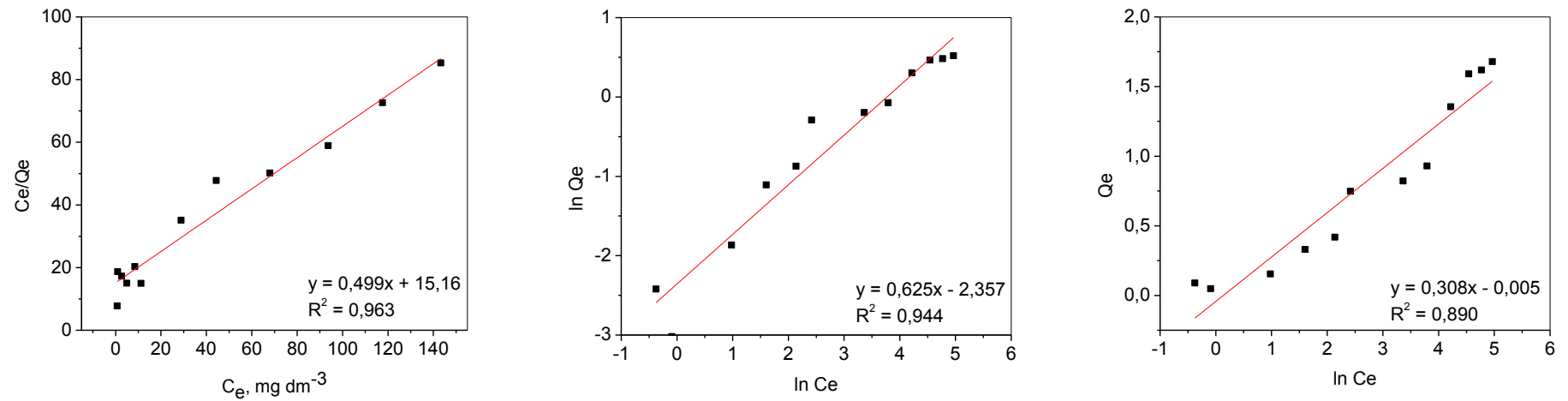
U Tabeli 19 date su eksperimentalne vrednosti početne i ravnotežne koncentracije W(VI) jona, C_o i C_e , kao i kapacitet sorpcije Q_e . Slika 40 daje zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorpcije W(VI) jona od početne koncentracije rastvora, a Slika 41 linearizovan oblik Lengmirove, Frojndlihove i Temkinove adsorpcione izoterme.

Tabela 19. Eksperimentalne vrednosti koncentracije W(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.

$C_o, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_e, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
1,40	0,91	0,049
1,58	0,69	0,089
4,22	2,67	0,155
8,27	4,97	0,330
12,68	8,49	0,418
18,68	11,20	0,748
37,05	28,85	0,822
53,72	44,39	0,929
81,55	67,99	1,355
109,61	93,71	1,591
133,85	117,60	1,619
160,03	143,28	1,679



Slika 40. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije W(VI) jona na uzorku 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

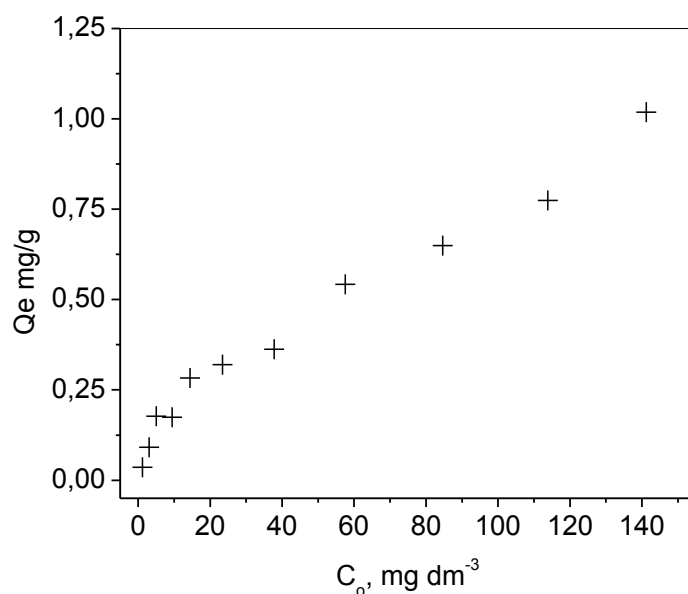


Slika 41. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju W(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

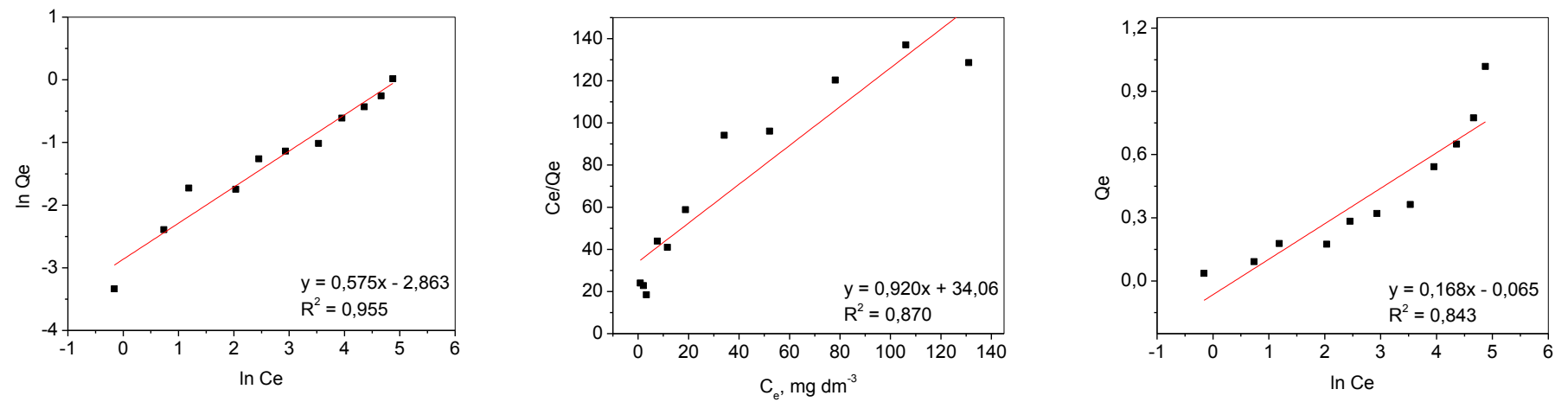
U Tabeli 20 prikazane su eksperimentalne vrednosti početne i ravnotežne koncentracije As(V) jona u rastvoru, C_o i C_e , kao i kapacitet sorpcije Q_e , Slika 42 prikazuje zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorpcije As(V) jona od početne koncentracije rastvora, a Slika 43 linearizovan oblik Lengmirove, Frojndlihove i Temkinove adsorpcione izoterme.

Tabela 20. Eksperimentalne vrednosti koncentracije As(V) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.

$C_o, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_e, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
1,21	0,85	0,036
3,01	2,09	0,092
5,06	3,28	0,177
9,40	7,66	0,174
14,44	11,60	0,283
23,40	18,82	0,320
37,77	34,15	0,363
57,54	52,10	0,542
84,65	78,15	0,649
113,81	106,08	0,774
141,23	131,00	1,018



Slika 42. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije As(V) jona na uzorku 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

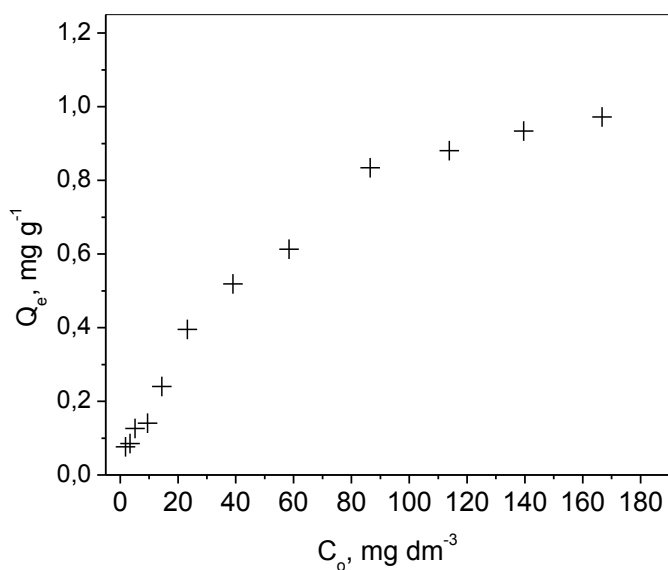


Slika 43. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju As(V) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).

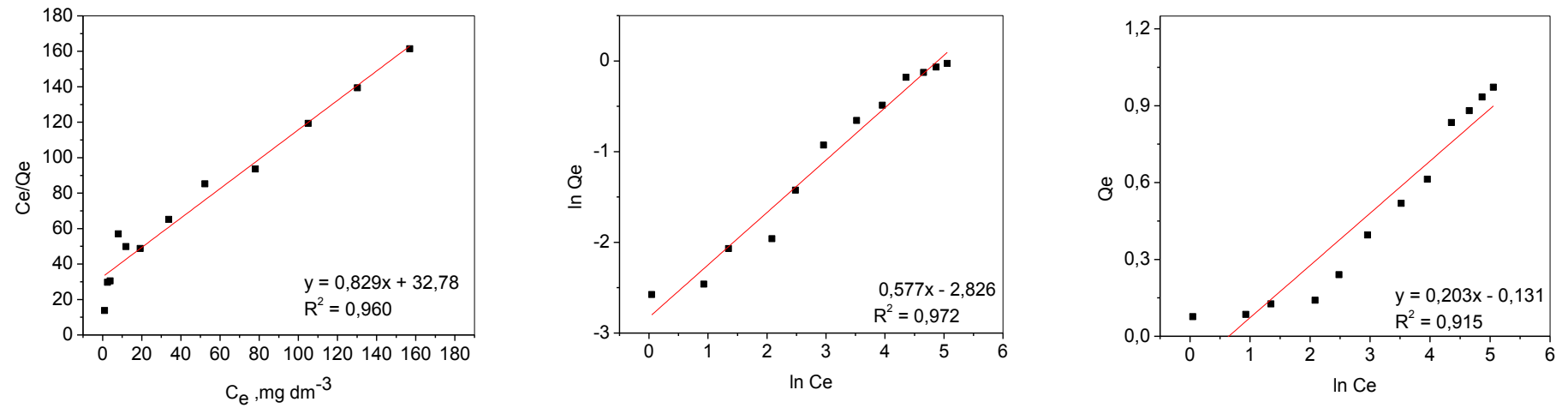
U Tabeli 21 date su eksperimentalne vrednosti početne i ravnotežne koncentracije Se(VI) jona, C_o i C_e , i kapacitet sorpcije Q_e , Slika 44 prikazuje zavisnost ravnotežnog kapaciteta sorpcije Se(VI) jona od početne koncentracije rastvora, a Slika 45 linearizovan oblik Lengmirove, Frojndlihove i Temkinove adsorpcione izoterme.

Tabela 21. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Se(VI) jona u rastvoru i kapaciteta sorpcije.

$C_o, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_e, \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$Q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
1,81	1,05	0,076
3,39	2,53	0,085
5,11	3,85	0,126
9,44	8,04	0,141
14,40	11,99	0,240
23,22	19,27	0,395
39,00	33,82	0,519
58,43	52,27	0,613
86,44	78,09	0,834
113,85	105,05	0,880
139,58	130,20	0,934
166,68	156,98	0,972



Slika 44. Adsorpciona izoterma procesa sorpcije Se(VI) jona na uzorku 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 5,92$).



Slika 45. Grafički prikaz linearizovanih oblika a) Lengmirove b) Frojndlihove i c) Temkinove adsorpcione izoterme za sorpciju Se(VI) jona na 10MAGSi-SGE-60-deta ($T = 298$ K, $t = 60$ min, $\text{pH} = 5,92$).

U Tabeli 22 prikazane su vrednosti karakterističnih parametara za Lengmirovu, Frojndlihovu i Temkinovu izotermu procesa sorpcije ispitivanih oksianjona Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V) i Se(VI) na 10MAGSi-SGE-60-deta, određenih iz linearizovanih oblika ovih izoterma, kao i odgovarajuće vrednosti koeficijenta determinacije (R^2).

Pokazalo se da se kapacitet sorpcije povećava sa povećanjem početne koncentracije u rastvoru, za sve ispitivane oksianjone. Ovakva zavisnost je sasvim očekivana i u fizičkom smislu objašnjava se većom verovatnoćom sudara oksianjona i aktivnih centara (liganada) na amino-funkcionalizovanom nanokompozitu u koncentrovanijim rastvorima.

Za većinu oksianjona, koeficijenti korelacije R^2 pokazuju da sorpcija najviše odgovara modelu opisanom Frojndlihovom izotermom¹²⁷. Ovaj model opisuje višeslojne sorpcije iz rastvora, kada se na površini sorbensa nalaze sorpcioni centri različitih energija vezivanja. Stepem sorpcije u ovom modelu predstavljen je eksperimentalnom Frojndlihovom konstantom, K_f . Što je vrednost K_f veća, to je sorpcija povoljnija. Empirijska Frojndlihova konstanta, n , predstavlja intenzitet sorpcije, a njena recipročna vrednost, $1/n$, faktor homogenosti. Vrednosti ovih parametara karakteristične su za svaki sistem sorbat/sorbens. Vrednost $1/n$ takođe pokazuje u kojoj je meri favorizovan proces sorpcije u datom sistemu²⁰³. Za slučaj kada je $0 < 1/n < 1$, sorpcija je favorizovana; za $n=1$ sorpcija je linearna (ne postoje preferencijalni sorpcioni centri na površini sorbensa, već je sorpcija homogena), dok za slučaj $1/n \gg 1$ sorpcija nije favorizovana^{204,205}. Kao što se može videti recipročne vrednosti empirijske Frojndlihove konstante za sve ispitivane oksianjone leže u opsegu: 0,544-0,843; što sugeriše da je proces sorpcije oksianjona iz rastvora na magnetičnom sorbensu 10MAGSI-SGE-60-deta favorizovan.

