

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
Технолошко-металуршки факултет

Крстимир Ј. Пантић

**Адсорбенти на бази отпадних и  
природних материјала за издвајање  
јона тешких метала и арсена**

Докторска дисертација

Београд, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE  
Faculty of Technology and Metallurgy

Krstimir J. Pantić

**Adsorbents based on waste and natural  
materials for the separation of ions of  
heavy metals and arsenic**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Подаци о ментору и члановима комисије:

Ментори:

др Александра-Перић Грујић, редовни професор  
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Злате Величковић, ванредни професор  
Универзитета одбране у Београду, Војна академија

Чланови комисије:

---

др Александра-Перић Грујић, редовни професор  
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

---

др Злате Величковић, ванредни професор  
Универзитета одбране у Београду, Војна академија

---

др Мирјана Ристић, редовни професор  
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

---

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

---

др Борис Лончар, редовни професор,  
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

## ЗАХВАЛНИЦА

Ова докторска дисертација је рађена у лабораторијама Катедре за инжињерство заштите животне средине и Катедре за органску хемију, Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду. Радом је руководила др Александра Перић-Грујић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, којој се срдечно захваљујем на показаном великом разумевању и стрпљењу. Својим корисним саветима и сугестијама је допринела да ова докторска дисертација буде рад на који ћу бити поносан.

Велику помоћ и подршку имао сам и од коментора др Злате Величковић, ванредног професора Војне академије, Универзитета одбране у Београду, који ми је својим искуством и знањем пуно помогао у планирању експеримената и при писању докторске дисертације.

Посебну захвалност дугујем члану комисије др Александру Маринковић, ванредном професору Технолошко-металуршког факултета. Све време пружао ми је несебичну стручну и моралну подршку. Његови пријатељски савети, умереност и одмереност, као и чињеница да је увек био на располагању приликом израде ове докторске дисертације обавезују ме да се њему посебно захвалим.

Захваљујем се на разумевању, сарадњи и помоћи и осталим члановима комисије са Технолошко-металуршког факултета, редовном професору др Мирјани Ристић и редовном професору др Борису Лончар.

Докторску дисертацију посвећујем својој деци, ћерки Марији и сину Јовану. Њихова љубав, разумевање и подршка дали су ми снагу да, поред свих проблема и искушења на која сам наилазио, истрајем и испуним обећање које сам им дао.



Технолошко-металуршки факултет,  
Универзитет у Београду

**ИНФОРМАЦИЈЕ О ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ**

---

НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

---

**АДСОРБЕНТИ НА БАЗИ ОТПАДНИХ И ПРИРОДНИХ МАТЕРИЈАЛА  
ЗА ИЗДВАЈАЊЕ ЈОНА ТЕШКИХ МЕТАЛА И АРСЕНА**

---

**САЖЕТАК** Предмет истраживања у оквиру израде ове докторске дисертације је проналажење и развој нових материјала који имају добра адсорпциона и техно-економска својства применљива у реалним системима за уклањање јона тешких метала и арсена. Испитивања су укључивала:

- унапређење адсорпционих својстава бигра импрегнацијом наночестицама бакра и испитивање добијеног адсорбента у реалним системима;
- различите модификације отпадних полиакрилнитрилних влакана у циљу побољшања њихових адсорпционих особина према јонима тешких метала и арсену;
- оптимизовање синтезе и процеса адсорпције јона тешких метала и арсена на синтетисане адсорбенте.

У експериментима адсорпције коришћен је природни материјал бигар (природни калцит) и отпадна влакна полиакрилнитрила. Бигар је погодним физичким и механичким методама припремљен за даљу модификацију преципитацијом наночестица бакра. Преципитација наночестица бакра на бигар вршена је комбинацијом различитих метода и количина наночестица у циљу добијања адсорбента са најбољим адсорпционим карактеристикама. Отпадна влакна полиакрилнитрила модификована су површинском модификацијом амино групама комбинујући услове модификације (температуру, концентрацију реактаната и рН вредност) у циљу добијања адсорбента са великим бројем активних амино група и најбољим адсорпционим карактеристикама за катјоне. У циљу постизања добрих адсорпционих карактеристика за ањоне површински модификована влакна су накнадно импрегнирана наночестицама гетита.

Резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације дају нам:

- нове јефтине и ефикасне материјале различитих текстуалних својстава;
  - оптималне поступке синтезе, површинске модификације, таложења и пост-процесирања добијених адсорбената како би
-

---

се доби́ли материјали са побољшаним адсорпционим својствима у процесима уклањања никла, олова, кадмијума и арсена из воде;

- потпуну карактеризацију синтетисаних адсорбената применом различитих инструменталних техника: *SEM, TEM, HRD, FTIR, RAMAN, pH<sub>PZC</sub>, BET* итд.;
- допринос сазнањима о међусобном утицају својстава материјала и параметара процеса на ефикасност уклањања тешких метала;
- бољи приступ у потпуном сагледавању процеса и синтезе нових материјала на основу експерименталних и резултата моделовања;

Такође се очекује да ће развијена методологија омогућити проактивно и ефикасно вођење политике заштите животне средине и одрживог развоја у циљу побољшања квалитета животне средине.