Iz Tabele 22 vidi se i da vrednosti R_L za sve jonske vrste leže u intervalu od 0,0002 do 0,384 što dodatno potvrđuje da je sorpcija u svim slučajevima favorizovana i veća je pri višim koncentracija, što je i očekivano.

Tabela 22. Karakteristični parametri izotermi za sorpciju ispitivanih oksijaniona na sorbentu 10MAGSi-SGE-60-deta

 $(T = 298 \text{ K}, P=101,3 \text{ kPa}, t = 60 \text{ min}, \text{pH} = 5,92).$

Modeli	Parametri	Cr(VI)	Mo(VI)	Re(VII)	V(V)	W(VI)	As(V)	Se(VI)
Langmir	$Q_{max}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	4,714	1,15	5,451	6,248	1,679	1,018	0,972
	$K_L (\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})$	11,33	17,18	2,46	5,911	15,16	34,06	32,78
	R^2	0,553	0,976	0,965	0,787	0,963	0,87	0,96
Frojdlih	n	1,46	1,838	1,578	1,185	1,6	1,739	1,733
	$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})/(\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3})^{1/n}$	0,151	0,086	0,421	0,185	0,095	0,057	0,059
	R^2	0,954	0,934	0,99	0,963	0,944	0,955	0,972
Temkin	$A_T (\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})$	0,358	0,191	0,846	1,152	0,308	0,168	0,203
	$b_T (\text{kJ} \cdot \text{mg}^{-1})$	-1,04	0,024	1,004	-0,836	-0,005	-0,065	-0,131
	R^2	0,89	0,945	0,829	0,899	0,89	0,843	0,915
R_L		0,0007-0,118	0,0002-0,017	0,0025-0,384	0,0011-0,111	0,0004-0,045	0,0002-0,026	0,0003-0,065

Poređenjem koeficijenta determinacije prikazanih u Tabeli 22 može se uočiti da su vrednosti R^2 Frojndlihovog modela veće u odnosu na Lengmirov model za sve oksianjonske vrste osim Mo(VI) i W(VI). Podaci dobijeni za Mo(VI) su u skladu sa ranijim ispitivanjima sorpcije na nemagnetičnom kopolimeru SGE-60-deta, gde se pokazalo da se sorpcija Mo(VI) jona najbolje može opisati upravo Lengmirovim modelom izoterme, i da tokom sorpcije dolazi do formiranja monosloja na površini sorbenta i pritom nema međusobne interakcije sorbovanih oksianjona¹⁴⁹.

4.2.4. Uticaj temperature i termodinamički parametri

Uticaj temperature na kapacitet sorpcije amino-funkcionalizovanog nanokompozita za oksianjone Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V) i Se (VI), ispitian je za temperaturne vrednosti od 298, 274, 323, 343 K; pri početnim koncentracijama oksianjona od $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, na pH=5,92, tokom 60 min. Dobijeni eksperimentalni rezultati grafički su predstavljani na Slikama 46-51 i u Tabelama 23-36.

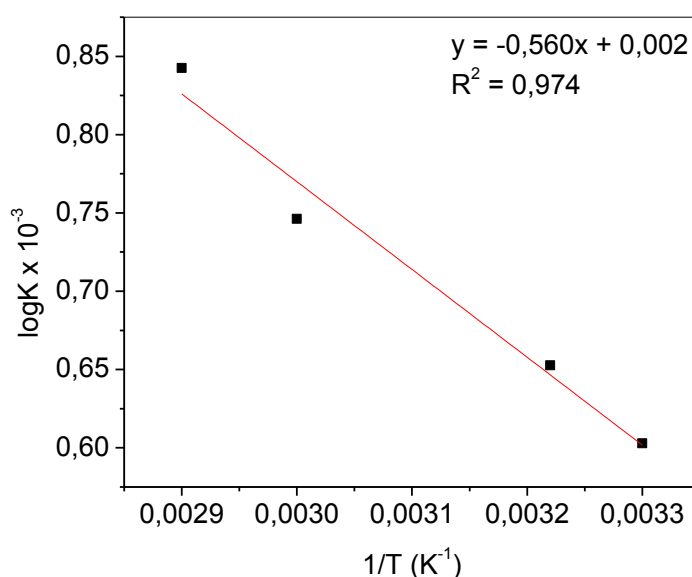
Na osnovu ekperimentalnih rezultata konstruisane su funkcije zavisnosti $\log Kc$ od $1/T$, sa kojih su očitane vrednosti termodinamičkih parametara: standardna promena entalpije (ΔH°) sa odsečka krive i entropije (ΔS°) iz nagiba krive, na osnovu kojih je izračunata i vrednost promena slobodne Gibsove energije (ΔG°) po jednačini:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

U Tabeli 23 prikazane su izmerene eksperimentalne vrednosti koncentracije Cr(VI) jona tokom sorpcije na različitim temperaturama, a na Slici 46 predstavljena je funkcija zavisnosti logaritma konstante (Kc) od temperature ($1/T$), dok su u Tabeli 24 prikazani termodinamički parametri procesa sorpcije Cr(VI) jona izračunati na osnovu eksperimentalnih podataka.

Tabela 23 Eksperimentalne vrednosti koncentracije Cr(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama tokom 60 min. sorpcije.

Cr(VI)	mg·dm ⁻³	mmol·dm ⁻³
C₀	0,982	0,472
C_{298K}	0,390	0,188
C_{310K}	0,341	0,164
C_{329K}	0,250	0,120
C_{343K}	0,155	0,075

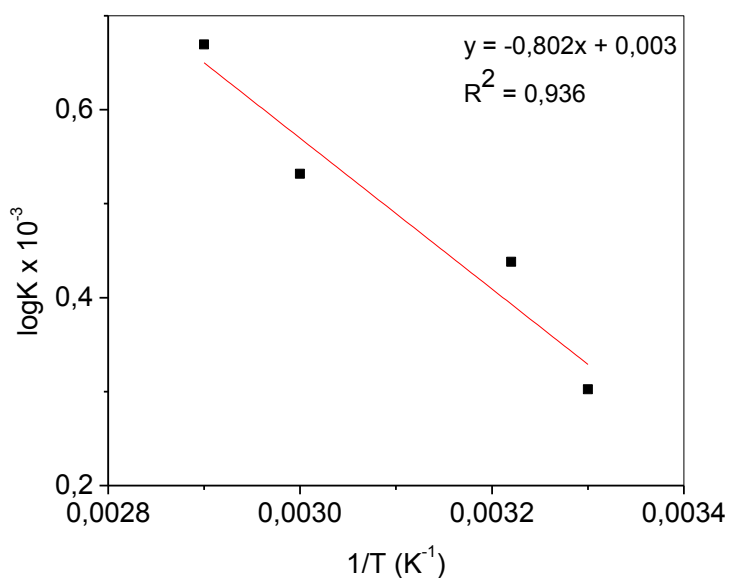
Slika 46. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju Cr(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; C_i = 25 mg·dm⁻³).Tabela 24. Termodinamički parametri sorpcije Cr(VI) na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; C_i = 25 mg·dm⁻³, P=101,3 kPa).

T, K	ΔG^0 , J·mol ⁻¹	ΔS^0 , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$T\Delta S^0$, J·mol ⁻¹	ΔH^0 , J·mol ⁻¹
298	-1,157	0,002	0,596	-0,561
310	-1,181		0,620	
329	-1,219		0,658	
343	-1,247		0,686	

U Tabeli 25 prikazane su izmerene eksperimentalne vrednosti koncentracije Mo(VI) jona tokom sorpcije na različitim temperaturama, a na Slici 47 predstavljena je funkcija zavisnosti logaritma konstante (K_c) od temperature ($1/T$), dok su u Tabeli 26 prikazani termodinamički parametri procesa sorpcije Mo(VI) jona izračunati na osnovu eksperimentalnih podataka.

Tabela 25. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Mo(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama tokom 60 min. sorpcije.

Mo(VI)	mg·dm ⁻³	mmol·dm ⁻³
C₀	0,873	0,227
C_{298K}	0,609	0,159
C_{310K}	0,490	0,128
C_{329K}	0,409	0,107
C_{343K}	0,289	0,075



Slika 47. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju Mo(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

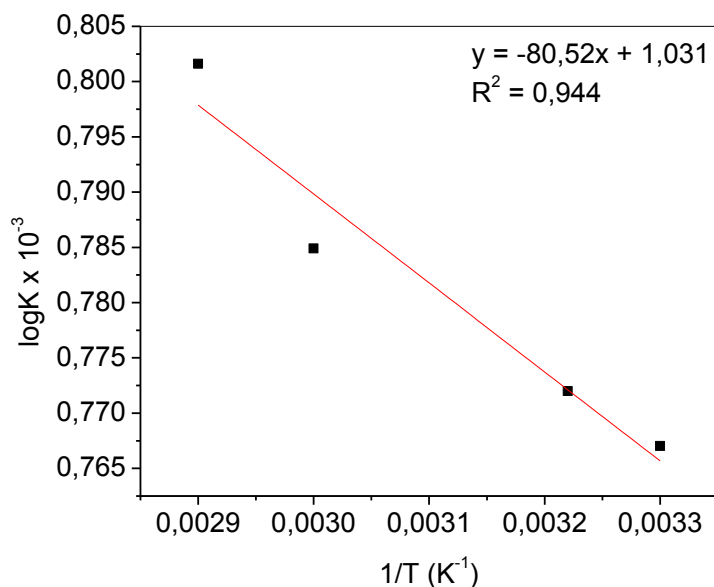
Tabela 26. Termodinamički parametri sorpcije Mo(VI) na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $P=101,3 \text{ kPa}$).

$T, \text{ K}$	$\Delta G^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	-1,696	0,003	0,894	-0,802
310	-1,732		0,930	
329	-1,789		0,987	
343	-1,831		1,029	

U Tabeli 27 prikazane su eksperimentalne vrednosti koncentracije Re(VII) jona u rastvoru tokom sorpcije na različitim temperaturama, a na Slici 48 predstavljena je funkcija zavisnosti logaritma konstante (Kc) od temperature ($1/T$), dok su u Tabeli 28 prikazani termodinamički parametri procesa sorpcije Re(VII) jona izračunati na osnovu eksperimentalnih podataka.

Tabela 27. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Re(VII) jona u rastvoru na različitim temperaturama tokom 60 min. sorpcije.

Re(VII)	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$
C_0	0,947	0,127
$C_{298\text{K}}$	0,221	0,030
$C_{310\text{K}}$	0,216	0,029
$C_{329\text{K}}$	0,204	0,027
$C_{343\text{K}}$	0,188	0,025



Slika 48. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju Re(VII) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

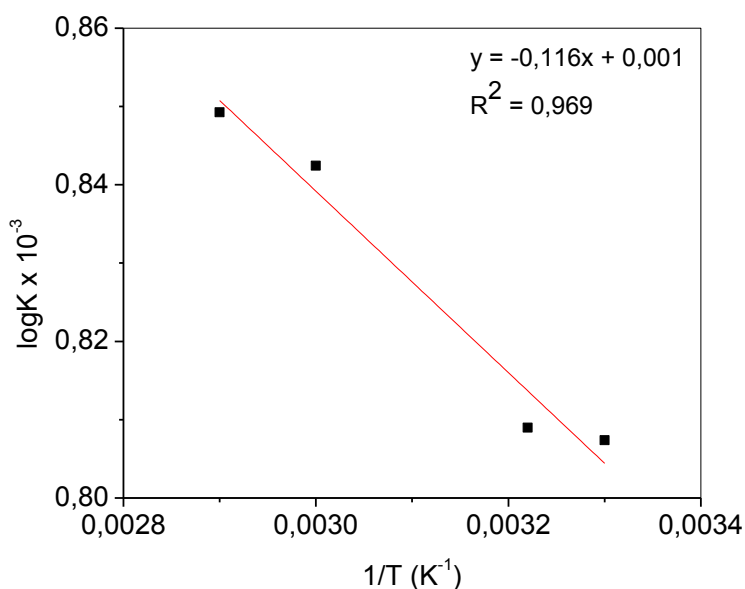
Tabela 28. Termodinamički parametri sorpcije Re(VII) na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $P=101,3 \text{ kPa}$).

$T, \text{ K}$	$\Delta G^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	-0,378	0,001	0,298	-0,080
310	-0,390		0,310	
329	-0,409		0,329	
343	-0,423		0,343	

U Tabeli 29 prikazane su eksperimentalne vrednosti koncentracije V(V) jona u rastvoru tokom sorpcije na različitim temperaturama, a na Slici 50 predstavljena je funkcija zavisnosti logaritma konstante (K_c) od temperature ($1/T$), dok su u Tabeli 30 prikazani termodinamički parametri procesa sorpcije V(V) jona izračunati na osnovu eksperimentalnih podataka.

Tabela 29. Eksperimentalne vrednosti koncentracije V(V) jona u rastvoru na različitim temperaturama tokom 60 min. sorpcije.

V(V)	mg·dm ⁻³	mmol·dm ⁻³
C ₀	0,823	0,404
C _{298K}	0,159	0,078
C _{310K}	0,158	0,077
C _{329K}	0,130	0,064
C _{343K}	0,125	0,061

Slika 49. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju V(V) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; C_i = 25 mg·dm⁻³).Tabela 30. Termodinamički parametri sorpcije V(V) na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; C_i = 25 mg·dm⁻³, P=101,3 kPa).

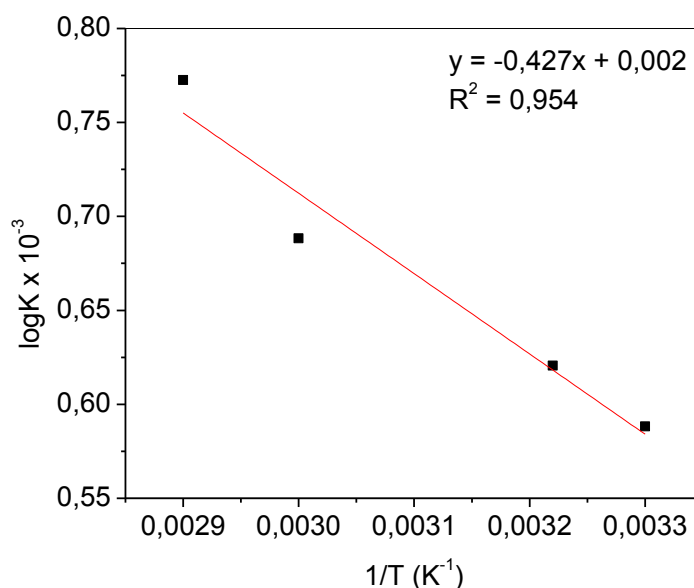
T, K	ΔG^0 , J·mol ⁻¹	ΔS^0 , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	T ΔS^0 , J·mol ⁻¹	ΔH^0 , J·mol ⁻¹
298	-0,414	0,001	0,298	-0,116
310	-0,426		0,31	
329	-0,445		0,329	
343	-0,459		0,343	

U Tabeli 31 prikazane su izmerene eksperimentalne vrednosti koncentracije W(VI) jona tokom sorpcije na različitim temperaturama.

Tabela 31. Eksperimentalne vrednosti koncentracije W(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama tokom 60 min. sorpcije

W(VI)	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$
C_0	0,998	0,136
$C_{298\text{K}}$	0,411	0,056
$C_{310\text{K}}$	0,379	0,052
$C_{329\text{K}}$	0,312	0,042
$C_{343\text{K}}$	0,228	0,031

Na Slici 50 predstavljena je funkcija zavisnosti logaritma konstante (Kc) od temperature ($1/T$) za sorpciju jona W(VI).



Slika 50. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju W(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta ($\text{pH} = 5,92$; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

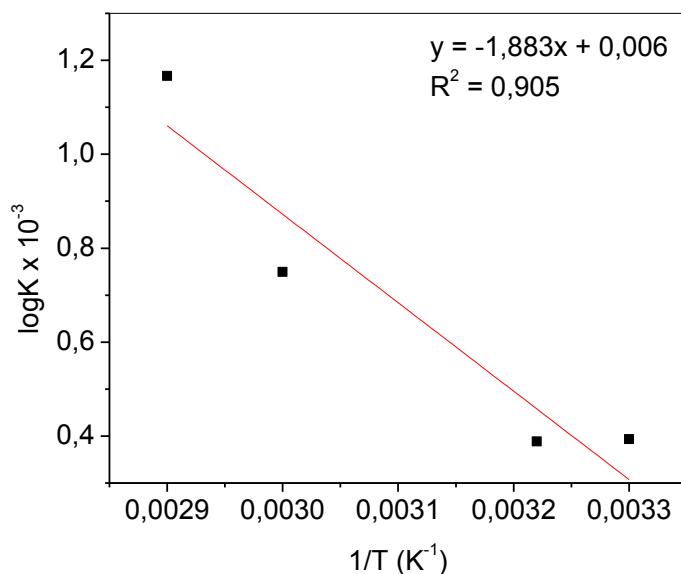
Tabela 32. Termodinamički parametri sorpcije W(VI) na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $P=101,3 \text{ kPa}$).

$T, \text{ K}$	$\Delta G^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	-1,023	0,002	0,596	-0,427
310	-1,047		0,62	
329	-1,085		0,658	
343	-1,113		0,686	

U Tabeli 33 prikazane su izmerene eksperimentalne vrednosti koncentracije As(V) jona tokom sorpcije na različitim temperaturama, a na Slici 51 funkcija zavisnosti logaritma konstante (Kc) od temperature ($1/T$) za sorpciju jona As(V).

Tabela 33. Eksperimentalne vrednosti koncentracije As(V) jona u rastvoru na različitim temperaturama tokom 60 min. sorpcije

As(V)	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$
C_0	0,950	0,317
$C_{298\text{K}}$	0,737	0,246
$C_{310\text{K}}$	0,664	0,222
$C_{329\text{K}}$	0,453	0,151
$C_{343\text{K}}$	0,422	0,141



Slika 51. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju As(V) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

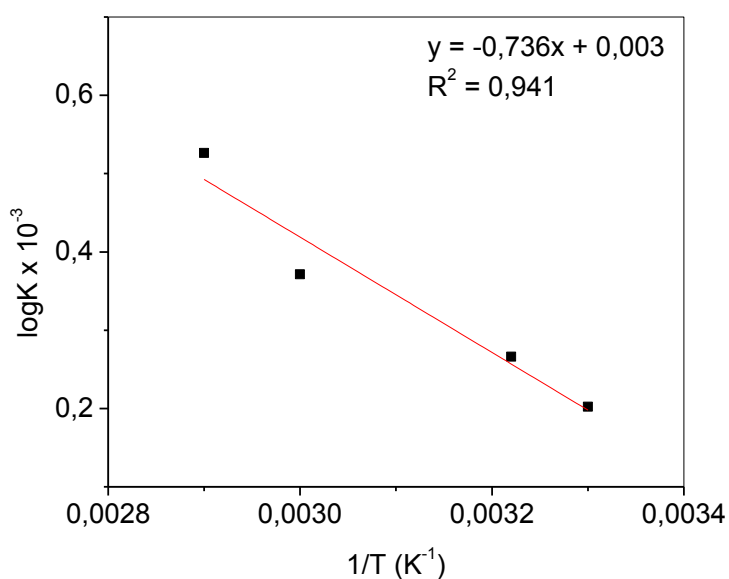
Tabela 34. Termodinamički parametri sorpcije As(V) na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $P=101,3 \text{ kPa}$).

$T, \text{ K}$	$\Delta G^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	-3,671	0,006	1,788	-1,883
310	-3,743		1,860	
329	-3,857		1,974	
343	-3,941		2,058	

U Tabeli 35 prikazane su izmerene eksperimentalne vrednosti koncentracije Se(VI) jona tokom sorpcije na različitim temperaturama, a na Slici 52 funkcija zavisnosti logaritma konstante (K_c) od temperature ($1/T$) za sorpciju jona Se(VI).

Tabela 35. Eksperimentalne vrednosti koncentracije Se(VI) jona u rastvoru na različitim temperaturama tokom 60 min. sorpcije

Se(VI)	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$
C_0	0,942	0,298
$C_{298\text{K}}$	0,751	0,238
$C_{310\text{K}}$	0,691	0,219
$C_{329\text{K}}$	0,592	0,187
$C_{343\text{K}}$	0,446	0,141

Slika 52. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju Se(VI) pomoću 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).Tabela 36. Termodinamički parametri sorpcije Se(VI) na sorbensu 10MAGSi-SGE-60-deta (pH = 5,92; $C_i = 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $P=101,3 \text{ kPa}$).

$T, \text{ K}$	$\Delta G^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T\Delta S^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
298	-1,630	0,003	0,894	-0,736
310	-1,666		0,93	
329	-1,723		0,987	
343	-1,765		1,029	

Sa porastom temperature od 298 do 343 K, raste i kapacitet sorpcije oksianjona što je, pretpostavlja se, posledica veće pokretljivosti jona u rastvoru usled povećanja kinetičke energije²⁰⁶, ali se može pripisati i povećanju veličine pora²⁰⁷. S obzirom da je u slučaju hemisorpcije neophodno da se dostigne energija aktivacije kako bi došlo do formiranja veze sorbat-sorbens, sa povećanjem temperature povećava se i broj molekula koji imaju mogućnost da dostignu tu energetska barijeru.

Negativne vrednosti ΔG° ukazuju na spontanost procesa sorpcije oksianjona na magnetičnom nanokompozitu. Trend rasta apsolutne vrednosti ΔG° sa porastom temperature ukazuje na veći afinitet sorbensa prema oksianjonima na višim temperaturama. Na osnovu niskih vrednosti ΔG° prikazanih u tabeli može se zaključiti da su privlačne interakcije oksianjona i magnetičnog sorbensa uglavnom fizičke prirode. Negativne vrednosti ΔH° pokazuju da je sorpcija ispitivanih jona na nanokompozitu egzotermna.

4.3. Modelovanje sorpcije oksianjona

Magnetični aminofunkcionalizovani kopolimer je složen molekulski sistem, sastavljen od konstitutivnih jedinica, čijim se ponavljanjem formira pravilan makromolekul²⁰⁸, pri čemu svaka jedinica hemijskom strukturom predstavlja polimer kao celinu. Zato je proces sorpcije jona na polimernom nanokompozitu moguće proučavati analizom pojediničnih interakcija unutar jedinične sekvence, odnosno pratiti vezivanje oksianjona i aktivnog centra, koje dovodi do formiranja kompleksa jon-ligand (J-L) unutar polimera.

Primenom statističke analize i kvantno-hemijskih proračuna moguće je ispitati mehanizme koji dovode do formiranja jediničnih kompleksa, kao i njihovu stabilnost u različitim uslovima. Teorijski algoritam obuhvata:

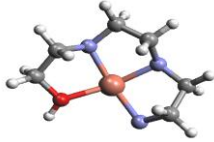
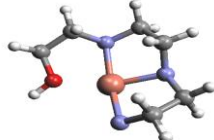
-analizu strukture i oblika aktivnih mesta sorbensa za koje se vezuju oksianjoni, u datim uslovima (*pK dijagrami*);

-analizu strukture i oblika oksianjona koji se vezuju za sorbens, u datim uslovima na osnovu *pK dijagrama*;

- optimizovanje geometrije jediničnog kompleksa (oksidanjon-aktivno mesto), primenom kvantno-hemijskih proračuna DFT metode i CSD analizom;
- analiza uticaja parametara sistema (efekat solvatacije) SMD metodom.

U preliminarnoj teorijskoj analizi modelovanja sorpcije Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) na amino-funkcionalizovanom nemagnetičnom makroporoznom kopolimeru poli(GMA-*co*-EGDMA)-*deta*, kao potencijalni razlog za sorpciju jona razmatrana je mogućnost građenja kompleksa *detaOH* fragmenta kopolimera (koji potiču od funkcionalizacije etilendiaminom) i metalnih jona. Osnovni koncept analize postavljen je na teorijskom modelovanju jediničnih interakcija odnosno koordinacionih jedinjenja metalnog jona i liganada (amino grupa) kopolimera. Teorijsko modelovanje zasnovano na izračunavanju energije vezivanja jona metala unutar kompleksa dalo je kvantitativnu potvrdu mogućnosti amino liganada da učestvuje u građenju kompleksa, dok su kristalne strukture ekstrahovane iz CSD baze dale realnu potvrdu mogućnosti postojanja takvih kompleksa. Kristalne strukture analizirane su prevashodno sa ciljem da se utvrde načini koordinovanja *detaOH* liganada, ali i zastupljenost pojedinih geometrija. Iz CSD-a ekstrahovane su strukture koje sadrže jon Cu(II) na mestu centralnog metalnog jona koje su dalje korišćene kao model sistemi i za ostale jone (Tabela 37).

Tabela 37. Načini koordinovanja i zastupljenost pojedinih geometrija *detaOH* kompleksa u kristalnim strukturama, ekstrahovanih iz CSD-a.

Način koordinovanja	Broj struktura	Broj kompleksa			
		*KB=4	KB=5	KB=6	Ukupno
N1,N2,N3,O- <i>detaOH</i> 	7	0	10	20	30
N1,N2,N3- <i>detaOH</i> 	17	0	18	37	55

*KB koordinacioni broj

Pokazalo se da postoje značajna preklapanja teorijskih predviđanja i eksperimentalnih rezultata u jednostavnijim sistemima (nekompetitivna sorpcija) a da se pojavljuju određena odstupanja u multikomponentnim rastvorima (kompetitivna sorpcija) što se vidi u Tabeli 38.

Tabela 38. Količine metalnih jona i amino-grupa u kopolimeru (u mmol), prilikom eksperimentalnog određivanja maksimalnog kapaciteta sorpcije jona ($Q_{max(eksp)}$) i teorijski određene vrednosti maksimalnog kapaciteta sorpcije za mononuklearne ($Q_{max1(teor)}$) i binuklearne komplekse ($Q_{max2(teor)}$).

Joni metala	(fg)* n mmol	$Q_{max1(teor)}$ $mmol \cdot g^{-1}$	$Q_{max2(teor)}$ $mmol \cdot g^{-1}$	Nekompetitivni		Kompetitivni	
				$n(M^{2+})$ mmol	$Q_{max(eksp)}$ $mmol \cdot g^{-1}$	$n(M^{2+})$ mmol	$Q_{max(eksp)}$ $mmol \cdot g^{-1}$
Cu(II)	0,167	1,67	3,34	0,60	2,41	0,13	1,19
Cd(II)	0,167	1,67	3,34	0,60	0,80	0,13	0,38
Co(II)	0,167	1,67	3,34	0,60	1,88	0,13	0,20
Ni(II)	0,167	1,67	3,34	0,60	1,80	0,13	0,20

*količine fg (funkcionalnih grupa) i jona metala su obračunate na 0.1 g uzorka kopolimera, koliko je korišćeno tokom eksperimenta dok su Q_{max} obračunate na 1g kopolimera

Po analogiji sa navedenim istraživanjima, u ovom radu modelovana je sorpcija oksianjona dva prelazna metala 6 grupe hroma (IV perioda) i volframa (VI perioda) na magnetičnom aminofunkcionalizovanom kopolimeru 10MAGSi-SGE-60-deta u monokomponentnim rastvorima. Obuhvaćene su analize strukture aktivnih mesta sorbensa i oksianjona, optimizovanje geometrije jediničnog kompleksa i analize efekta rastvarača.

4.3.1. Analiza strukture i oblika aktivnih mesta sorbensa

Aktivna mesta na površini sorbensa 10MAGSi-SGE-60-deta na kojima mogu da se formiraju interakcije sa oksianjonima su fragmenti dietilentriamina i aminopropilsilanske grupe kojima su obložene magnetične nanočestice (Fe_3O_4). Fragmenti *deta*, koji potiču iz dietilentriamina, u zavisnosti od pH vrednosti mogu biti više ili manje protonovani, a raspodela različitih jonskih oblika prikazana je na Slici 53 (pKa 4,42, 9,21 i 10,02)²⁰⁹.

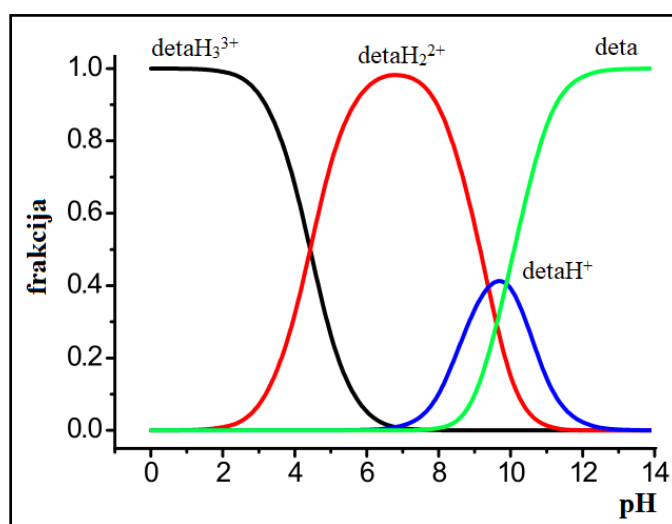
Na osnovu dijagrama raspodele moguće je definisati pH intervale u kojima su dominantni pojedini oblici *deta* fragmenata:

-*detaOH₃³⁺* oblik dominantan je u rastvoru do pH=4,4

-oblik *detaOH₂²⁺* javlja se u intervalu pH od 2 do 11, i dominantna je vrsta u rastvoru u intervalu pH od 4,4 do 9,2

-*detaOH⁺* jon javlja se u intervalu pH od 7 do 12,5

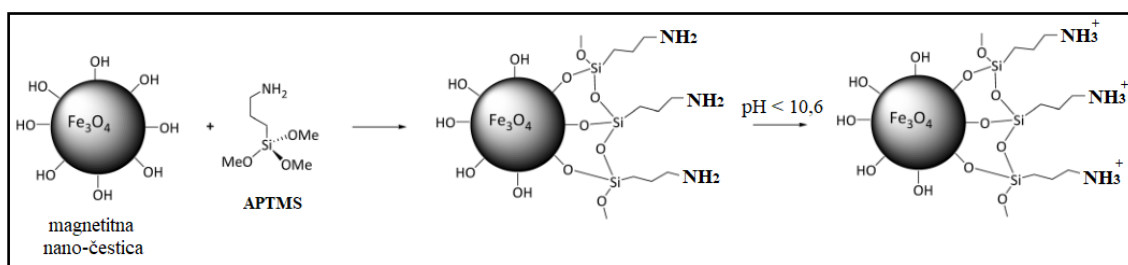
-neutralna aminska vrsta (*deta*) nalazi se u rastvorima na pH>8, a pokazuje maksimum raspodele (≈100%) na pH=12 i to je glavna *deta* vrsta u rastvorima na pH>10,1.



Slika 53. Dijagram raspodele različitih *deta* jonskih vrsta u zavisnosti od pH.

Pri eksperimentalnim uslovima (pH=5,92), na površini sorbensa prisutni *deta* fragmenti su dvostruko i trostruko protonovani: *detaOH₂²⁺* i *detaOH₃³⁺*.

Pored amino liganada mogući centri vezivanja oksianjona jesu i aminopropilsilanske grupe koje potiču iz (3-aminopropil)trimetoksisilana kojim je funkcionalizovana površina magnetnih nanočestica pre nego što su inkorporirane u polimer *in-situ* (Slika 54)²¹⁰.



Slika 54. Funkcionalizacija magnetične nanočestice (Fe₃O₄) (3-aminopropil)trimetoksisilanom (APTMS)²¹⁰.

Slobodne amino grupe aminopropilsilanskih framenata su protonovane na pH < 10 (pK_a = 10,6 za APTMS)²¹¹, pa je pozitivno naelektrisana površina silanskog sloja potencijalno dobar nosač za negativno naelektrisane oksianjone.

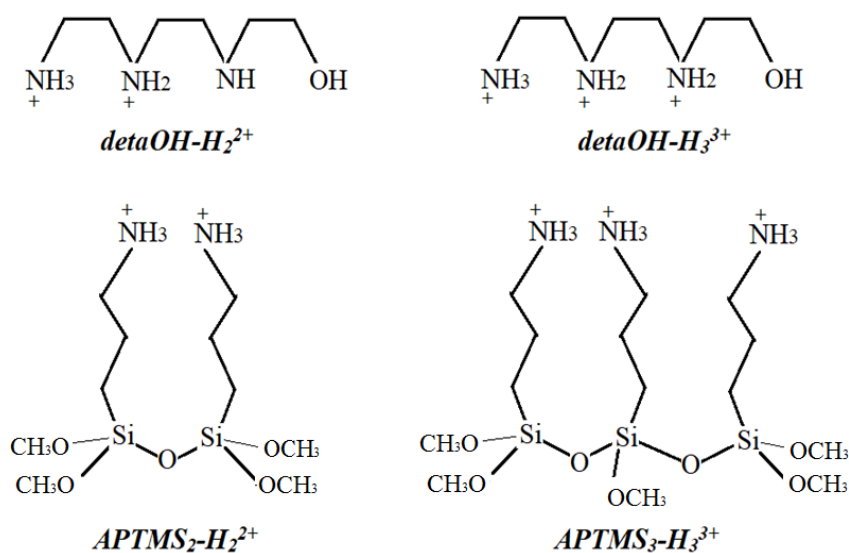
Model sistemima obuhvaćeni su svi molekularni fragmenti, koji pri datim uslovima mogu da se nađu na površini polimernog nanokompozita, a svojom strukturom odgovaraju ulozi aktivnog centra:

-*deta* ligandi (*detaOH*): protonovani sa dva hidronijum jona (*detaOH-H₂²⁺*) i tri hidronijum jona (*detaOH-H₃³⁺*);

-molekularni fragmenti nastali kondenzovanjem dva APTMS molekularni fragmenta (sa hidrolizovanim metoksi, -OMe, grupama u hidrosilne, -OH grupe, i protonovanim amino grupama (APTMS-H₂²⁺)₂);

-molekularni fragmenti nastali kondenzovanjem tri molekula APTMS (APTMS-H₃³⁺)₃ u kojima su hidrolizovane metoksi grupe i protonovane amino grupe.

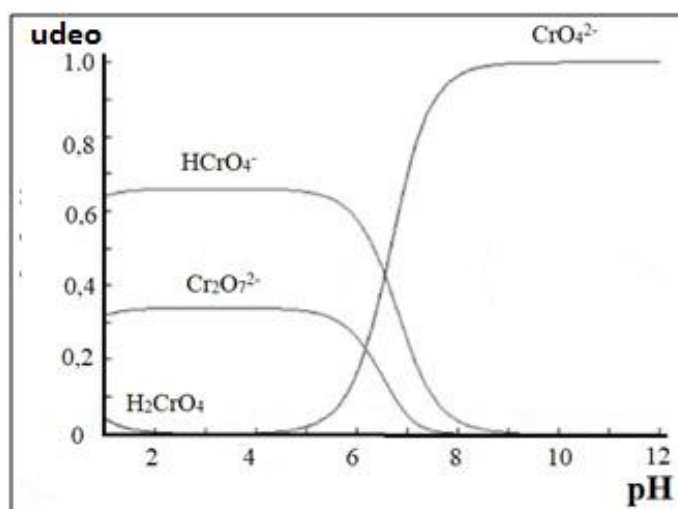
Molekularni fragmenti imaju helatnu strukturu koja omogućava vezivanje jednog jona preko dva ili više atoma donora unutar istog helatnog fragmenta, što ih čini dobrim aktivnim centrima. Strukture navedenih aktivnih mesta prikazane su na Slici 55.



Slika 55. Početne strukture apsorpcionih centara korišćenih u model sistemima za procenu jačine vezivanja oksianjona.

4.3.2. Analiza strukture i oblika oksianjona Cr(VI)

Analizom raspodele različitih oblika Cr(VI) jona u zavisnosti od pH moguće je definisati pH intervale pri kojima dominira određeni oblik oksianjona. U kiselom pH opsegu dominantne vrste su: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i HCrO_4^- , pri višim pH (većim od 7) dominantan oblik je CrO_4^{2-} , a na $\text{pH} > 9$ jon Cr(VI) se javlja samo u tom obliku (Slika 56)²¹².



Slika 56. Raspodela Cr(VI) jonskih vrsta u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH²¹².

Na osnovu prikazanih dijagrama raspodele jonskih vrsta moguće je zaključiti da su joni Cr(VI) pri pH=5,92 koja odgovara eksperimentalnim uslovim, u rastvoru prisutni u obliku dihromatnog $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i hromatnog HCrO_4^- jona.

4.3.3. Optimizovanje geometrije jediničnog kompleksa oksianjona Cr(VI) i analiza stabilnosti (primenom CSD analize, DFT i SMD metode)

Proračuni za optimizovanje struktura mogućih dimera urađeni su u Gaussian09 programu²¹³, primenom B3LYP funkcionala, *6-311g*** bazisa za nemetale i *lanl2dz* za hrom. Optimizovani su model sistemi, koji sadrže oksianjon hroma i aktivnu grupu sorbensa, na osnovu čega su izračunate jačine interakcija (prikazano na Slici 57) na istom nivou teorije kao i optimizacija sistema, što je prikazano u Tabeli 39. Pokazalo se da se oksianjoni vezuju elektrostatičkim interakcijama za *deta* fragmente, tj. da ne dolazi do koordinacije *deta* liganada za jone metala, što bi moglo da se očekuje zbog helatne strukture aktivnih mesta (Slika 55).

Vrednosti energije interakcija izračunate su na osnovu sledeće jednačine:

$$\Delta E_v = E_{J-L} - E_J - E_L \quad (14)$$

gde je: ΔE_v energija interakcija, E_{J-L} energija optimizovane strukture kompleksa jon-aktivno mesto, E_J energija optimizovane strukture jona, E_L energija optimizovane strukture aktivnog mesta na površini sorbensa (sve vrednosti energija izražene u $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

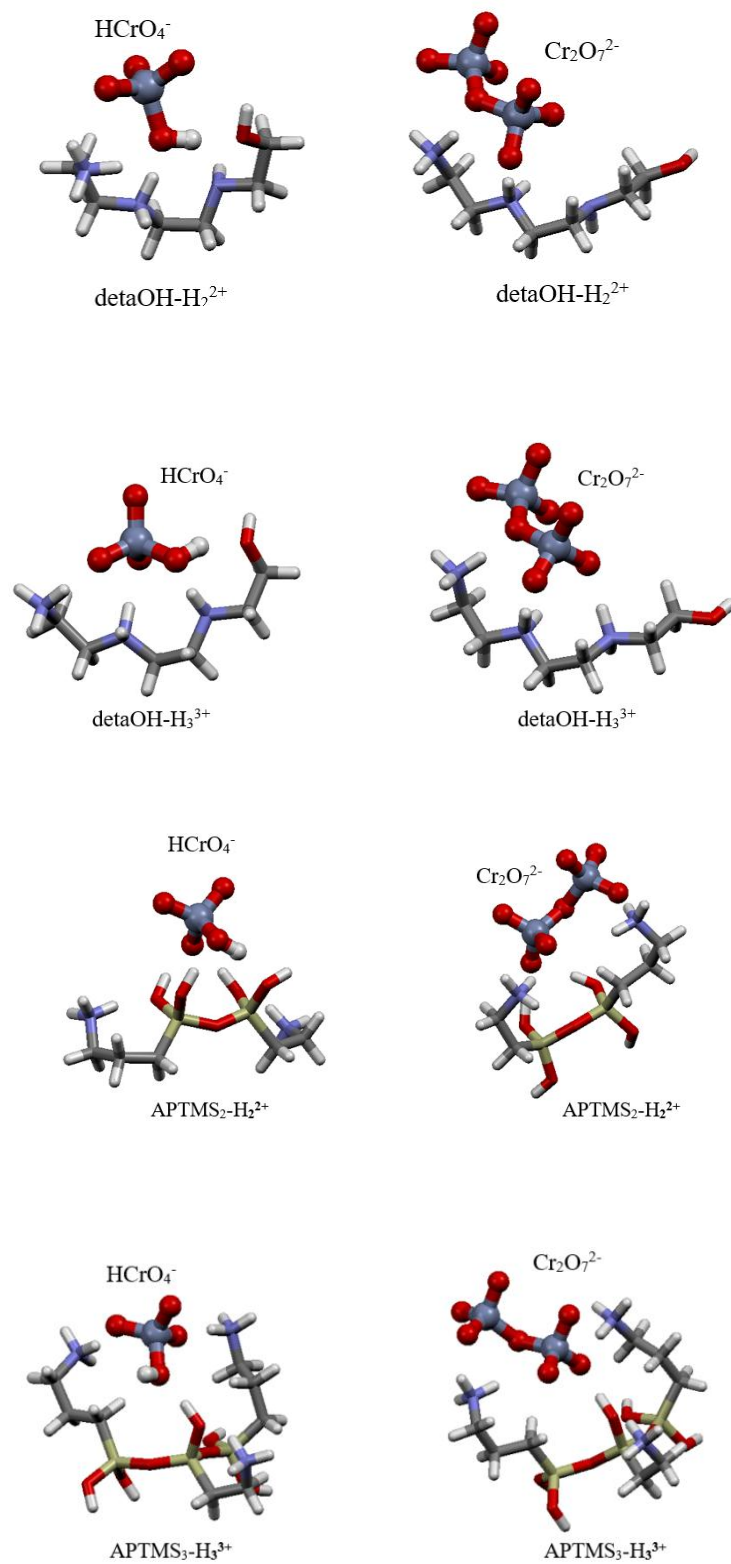
Visoke energije stabilizacije u optimizovanim strukturama oba oksianjona sa aktivnim centrima sorbensa, upućuju na zaključak da dolazi do ostvarivanja jakih privlačnih interakcija unutar struktura. Pretpostavka je da je pored elektrostatičkih interakcija i vodonično vezivanje tipa OH/O, NH/O i CH/O uzrok stabilizacije ispitivanih sistema (Slika 53). Najveći doprinos daju NH/O vodonične veze, koje su dodatno stabilisane elektrostatičkim interakcijama pozitivno naelektrisanih amino grupa i kiseonikovih atoma oksianjona.

Tabela 39. Izračunate energije interakcije (izražene u kcal·mol⁻¹) između oksianjona hroma (Cr₂O₇²⁻ i HCrO₄⁻) i apsorpcionih centara (*deta*OH₂²⁺, *deta*OH₃³⁺, APTMS₂-H₂²⁺ i APTMS₃-H₃³⁺).

Oksianjon	Energija interakcija sa apsorpcionim centrima (kcal·mol ⁻¹)			
	<i>deta</i> OH-H ₂ ²⁺	<i>deta</i> OH-H ₃ ³⁺	APTMS ₂ -H ₂ ²⁺	APTMS ₃ -H ₃ ³⁺
HCrO ₄ ⁻	-182,57	-280,48	-144,04	-232,95
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-323,84	-479,61	-322,74	-418,64

Sva četiri molekulska fragmenta (*deta*OH₂²⁺, *deta*OH₃³⁺, APTMS₂-H₂²⁺ i APTMS₃-H₃³⁺) pokazuju jače afinitete prema Cr₂O₇²⁻, u odnosu na HCrO₄⁻ jone, zbog većeg negativnog naelektrisanja dihromata. Takođe i trostruko naelektrisani apsorpcioni centri (*deta*OH₃³⁺ i APTMS₃-H₃³⁺) deluju jačim privlačnim interakcijama na oksianjone, u odnosu na dvostruko naelektrisane centre (*deta*OH₂²⁺ i APTMS₂-H₂²⁺).

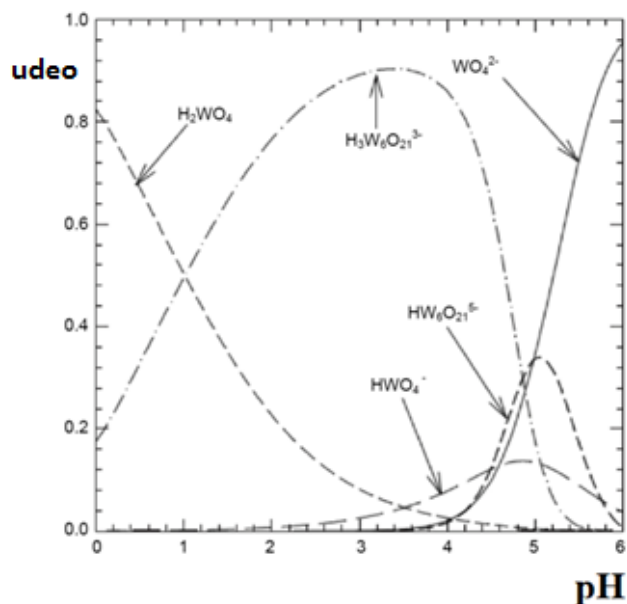
Upoređivanjem energija vezivanja Cr₂O₇²⁻ jona za trostruko protonovani *deta*OH fragment (*deta*OH₃³⁺, -479,61 kcal·mol⁻¹) i APTMS fragment sa tri aminopropilsilanske grupe (APTMS₃-H₃³⁺, -418,64 kcal·mol⁻¹) moguće je na prvi pogled zaključiti da je povoljnije vezivanje dihromatnog jona za *deta*OH fragment. Ipak ne treba zanemariti činjenicu da magnetne nanočestice imaju više od tri aminopropilsilanske grupe, odnosno da je njihova površina visoko pozitivno naelektrisana, zbog čega će vezivanje oksianjona pre da se ostvaruje preko aktivnih centara na magnetičnim nanočesticama nego preko *deta*OH-H₃³⁺ centara. U prilog ovoj teoriji ide i činjenica da ispitivane oksianjonske vrste mogu istovremeno da interaguju sa četiri aminopropilsilanske grupe. U razmatranjima treba uzeti u obzir i razlike u dimenzijama hromatnog i dihromatnog oksianjona, zbog čega se pretpostavlja da će se vezivanje HCrO₄⁻ jona odvijati na aktivnim mestima do kojih voluminozniji Cr₂O₇²⁻ joni ne mogu da prodru.



Slika 57. Optimizovane strukture model sistema, korišćene za procenu energije interakcije između oksijaniona hroma i apsorpcionih centara.

4.3.4. Analiza strukture i oblika oksianjona W(VI)

Analizom raspodele različitih oblika W(VI) jona u zavisnosti od pH može se zaključiti da je na eksperimentalnoj pH u rastvoru najzastupljeniji oblik WO_4^{2-} (Slika 58).

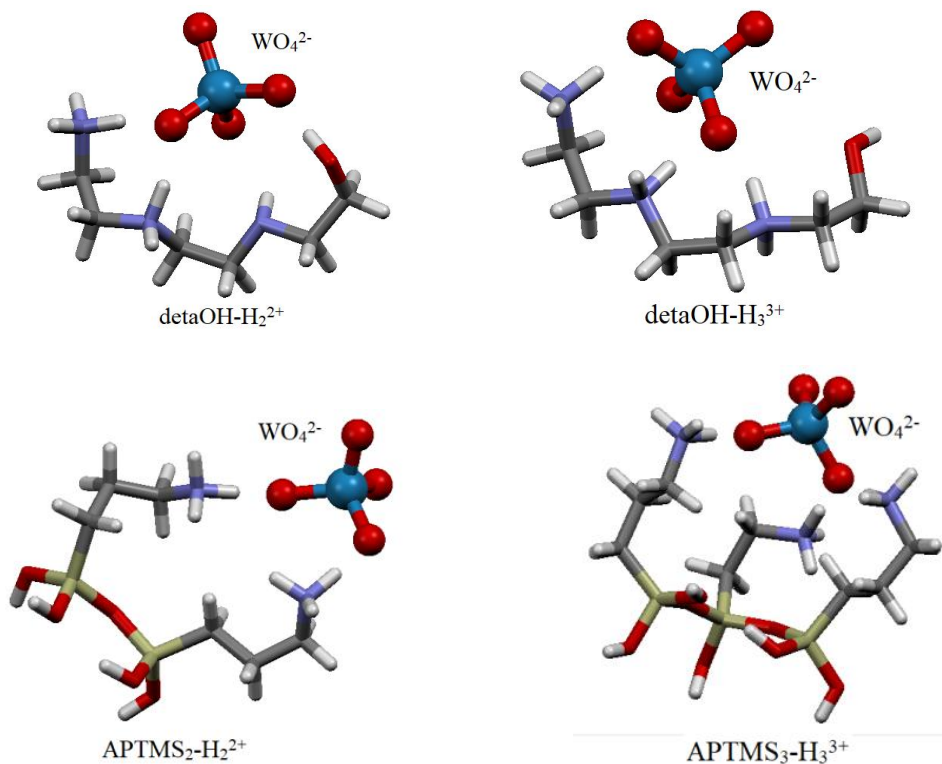


Slika 58. Raspodela W(VI) vrsta u vodenom rastvoru, u zavisnosti od pH ²¹⁴.

4.3.5. Optimizovanje geometrije jediničnog kompleksa oksianjona W(VI) i analiza stabilnosti (primenom CSD analize, DFT i SMD metode)

Analizom ekstrahovanih struktura koje sadrže *deta*-fragmente, moguće je zaključiti kao i u slučaju oksianjona Cr(VI), da se oksianjoni W(VI) vezuju elektrostatičkim interakcijama za ligande polimera. Rezultati proračuna (Tabela 40) na model sistemima (prikazani na Slici 59) pokazuju da trostruko naelektrisani apsorpcioni centri (*detaOH*₃³⁺ i APTMS₃-H₃³⁺) grade jače interakcije sa volframatnim oksianjonom (WO_4^{2-}) od dvostruko naelektrisanih centara (*detaOH*₂²⁺, i APTMS₂-H₂²⁺). Jon WO_4^{2-} ima nešto veći afinitet za vezivanje za trostruko protonovanim *detaOH* (*detaOH*₃³⁺, -536,14 kcal·mol⁻¹), nego za APTMS derivat sa tri propilamonijumove grupe (APTMS₃-H₃³⁺, -511,62 kcal·mol⁻¹). U sistemima sa dvostruko naelektrisanim centrima, joni WO_4^{2-} će se pre vezivati za *detaOH* derivate (*detaOH*₂²⁺, -383,51 kcal·mol⁻¹), nego

za APTMS derivate ($\text{APTMS}_2\text{-H}_2^{2+}$, $-362,35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). U model sistemima optimizovanih struktura volframatnog oksianjona i aktivnih centara sorbensa, vodonično vezivanje dovodi do stabilizacije sistema kao i kod hromatnih i dihromatnih oksianjona. Vodonične veze su čak jače kod volframatnog jona, što će biti detaljnije razmatrano u uporednoj analizi interakcije volframatnog i dihromatnog jona sa aktivnim centrima.



Slika 59. Optimizovane strukture model sistema korišćenih za procenu energije interakcije između WO_4^{2-} jona i apsorpcionih centara.

Tabela 40. Izračunate energije interakcije između oksianjona volframa (WO_4^{2-}) i apsorpcionih centara (detaOH_2^{2+} , detaOH_3^{3+} , $\text{APTMS}_2\text{-H}_2^{2+}$ i $\text{APTMS}_3\text{-H}_3^{3+}$).

Oksianjon	Energija interakcija sa apsorpcionim centrima ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)			
	detaOH-H_2^{2+}	detaOH-H_3^{3+}	$\text{APTMS}_2\text{-H}_2^{2+}$	$\text{APTMS}_3\text{-H}_3^{3+}$
WO_4^{2-}	-383,51	-536,14	-362,35	-511,62

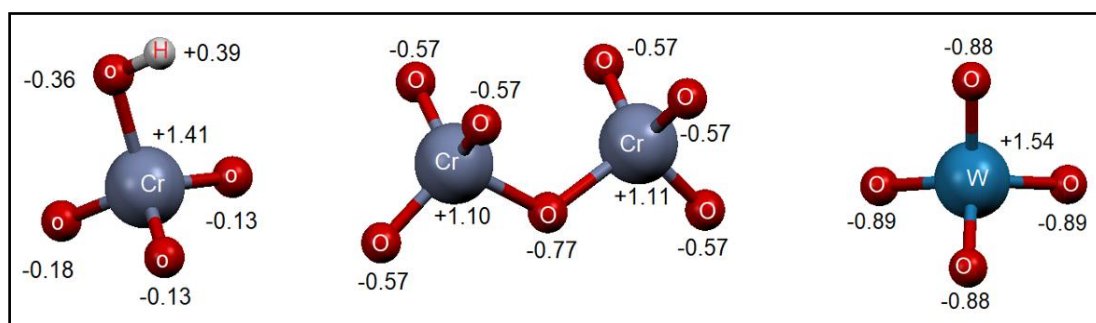
4.3.6. Uticaj parametara sistema na afinitet sorbensa prema oksianjonu na primeru uporedne analize eksperimentalnih i teorijskih rezultata oksianjona Cr(VI) i W(VI)

Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata za maksimalne kapacitete sorpcije 10MAGSi-SGE-60-deta sorbensa za volframatne i dihromatne jone, proizilazi da se nešto jače interakcije ostvaruju između jona dihromata i aktivnih centara na površini sorbensa, što je prikazano u Tabeli 41.

Tabela 41. Eksperimentalne vrednosti maksimalnih kapaciteta sorpcije za date oksianjonske vrste pri pH=5,92.

Oksinajon	Ar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Q_{max} $_{pH5,92}$	
		$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HCrO}_4^-$	52	0,510	9,81
WO_4^{2-}	183,84	0,756	4,11

Teorijskom analizom ispitane su sve vrste interakcija koje mogu da se jave između oksianjona i funkcionalnih grupa polimera u datim uslovima. Pored elektrostatičkih, vodonične veze predstavljaju značajan doprinos stabilizaciji jediničnog kompleksa oksianjon-aktivno mesto. Analizom struktura oksianjona WO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, odnosno negativnih šarži na kiseonikovim atomima, može se pretpostaviti da su jačim vodoničnim vezama privučeni joni WO_4^{2-} koji nose veće parcijalno negativno naelektrisanje (-0,88) u odnosu na jone $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ kod kojih je manja negativna šarža na kiseonikovim atomima (-0,57) (Slika 60). Zbog toga se očekuje veća stabilizacija optimizovanih struktura volframatnog anjona u odnosu na dihromatne ili hromatne jone. Hromatni anjoni, HCrO_4^- , koji su na eksperimentalnom pH=5,92 takođe prisutni u rastvoru pored jona dihromata, imaju niže negativno naelektrisanje zbog čega se pretpostavlja da se ostvaruju i slabije elektrostatičke interakcije sa apsorpcionim centrima. Pored toga kiseonikovi atomi u jonima HCrO_4^- nose i manju negativnu šaržu (-0,13; -0,18; -0,36), što ih čini i lošijim akceptorima u vodoničnim vezama.



Slika 60. Raspodela Malikenovih (*Maliken*) naelektrisanja unutar HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i WO_4^{2-} jona, izračunatih pomoću B3LYP funkcionala, 6-311g** bazisa za nemetale i *lanl2dz* za metale.

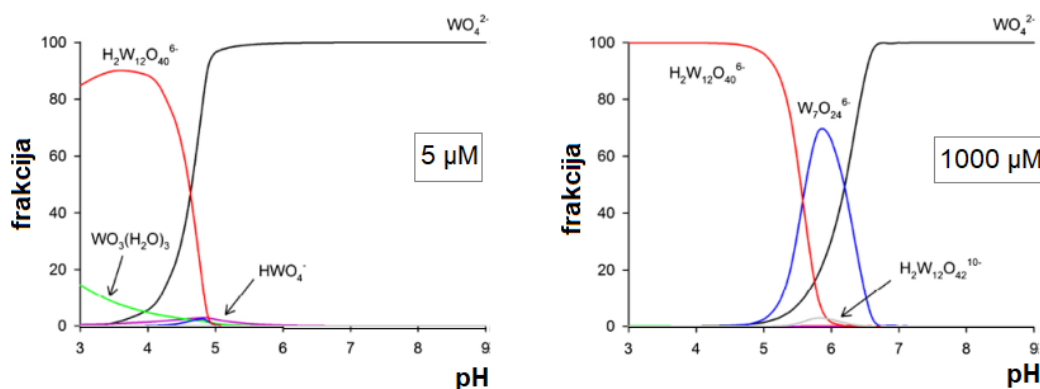
4.3.7. Analiza efekta rastvarača primenom SMD metode

Na osnovu teorijski izračunatih vrednosti energija interakcija oksianjona Cr(VI) i W(VI) i i apsorpcionih centara magnetičnog funkcionalizovanog nanokompozita (Tabela 40 i Tabela 41), može se pretpostaviti da će 10MAGSI-SGE-60-deta imati veći afinitet za W(VI) oksianjone. Ovakav rezultat ipak nije u skladu sa eksperimentalno određenim vrednostima sorpcije (Tabela 42), već je kapacitet sorpcije magnetičnog nanokompozita dvostruko veći za oksianjone Cr(VI). Objašnjenje ovakvog poretka vrednosti može se dati tek uključivanjem u analizu solvatacionih efekata. Za površinu sorbensa vezuju se samo slobodni oblici oksianjona. U vodenom rastvoru se oksianjoni uobičajeno nalaze solvatisani u obliku akvakompleksa. Da bi došlo do sorpcije neophodno je da se prethodno izvrši desolvatacija, a to zahteva određeni utrošak energije sistema. Kako bi se utvrdio uticaj procesa solvatacije na vezivanje jona, urađeni su proračuni za procenu energije solvatacije HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i WO_4^{2-} jona, SMD metodom. Rezultati proračuna (Tabela 42) pokazali su da HCrO_4^- jon ima najnižu energiju solvatacije ($-109,35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) što je posledica nižeg naelektrisanja. U skladu sa akceptorskim sposobnostima kiseonikovih atoma, WO_4^{2-} jon ima i veću energiju solvatacije ($-253,47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) za oko $50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ u odnosu na jone $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($-201,61 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ukupan energetski bilans, koji uzima u obzir i doprinos energije vezivanja jona za apsorpcione centre, ali i njihove energije solvatacije, E_s , daje realne vrednosti energija vezivanja.

Tabela 42. Izračunate energije solvatacije (izražene u $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) za oksianjone Cr(VI) i W(VI).

Oksianjon	Solvataciona Energija, E_s (kcal mol^{-1})	$Q_{max \text{ pH}5,92}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
HCrO_4^-	-109.35	9,81
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-201.61	
WO_4^{2-}	-253.47	4,11

Pored solvatisanja u vodenim rastvorima, oksianjoni elemenata 6 grupe imaju tendenciju i da polimerizuju (ova sklonost raste sa povećanjem rednog broja u grupi i izraženija je u koncentrovanijim rastvorima²¹⁵). Ova zanimljiva sklonost jona prelaznih metala, pokazalo se ima uticaja i na mogućnost njihove sorpcije. Tako je u jednoj studiji ispitano upravo uticaj koncentracije oksianjona volframata WO_4^{2-} na efikasnost sorpcije na bemitu ($\gamma\text{-AlOOH}$)²¹⁵. Tom prilikom pokazalo se da se pri pH 6 u rastvorima niskih koncentracija od $5 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, oksianjon volframata javlja uglavnom u obliku monojona WO_4^{2-} (Slika 61), dok je pri višim koncentracijama od $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, dominantan oblik jona $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, koji ima manju mogućnost sorpcije, odnosno vezivanja za bemit.



Slika 61. Raspedela W(VI) vrsta u vodenom rastvoru, u zavisnosti od pH i koncentracije jona metal²¹⁵.

Istraživanje je potvrdilo da bez obzira na termodinamičku nestabilnost polivolframata, kinetički faktori omogućavaju postojanje različitih oblika u rastvoru poput: $\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{4-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{20}^{3-}$, $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_5^{5-}$ i $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ joni^{216, 217}. U zavisnosti

od prisustva drugih jonskih vrsta u rastvoru, moguće je i formiranje heteropolivolframata kao što su fosfovolframati $PW_{12}O_{40}^{3-}$ i silikovolframati $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ poznati kao polioksometalati (POM)²¹⁸. Volframovi POM-ati mogu se formirati iz rastvora volframata ili polivolframata, u prisustvu fosfata, silikata ili arsenata^{219,220,221,222}. Pokazalo se već da je pojava volframovih POM-ova usled dodatka fosfata ili silikata²¹⁸ uzrok smanjenja sorpcije volframa za ferihidrit. Naime, nastali POM-ovi imaju značajno veću površinu (zapreminu) od pojedinačnih WO_4^{2-} jona, pa im je inkorporacija unutar materijala znatno otežana. Pored toga POM-ovi su znatno stabilniji u rastvoru od izvornih polioksovolframata²¹⁸.

Kada se uzme u obzir i mogućnost polimerizacije oksianjona volframata, što je vrlo verovatno za rastvore koncentracija od $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, odnosno $136 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (eksperimentalni uslovi), kao i mogućnost formiranja POM-ova usled prisustva silika grupa na površini sorbensa, niža sorpcija volframata na magnetičnom defunkcionalizovanom nanokompozitu u odnosu na dihromatne jone može se smatrati posledicom polimerizacije u rastvoru oksianjona W(VI).

Teorijskim modelovanjem moguće je u potpunosti objasniti dobijene eksperimentalne rezultate kapaciteta sorpcije oksianjona na magnetičnom nanokompozitu. Neophodno je uključiti sve efekte i interakcije koji se javljaju pod datim uslovima, iz čega proizilazi da je za teorijsku analizu od presudnog značaja postavka modela sa svim parametrima koji determinišu sistem u celini.

5. ZAKLJUČAK

U prvom delu ovog rada opisana je uspešno izvedena suspenziona kopolimerizacija nanokompozita *in situ* iz monomera glicidilmetakrilata (GMA), etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) i magnetičnih nanočestica (Fe_3O_4) površinski obloženih silanom (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS). Sintetisani nanokompozit je naknadno funkcionalizovan dietilentriaminom. Detaljnim ispitivanjem strukture i morfologije, kao i magnetnih i termičkih svojstva magnetičnog amino-funkcionalizovanog nanokompozita došlo se do sledećih zaključaka:

- Živinom porozimetrijom je utvrđeno da ugrađivanje silaniziranog magnetita u kopolimer dovodi do značajnog povećanja prečnika pora i smanjenja specifične površine u odnosu na nesilanizirane magnetične analoge, dok amino-funkcionalizacija ne utiče na poroznost (amino-funkcionalizovani uzorak ima slične parametre poroznosti kao i nefunkcionalizovani uzorak nanokompozita).

- ATR-FTIR analizom su identifikovani apsorpcioni pikovi koji potiču od Fe–O vibracija u spektrima oba uzorka (osnovnog i funkcionalizovanog) kao i apsorpcione trake karakteristične za silanol (Si–O–H) i siloksan (Si–O–Si) grupe, čime je potvrđeno ugrađivanje silaniziranih čestica magnetita u kopolimer tokom sinteze.

- SEM-EDS analizom utvrđeno je da je površina sfernih čestica nefunkcionalizovanog i amino-funkcionalizovanog uzorka glatka, porozna i ujednačene morfologije. Prisustvo pikova za elemente Fe i Si potvrđuje da su silanizirane čestice magnetita tokom sinteze uspešno ugrađene u kopolimer.

- Na TEM snimcima su jasno uočljive čestice sfernog oblika sa ravnomerno raspoređenim svetlijim i tamnijim oblastima, koje potiču od magnetita, što potvrđuje da je došlo do ugradnje magnetita koji je ravnomerno dispergovan unutar polimerne matrice.

- TGA analiza pokazala je da je termodegradacija polimernog nanokompozita višestepen proces, koji započinje na temperaturi od 190 °C depolimerizacijom, nastavlja se eliminacijom amino grupa, zatim dekompozicijom hemijski vezanog APTMS i završava raskidanjem C–Si veza u intervalu 450–510 °C. Suvi ostatak na temperaturi od 700 °C potiče od vezanog magnetita u uzorcima.

- XRD analizom je potvrđeno prisustvo kristalne magnetične faze Fe_3O_4 u nanokompozitu.

- SQUID magnetometrija, izvedena na temperaturama od 300 K i 5 K, pri promeni jačine polja u opsegu od -5 do $+5$ T, pokazala je da funkcija zavisnosti magnetizacije uzorka od jačine primenjenog magnetnog polja, na obe temperature ima oblik histerezisne krive, karakteristične za feromagnetike (materijale čiji atomi imaju stalni magnetni moment nezavisno od spoljašnjeg magnetnog polja). Histerezisna petlja je široka i ima visoku vrednost remanentne indukcije što je karakteristika *tvrdih feromagnetika*, materijala koji se teško demagnetizuju spoljašnjim poljem. Vrednost magnetizacije saturacije magnetičnog amino-funkcionalizovanog nanokompozita na 300 K iznosi $5,4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$.

U drugom delu ovog rada ispitana je sorpcija oksianjona metala: Cr(VI), Mo(V), Re(VII), V(V) i W(VI), kao i As(V) i Se(VI) na magnetičnom amino-funkcionalizovanom 10MAGSI-SGE-60-deta iz vodenih rastvora u zavisnosti od pH, vremena kontakta, temperature i početne koncentracije oksianjona. Iz dobijenih rezultata se mogu izvesti sledeći zaključci:

- Proces sorpcije svih oksianjona je veoma brz, sa poluvremenom sorpcije (vreme za koje se sorbuje polovina količine kojom se postiže zasićenje sorbensa) kraćim od 2 min, a kinetika sledi model pseudo-drugog reda. U početku je dominantna sorpcija na površini čestica, međutim nakon što se postigne zasićenje lako dostupnih aktivnih mesta, oksianjoni počinju da se vezuju za aktivna mesta unutar pora, kada brzinu sorpcije počinje da kontroliše proces unutarčestične difuzije zbog čega dolazi do smanjenja ukupne brzine sorpcije.

- Ravnotežni podaci sorpcije Cr(VI), Re(VII), V(V), kao i As(V) i Se(VI) ukazuju da sorpcija odgovara modelu opisanom Frojndlihovom izotermom, dok je za jone Mo(VI) i W(VI) veće slaganje sa Lengmirovim modelom.

- Proces sorpcije Cr(VI), Mo(V), Re(VII), V(V) i W(VI), kao i As(V) i Se(VI) favorizovan je na višim temperaturama za sve ispitivane oksianjone, a kapaciteti sorpcije rastu sa povećanjem temperature u opsegu 298-343 K.

- Molekulskim modelovanjem, optimizacijom dva model sistema za oksianjone Cr(VI) i W(VI), utvrđeno je da su aktivna mesta na površini magnetičnog amino-funkcionalizovanog kopolimera amino grupe (iz fragmenata dietilentriamina i (3-

aminopropil)trimetoksisilana) koje elektrostatičkim interakcijama vezuju oksianjone. Na proces vezivanja oksianjona za aktivna mesta sorbenta nepovoljno utiču interakcije sa rastvaračem (solvatacija), odnosno drugim molekulima i jonskim vrstama prisutnim u okruženju.

6. LITERATURA

1. Official Journal of the European Union, EU, 2011, vol. OJ L 275, pp. 38-40.
2. P. Iqbal, J. Preece and P. Mendes, Supramolecular Chemistry, *Nanotechnology: The "Top-Down" and "Bottom-Up" Approaches*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
3. W. Park, D. Kim, S. Jung and G. Yi, *Applied Physics Letters*, 2002, 80, 4232-4234.
4. V. Habiba, B. Weiner, G. Morell, *Manufacturing Nanostructures*, ed. N. A. W. Ahmed, 263-291, One Central Press (OCP), Atlantic, 2014.
5. Y. Gogodtsi, ed., *Nanomaterials Handbook*, Taylor & Francis-CRC Press, Philadelphia, 2006.
6. A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski and J. Banerjee, *Thermochimica Acta*, 2007, 453, 75-96.
7. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu and T. Chung, *Chemistry of Materials*, 2001, 13, 3516-3523.
8. L. Ladani, *Journal of Electronic Materials*, 2018, 48, 92-98.
9. K. Muller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. Echegoyen Sanz, J. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Bolz, G. Perez, M. Jesdinszki, M. Lindner, Z. Scheuerer, S. Castello and M. Schmid, *Nanomaterials*, 2017, 7, 1-47.
10. P. Camargo, K. Satyanarayana and F. Wypych, *Materials Research*, 2009, 12, 1-39.
11. S. Nasir, A. Saleemi, Z. Fatima tuz and M. Anis-ur-Rehman, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 572, 170-174.
12. P. Kumar, R. Singh, N. Rawat, P. Barman, S. Katyal, H. Jang, H. Lee and R. Kumar, *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15, 1532/1-13.
13. T. Iwasaki, K. Kosaka, N. Mizutani, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai, *Materials Letters*, 2008, 62, 4155-4157.
14. K. Nejati and R. Zabihi, *Chemistry Central journal*, 2012, 23, 1-6.
15. Y. Lee, J. Lee, C. Bae, J. Park, H. Noh, J. Park and T. Hyeon, *Advanced Functional Materials*, 2005, 15, 503-509.
16. R. Vijayakumar, Y. Koltypin, I. Felner and A. Gedanken, *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 286, 101-105.
17. L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M. Morales and P. Herrasti, *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 3436-3441.

18. A. Bharde, R. Parikh, M. Baidakova, S. Jouen, B. Hannoyer, T. Enoki, B. Prasad, Y. Shouche, S. Ogale and M. Sastry, *Langmuir*, 2008, 24, 5787-5794.
19. D. Vollath, D. V. Szabo and J. Fuchs, *Nanostructured Materials*, 1999, 12, 433-438.
20. A. Jaworek, *Powder Technology*, 2007, 176, 18-35.
21. S. Tjong, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, 53, 73-197.
22. A. Balazs, T. Emrick and T. Russell, *Science*, 2006, 314, 1107-1110.
23. P. Schexnailder and G. Schmidt, *Colloid and Polymer Science*, 2008, 287, 1-11.
24. M. Bockstaller, R. Mickiewicz and E. Thomas, *Advanced Materials*, 2005, 17, 1331-1349.
25. K. Pickering, M. Efendy and T. Le, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 83, 98-112.
26. W. Morgan AB, ed., *Flame retardant polymer nanocomposites*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, 2007.
27. D. Schaefer and R. Justice, *Macromolecules*, 2007, 40, 8501-8517.
28. K. Winey and R. Vaia, *MRS Bulletin*, 2011, 32, 314-322.
29. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R. Gorga, *Journal of Composite Materials*, 2006, 40, 1511-1575.
30. P. Judeinstein and C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, 1996, 6, 511-525.
31. P. Bertuoli, D. Piazza, L. Scienza and A. Zattera, *Applied Clay Science*, 2014, 87, 46-51.
32. M. Huskić, M. Žigon and M. Ivanković, *Applied Clay Science*, 2013, 85, 109-115.
33. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Journal of Materials Research*, 2011, 8, 1179-1184.
34. P. Messersmith and E. Giannelis, *Chemistry of Materials*, 1994, 6, 1719-1725.
35. D. Chen, Z. Qu, W. Zhang, X. Li, Q. Zhao and Y. Shi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 379, 136-142.
36. S. Ghorai, A. Sarkar, M. Raoufi, A. Panda, H. Schonherr and S. Pal, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6, 4766-4777.
37. Q. Zhang, B. Pan, S. Zhang, J. Wang, W. Zhang and L. Lv, *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13, 5355-5364.
38. Y. Liu, A. Wang and R. Claus, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, 1385-1388.
39. G. Sharma, D. Pathania, M. Naushad and N. C. Kothiyal, *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251, 413-421.
40. Q. Yu, P. Wu, P. Xu, L. Li, T. Liu and L. Zhao, *Green Chemistry*, 2008, 10, 1061-1067.

41. H. Xia and Q. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87, 1811-1817.
42. A. Costantino, V. Pettarin, J. Viana, A. Pontes, A. Pouzada and P. Frontini, *Procedia Materials Science*, 2012, 1, 34-43.
43. S. Kalia, S. Kango, A. Kumar, Y. Haldorai, B. Kumari and R. Kumar, *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292, 2025-2052.
44. A. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bonnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer and F. Schuth, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2004, 43, 4303-4306.
45. J. Zhu, S. Wei, M. Chen, H. Gu, S. B. Rapole, S. Pallavkar, T. C. Ho, J. Hopper and Z. Guo, *Advanced Powder Technology*, 2013, 24, 459-467.
46. S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhuri and R. Pinto, *Applied Physics Letters*, 2001, 78, 362-364.
47. Y. Huang, X. Chen, Z. Wang, C. Liao, C. Yan, H. Zhao and B. Shen, *Journal of Applied Physics*, 2002, 91, 7733-7735.
48. A. Lu, E. Salabas and F. Schuth, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007, 46, 1222-1244.
49. S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi and R. Kumar, *Progress in Polymer Science*, 2013, 38, 1232-1261.
50. C. Housecroft and A. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, 2008.
51. S. Neveu, A. Bee, M. Robineau and D. Talbot, *Journal of colloid and interface science*, 2002, 255, 293-298.
52. X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang and S. Yang, *The journal of physical chemistry. B*, 2005, 109, 215-220.
53. S. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char and T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122, 8581-8582.
54. V. F. Puentes, *Science*, 2001, 291, 2115-2117.
55. S. Maensiri, M. Sangmanee and A. Wiengmoon, *Nanoscale research letters*, 2008, 4, 221-228.
56. J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang and T. Hyeon, *Nature materials*, 2004, 3, 891-895.
57. E. Shevchenko, D. Talapin, A. Rogach, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 11480-11485.
58. P. Sharma, R. Dutta and A. Pandey, *Journal of colloid and interface science*, 2010, 345, 149-153.
59. P. Biehl, M. von der Lühne, S. Dutz and F. Schacher, *Polymers*, 2018, 10, 1-28.
60. O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov and A. Khokhlov, *European Polymer Journal*, 2011, 47, 542-559.
61. A. Predescu, E. Matei, A. Berbecaru, C. Pantilimon, C. Dragan, R. Vidu, C. Predescu and V. Kuncser, *Royal Society open science*, 2018, 5, 171525/1-11.

62. D. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang and M. Muhammed, *Chemistry of Materials*, 2003, 15, 1617-1627.
63. T. Yonezawa, K. Kamoshita, M. Tanaka and T. Kinoshita, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47, 1389-1392.
64. A. Díaz-Hernández, J. Gracida, B. E. García-Almendárez, C. Regalado, R. Núñez and A. Amaro-Reyes, *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018, 1-11.
65. A. Aqil, S. Vasseur, E. Duguet, C. Passirani, J. P. Benoît, A. Roch, R. Müller, R. Jérôme and C. Jérôme, *European Polymer Journal*, 2008, 44, 3191-3199.
66. L. Hoa, T. Dung, T. Danh, N. Duc and D. Chien, *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 187, 012048.
67. J. Nam, S. Stoeva and C. Mirkin, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 5932-5933.
68. M. Mikhaylova, D. Kim, C. Berry, A. Zagorodni, M. Toprak, A. S. G. Curtis and M. Muhammed, *Chemistry of Materials*, 2004, 16, 2344-2354.
69. M. Okuda, J. Eloi, S. Ward Jones, A. Sarua, R. Richardson and W. Schwarzacher, *Nanotechnology*, 2012, 23, 415601.
70. D. Yi, S. Lee, G. Papaefthymiou and J. Ying, *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 614-619.
71. Z. Xu, Y. Hou and S. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 8698-8699.
72. M. Mandal, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Panigrahi, T. K. Sau, S. M. Yusuf and T. Pal, *Journal of colloid and interface science*, 2005, 286, 187-194.
73. P. Nicolas, M. Saleta, H. Troiani, R. Zysler, V. Lassalle and M. L. Ferreira, *Acta biomaterialia*, 2013, 9, 4754-4762.
74. Y. Sahoo, A. Goodarzi, M. T. Swihart, T. Y. Ohulchanskyy, N. Kaur, E. P. Furlani and P. N. Prasad, *The journal of physical chemistry. B*, 2005, 109, 3879-3885.
75. A. Ebrahiminezhad, Y. Ghasemi, S. Rasoul-Amini, J. Barar and S. Davaran, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33, 3957-3962.
76. D. Singh, R. K. Gautam, R. Kumar, B. K. Shukla, V. Shankar and V. Krishna, *Journal of Water Process Engineering*, 2014, 4, 233-241.
77. V. Sreeja, K. N. Jayaprabha and P. Joy, *Applied Nanoscience*, 2014, 5, 435-441.
78. V. Barbeta, R. Jardim, P. K. Kiyohara, F. B. Effenberger and L. M. Rossi, *Journal of Applied Physics*, 2010, 107, 073913/1-073913/7.
79. X. Shen, X.- Fang, Y. Zhou and H. Liang, *Chemistry Letters*, 2004, 33, 1468-1469.
80. R. A. Bini, R. F. C. Marques, F. J. Santos, J. A. Chaker and M. Jafelicci, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324, 534-539.
81. H. Jung, D. Moon and J.. Lee, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012, 1-8.

82. S. Grama, Z. Plichta, M. Trchová, J. Kovářová, M. Beneš and D. Horák, *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 77, 11-17.
83. E. Denkbaşı, E. Kiliçay, C. Birlikseven and E. Öztürk, *Reactive and Functional Polymers*, 2002, 50, 225-232.
84. M. Correa-Duarte, M. Giersig, N. Kotov and L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, 1998, 14, 6430-6435.
85. Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodríguez-González and L. M. Liz-Marzán, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 7420-7425.
86. L. Ramírez and K. Landfester, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204, 22-31.
87. C. Dung, L. Quynh, N. Linh, N. Nam and N. Luong, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, 1, 200-203.
88. H. Xu, L. Cui, N. Tong and H. Gu, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128, 15582-15583.
89. B. Sodipo and A. Abdul Aziz, *Ultrasonics sonochemistry*, 2015, 23, 354-359.
90. R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley-Interscience, USA, 1 edn., 1999.
91. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996.
92. H. C. S. J. Stöhr, *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, 1 edn., Springer, Berlin, 2006.
93. J. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, 2007, *Advances in Chemical Physics*, ch 4, 283-494, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1997.
94. K. Sattler, *Nanoparticles and Quantum Dots*, CRC Press, 1 edn., 2010.
95. R. Arshady and A. Ledwith, *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 1983, 1, 159-174.
96. D. Coleman, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1975, 13, 575-576.
97. G. Wulff and P. Dhal, *Advanced Materials*, 1989, 1, 93-94.
98. T. Hasell, J. Yang, W. Wang, J. Li, P. D. Brown, M. Poliakoff, E. Lester and S. M. Howdle, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, 4382-4386.
99. J. Yeum, H. Ghim and Y. Deng, *Fibers and Polymers*, 2005, 6, 277-283.
100. K. Wormuth, *Journal of colloid and interface science*, 2001, 241, 366-377.
101. T. Tennikova, D. Horák, F. Švec, M. B. Tennikov, E. E. Kever and B. G. Belenkii, *Journal of Chromatography A*, 1989, 475, 187-194.
102. D. Horák, J. Straka, B. Schneider, F. Lednický and J. Pilař, *Polymer*, 1994, 35, 1195-1202.
103. S. Jovanovic, A. Nastasovic, N. Jovanovic and K. Jeremic, *Materials Science Forum*, 1996, 214, 155-162.

104. S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić and Z. Savić, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1994, 219, 161-168.
105. S. Mohammed Safiullah, K. Abdul Wasi and K. Anver Basha, *Polymer*, 2015, 66, 29-37.
106. D. Horák, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39, 3707-3715.
107. A. Nan, T. Radu and R. Turcu, *RSC Advances*, 2016, 6, 43330-43338.
108. X. Sun, L. Yang, H. Xing, J. Zhao, X. Li, Y. Huang and H. Liu, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234, 338-345.
109. B. Markovic, V. Spasojevic, A. Dapcevic, Z. Vukovic, V. Pavlovic, D. Randjelovic and A. Nastasovic, *Hemijska industrija*, 2019, 73, 25-35.
110. S. Lapshin, S. K. Swain and A. I. Isayev, *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48, 1584-1591.
111. H. Mark and J. Kroschwitz, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Wiley, 1988.
112. E. Muzammil, A. Khan and M. C. Stuparu, *RSC Advances*, 2017, 7, 55874-55884.
113. C. Li, W. Yang, Z. Liang, G. Wu and H. Gao, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 4366-4374.
114. N. Miletić, R. Rohandi, Z. Vuković, A. Nastasović and K. Loos, *Reactive and Functional Polymers*, 2009, 69, 68-75.
115. P. M. Van Berkel, W. L. Driessen, F. J. Parlevliet, J. Reedijk and D. C. Sherrington, *European Polymer Journal*, 1997, 33, 129-135.
116. A. Atia, A. Donia and A. Yousif, *Reactive and Functional Polymers*, 2003, 56, 75-82.
117. A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević and T. Novaković, *Reactive and Functional Polymers*, 2004, 58, 139-147.
118. L. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević and Z. Vuković, *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 3326-3337.
119. M. Grochowicz, P. Pączkowski and B. Gawdzik, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 133, 499-508.
120. D. H. EVERETT, in *IUPAC*, ed. I. U. O. P. A. A. C. D. O. P. CHEMISTRY, IUPAC Council Washington DC, USA, 2001.
121. L. Largette and R. Pasquier, *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 109, 495-504.
122. Y. Ho, J. C. Ng and G. McKay, *Separation and Purification Methods*, 2011, 29, 189-232.
123. L. Caceres, M. Escudey, E. Fuentes and M. E. Baez, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179, 795-803.

124. A. Ofomaja, *Bioresour Technol*, 2010, 101, 5868-5876.
125. A. Ozcan and A. Ozcan, *Journal of colloid and interface science*, 2004, 276, 39-46.
126. I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40, 1361-1403.
127. H. Freundlich, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1907, 57U.
128. M. Temkin and V. Levich, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1946, 20, 961-974.
129. V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané and A. Celzard, *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 111, 276-284.
130. D. Kavitha and C. Namasivayam, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 14-21.
131. Z. Sandic and A. Nastasovic, *Hemijska industrija*, 2009, 63, 269-273.
132. A. Nastasović, Z. Sandić, L. Suručić, D. Maksin, D. Jakovljević and A. Onjia, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171, 153-159.
133. D. Maksin, A. Nastasovic, A. Milutinovic-Nikolic, L. Surucic, Z. Sandic, R. Hercigonja and A. Onjia, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209, 99-110.
134. A. Nastasović, D. Jakovljević, Z. Sandić, D. Đorđević, L. Malović, S. Kljajević, J. Marković and A. Onjia, in *Reactive and Functional Polymers Research Advances*, ed. M. I. Barroso, Nova Science Publishers, Inc., 2007, ch. Chapter 2, pp. 79-112.
135. A. Nastasovic, S. Jovanovic, D. Jakovljevic, S. Stankovic and A. Onjia, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2004, 69, 455-460.
136. E. Fluck, *Pure and Applied Chemistry*, 1988, 60, 431-436.
137. H. Bradl, *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*, vol. 6, pp. 1-27, Academic Press, 2005.
138. R. Sedman, J. Beaumont, T. McDonald, S. Reynolds, G. Krowech and R. Howd, *Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews*, 2006, 24, 155-182.
139. W. H. Organization, World Health Organization, Geneva, 2017, p. 541.
140. N. Johan J. Coetzee, Evans M. N. Chirwa, *Exposure and Health*, 2018, 1-12.
141. D. Yuxiang Zhao, Z. Chen, J. Zhan, X. Wu, *International Journal of Electrochemical science*, 2018, 13, 1250-1259.
142. J. Chai, S. Lee, M. Chong, *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92, 489-508.
143. A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny and E. Robens, *Chemosphere*, 2004, 56, 91-106.
144. M. Marín-Allende, E. Romero-Guzmán, J. Ramírez-García and L. Reyes-Gutiérrez, *Particulate Science and Technology*, 2017, 35, 704-711.
145. M. Muthumareeswaran, M. Alhoshan and G. Agarwal, *Scientific reports*, 2017, 7, 414-423.

146. J. Yoon, G. Amy, J. Chung, J. Sohn and Y. Yoon, *Chemosphere*, 2009, 77, 228-235.
147. A. Vyskočil and C. Viau, *Journal of Applied Toxicology*, 1999, 19, 185-192.
148. A. Atia, A. Donia and H. Awed, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155, 100-108.
149. B. Marković, Z. Vuković, V. Spasojević, V. Kusigerski, V. Pavlović, A. Onjia and A. Nastasović, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705, 38-50.
150. F. Habashi, *Rhenium: Properties, Uses and Occurrence*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2017.
151. A. Bakac, *Physical Inorganic Chemistry: Reactions, Processes, and Applications*, Wiley, 2010.
152. B. Machura, M. Wolff and I. Gryca, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 275, 154-164.
153. A. Sakakura, M. Katsukawa and K. Ishihara, *Angewandte Chemie*, 2007, 119, 1445-1448.
154. M. Mečiarová, M. Mojzesová and R. Šebesta, *Chemical Papers*, 2013, 67, 51-58.
155. K. Suntharalingam, S. Awuah, P. Bruno, T. Johnstone, F. Wang, W. Lin, Y. R. Zheng, J. Page, M. Hemann and S. Lippard, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137, 2967-2974.
156. H. Nguyen, J. Jegathesh, P. Maia, V. Deflon, R. Gust, S. Bergemann and U. Abram, *Inorganic chemistry*, 2009, 48, 9356-9364.
157. S. Fricker, R. Mosi, B. Cameron, I. Baird, Y. Zhu, V. Anastassov, J. Cox, P. S. Doyle, E. Hansell, G. Lau, J. Langille, M. Olsen, L. Qin, R. Skerlj, R. Wong, Z. Santucci and J. McKerrow, *Journal of inorganic biochemistry*, 2008, 102, 1839-1845.
158. D. Rehder, *Bioinorganic Vanadium Chemistry*, Wiley, New York, 2008.
159. E. Lassner and W. Schubert, *Compounds and Their Application*. In: Tungsten Springer, Boston, 1999.
160. Z. Zhao, C. Lee, *Functions of Tungstein alloying in microalloyed steels*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2014.
161. T. Chowdhury, G. Basu, B. Mandal, B. Biswas, G. Samanta, U. K. Chowdhury, C. Chanda, D. Lodh, S. Roy, K. Saha, S. Roy, S. Kabir, Q. Quamruzzaman and D. Chakraborti, *Nature*, 1999, 401, 546-547.
162. F. Han, Y. Su, D. Monts, M. Plodinec, A. Banin and G. Triplett, *Die Naturwissenschaften*, 2003, 90, 395-401.
163. A. Smith, C. Hopenhayn-Rich, M. Bates, H. Goeden, I. Hertz-Picciotto, H. Duggan, R. Wood, M. Kosnett and M. Smith, *Environmental health perspectives*, 1992, 97, 259-267.

164. Q. Zhang, B. Pan, X. Chen, W. Zhang, B. Pan, Q. Zhang, L. Lv and X. S. Zhao, *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51, 379-385.
165. N. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort and G. Du Laing, *International journal of environmental research and public health*, 2015, 13,1-24.
166. S. Dixit and J. Hering, *Environmental Science & Technology*, 2003, 37, 4182-4189.
167. T. Anirudhan, P. Senan and P. Suchithra, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 220, 101-116.
168. R. Shamberger, *Science of The Total Environment*, 1981, 17, 59-74.
169. L. Balistrieri and T. Chao, *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51, 1145-1151.
170. O. Bakather, A. Kayvani Fard, Ihsanullah, M. Khraisheh, M. S. Nasser and M. A. Atieh, *Bioinorganic chemistry and applications*, 2017, 2017, 1-12.
171. C. Wang, M. He, B. Chen and B. Hu, *Talanta*, 2018, 188, 736-743.
172. D. Bhatt, J. Newman and C. J. Radke, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106, 6529-6537.
173. M. Han, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 317, 679-686.
174. P. Szabelski and K. Nieszporek, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 12296-12302.
175. R. Evans, *Advances in Physics*, 1979, 28, 143-200.
176. B. Peng and Y. X. Yu, *Langmuir*, 2008, 24, 12431-12439.
177. Y. Tang and J. Wu, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119, 7388-7397.
178. Y. Yu, *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131, 024704.
179. G. Frenking and N. Fröhlich, *Chemical reviews*, 2000, 100, 717-774.
180. K. Kwon and G. Sposito, *Chemical Geology*, 2017, 464, 4-13.
181. L. Rulišek and Z. Havlas, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106, 3855-3866.
182. K. Diao, H. Wang and Z. Qiu, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2009, 901, 157-162.
183. A. Marenich, C. Cramer and D. Truhlar, *The journal of physical chemistry. B*, 2009, 113, 6378-6396.
184. H. Giesche, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2006, 23, 9-19.
185. G. W. Kraus, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.] Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2.4 edn., 2000.
186. P. Webb, C. Orr and M. Corporation, *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Ga. 1997.

187. O. Duman, S. Tunç, B. K. Bozoğlan and T. G. Polat, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 687, 370-383.
188. V. Kumar, F. Jahan, S. Raghuvanshi, R. V. Mahajan and R. K. Saxena, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2013, 18, 787-795.
189. A. Pourjavadi and A. Abedin-Moghanaki, *Reactive and Functional Polymers*, 2016, 105, 95-102.
190. M. Maciejewska, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126, 1777-1785.
191. C. Caşcaval and I. Poinescu, *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 48, 55-60.
192. B. Paredes, S. González, M. Rendueles, M. A. Villa-García and M. Díaz, *Acta Materialia*, 2003, 51, 6189-6198.
193. B. Qiao, T.-J. Wang, H. Gao and Y. Jin, *Applied Surface Science*, 2015, 351, 646-654.
194. V. Dugas and Y. Chevalier, *Journal of colloid and interface science*, 2003, 264, 354-361.
195. T. Anirudhan and S. Rejeena, *Separation and Purification Technology*, 2013, 119, 82-93.
196. A. Mahdieh, A. R. Mahdavian and H. Salehi-Mobarakeh, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 426, 230-238.
197. X. Liu, Z. Ma, J. Xing and H. Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 270, 1-6.
198. Z. Lou, Z. Zhao, Y. Li, W. Shan, Y. Xiong, D. Fang, S. Yue and S. Zang, *Bioresour Technol*, 2013, 133, 546-554.
199. Y. Ho, *Bioresour Technol*, 2005, 96, 1292-1296.
200. A. Afkhami, M. Saber-Tehrani and H. Bagheri, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181, 836-844.
201. A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil and G. Cote, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 1043-1049.
202. Y. Ho, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136, 681-689.
203. K. Foo and B. Hameed, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156, 2-10.
204. W. Tsai, C. Lai and K. Hsien, *Journal of colloid and interface science*, 2003, 263, 29-34.
205. J. Jiang, C. Cooper and S. Ouki, *Chemosphere*, 2002, 47, 711-716.
206. S. Kaur, S. Rani and R. K. Mahajan, *Journal of Chemistry*, 2013, 2013, 1-12.
207. E. Demirbas, M. Kobya and M. T. Sulak, *Bioresourse Technology*, 2008, 99, 5368-5373.
208. D. o. C. Nomenclature, S. R. I. U. o. Pure, A. Chemistry, M. Nic, J. Jirat and B. Kosata, *IUPAC goldbook*, IUPAC, 2006.

209. C. Zhou, X. Cheng, O. Zhao, S. Liu, C. Liu, J. Wang and J. Huang, *Soft matter*, 2014, 10, 8023-8030.
210. F. Taghavi, M. Gholizadeh, A. S. Saljooghi and M. Ramezani, *MedChemComm*, 2017, 8, 1953-1964.
211. D. Niu, Y. Li, X. Qiao, L. Li, W. Zhao, H. Chen, Q. Zhao, Z. Ma and J. Shi, *Chemical Communications*, 2008, 37, 4463-4465
212. I. García-Sosa and M. T. Olguín, *Separation Science and Technology*, 2015, 50, 2631-2638
213. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, Wallingford, CT, 2016.
214. H. Truong, Y. Kim, M. Lee, *Korean Journal of Metals and Materials*, 2017, 55, 405-411.
215. H. Hur and R. J. Reeder, *Journal of colloid and interface science*, 2016, 461, 249-260.
216. R. Baes, *The hydrolysis of cations* Wiley, New York 1976.
217. W. D. S. E. Lassner, *Tungsten*, Springer US, New York, 1999.
218. J. Sun and B. C. Bostick, *Chemical Geology*, 2015, 417, 21-31.
219. A. Bednar, W. Jones, R. Boyd, D. Ringelberg and S. Larson, *Journal of environmental quality*, 2008, 37, 229-233.
220. Y. Chen, J. Gong and L. Qu, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 245-260.
221. S. Himeno, M. Takamoto and T. Ueda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2005, 78, 1463-1468.
222. D. Johnson, C. Ang, A. Bednar and L. Inouye, *Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology*, 2010, 116, 523-532.

7. BIOGRAFIJA AUTORA

Ljiljana T. Suručić (rođ. Malović) rođena je 16.07.1979. godine u Beogradu u Republici Srbiji. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Beogradu i upisala Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu 1998, smer diplomirani hemičar. Osnovne akademske studije završila je 2004. godine sa prosečnom ocenom 8,27. Magistarske studije upisala je 2004. godine na Hemijskom fakulteta Univerziteta u Beogradu i završila ih 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,33 odbranivši magistarski rad pod nazivom: „Procena upotrebe amino-funkcionalizovanih poroznih kopolimera u sorpciji metala iz vodenih rastvora“. Doktorske akademske studije nastavila je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

U periodu od 2005. do 2014. bila je zaposlena na Šumarskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, u zvanju asistenta (oktobar 2005.- oktobar 2014.) za užu naučnu oblast Hemija.

Trenutno je zaposlena na Medicinskom fakultetu, Banjalučkog Univerziteta u zvanju višeg asistenta za užu naučnu oblast Organska hemija.

Ljiljana T. Suručić je koautor radova sledeće strukture kategorija: tri rada M21, dva rada M22, dva rada M23, sedam radova objavljenih u celini na skupovima međunarodnog značaja, pet na skupovima nacionalnog značaja, devet radova u izvodu na međunarodnim skupovima, kao i sedam radova u izvodu na nacionalnim skupovima.

Prilog 1

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Ljiljana Suručić

Broj indeksa DX 32/2016

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

**„Specijacija oksianjona metala iz vode na magnetičnom
amino-funkcionalizovanom polimeru“**

- 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, 31.05.2019.

Prilog 2

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Ljiljana Suručić

Broj indeksa DX 32/2016

Studijski program Hemija

Naslov rada „**Specijacija oksianjona metala iz vode na magnetičnom amino-funkcionalizovanom polimeru**“

Mentor Dr Aleksandar Popović

Komentor Dr Antonije Onjia

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena 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, 31.05.2019.

Prilog 3**Izjava o korišćenju**

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

“Specijacija oksianjona metala iz vode na magnetičnom amino-funkcionalizovanom polimeru”

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima 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, 31.05.2019.

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.