---

**Key words:** Бигар, полиакрилнитрилна влакна, адсорпција, тешки метали, вода

---

**Scientific field:** Техничко-технолошке науке

---

**Scientific discipline:** Инжењерство заштите животне средине

---

**UDK:**

---



Faculty of Technology and Metallurgy,  
University of Belgrade

Information regarding Ph.D Thesis

---

ADDRESS OF DOCTORAL DISSERTATION

---

**ADSORBENTS ON THE BASE OF WASTE AND NATURAL MATERIALS  
FOR THE EXTRACTION OF YONES OF GOOD METALS AND ARSENIC**

---

**ABSTRACT** The main subject of the research within this doctoral dissertation deals is the finding and development of the new materials that have good adsorption and techno-economic properties applicable in real systems for the removal of heavy metal ions, primarily Cadmium, Nickel and Arsen, through:

- improvement of adsorption properties of Bigar by impregnation of copper nanoparticles and testing the absorbent in real systems;
- modification of waste polyacrylonitrile fibers in order to improve their adsorption properties by heavy metal and arsenic ions;
- optimization of adsorption of heavy metal and arsenic ions on synthetic adsorbents.

In adsorption experiments, natural material Bigar (natural calcite) and waste fibers of polyacryl nitrile will be used. The Bigar (siga) will be prepared by suitable physical and mechanical methods for further modification by precipitation of copper nanoparticles. The precipitation of copper nanoparticles on bigar will be done by combining different methods and the amount of nanoparticles in order to obtain the adsorbent with the best adsorption characteristics. Waste fibers of polyacrylic nitrile will be modified by surface modification of amino groups by combining modification conditions (temperature, reactant concentration and pH value) in order to obtain an adsorbent with a large number of active amino groups and best adsorption characteristics for cations. In order to achieve good adsorption properties for the anions, the surface modified fibers will be subsequently impregnated with goth nanotubes.

The research results of this doctoral dissertation give us:

- New cheap, efficient materials of different textural properties;
  - Optimal synthesis, surface modification, deposition and post-processing methods of the obtained adsorbents in order to obtain materials with improved adsorption properties in the processes of removal of nickel, lead, cadmium, and arsenic from water;
  - Full the characterization of new synthesized and modified resins using various instrumental techniques: *SEM, TEM, HRD, FTIR*,
-

---

*RAMAN, pHPZC, BET* etc;

- contribution to the available knowledge on the interaction between material properties and process parameters on the efficiency of removal of heavy metals;
- Better approach in fully understanding the process and synthesis of new materials based on experimental and modeling results;

It is also expected that the developed methodology will enable a proactive and efficient management of the protection and sustainable development policy in order to improve the quality of the environment

---

**Key words:** Bigar, polyacrylonitrile fibers, absorption, heavy metals, water

---

**Scientific field:** Applied sciences

---

**Scientific discipline:** Environmental Engineering

---

**UDK:**

---



## САДРЖАЈ

<b>1.УВОД</b> .....	1
<b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО</b> .....	6
2.1 Порекло, утицај и облици тешких метала .....	6
2.2 Еколошки проблем присуства тешких метала у воденим растворима .....	7
2.3 Најчешће коришћене методе за уклањање тешких метала.....	10
2.3.1 Јонска измена.....	10
2.3.2 Хемијско таложење .....	11
2.3.3 Коагулација и флокулација .....	12
2.3.4 Мембранска филтарција .....	12
2.3.5 Електрохемијско таложење .....	13
2.3.6 Адсорпција.....	14
2.4 Материјали за пречишћавање вода од тешких метала.....	14
2.4.1 Комерцијални, најзаступљенији адсорбенти.....	16
2.4.1.1 Активни угаљ .....	16
2.4.1.2 Зеолити .....	17
2.4.1.3 Метални оксиди .....	19
2.4.2 Пољопривредни производи и њихови нуспроизводи.....	20
2.4.3 Индустриски нуспроизводи/отпади .....	21
2.4.3.1 Биоугаљ .....	21
2.4.3.2 Црвени муљ .....	22
2.4.4 Глине као материјали за пречишћавање вода од тешких метала .....	23
2.4.4.1 Катјонски измењивачки капацитет и својства површине глинених минерала .....	26
2.5 Бигар.....	27
2.6 Полиакрилнитрилна влакна ( <i>PAN</i> ).....	30
2.7 Методе карактеризације материјала .....	33
2.7.1 Инфрацрвена спектроскопија (FTIR) .....	34
2.7.2 Скенирајућа електронска микроскопија .....	36
2.7.3 Метода адсорпционо-десорпционе изотерме (BET).....	41
2.7.4 Рендгенска дифракциона анализа (x-ray diffraction– XRD).....	42

2.8. Теорија адсорпције .....	45
2.8.1 Кинетика адсорпције.....	46
2.8.2 Изотермни модели адсорпције.....	48
2.9 Дизајн експеримента .....	49
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....</b>	<b>53</b>
3.1 Коришћени материјали.....	53
3.2 Синтеза адсорбента.....	54
3.2.1 Синтеза PAN влакана модификованих са ДЕТА (AS1-PAN) .....	54
3.2.2 Модификација ASI-PAN влакана са тетраетил естром ЕДТА (AS2-PAN) .....	54
3.2.3 Модификација AS2-PAN са ДЕТА (AS3-PAN) .....	54
3.3 Методе коришћене за карактеризацију материјала.....	55
3.4 Шаржни адсорпциони експерименти .....	57
3.5 Дизајн адсорпционих експеримената коришћењем RSM методологије.....	58
3.6 Равнотежни адсорпциони експерименти.....	61
3.7 Кинетички адсорпциони експерименти.....	62
3.8 Моделовање система у пуној скали помоћу валидног модела дифузије површинских пора .....	63
3.9 Оптимизација експеримента у колони применом методе одзивних површина (RSM) .....	64
<b>4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....</b>	<b>66</b>
4.1 FTIR анализа.....	66
4.2 Текстуrne карактеристике, $pH_{PZC}$ и степен функционализације .....	69
4.3 SEM анализа.....	70
4.4 HRTEM анализа бигра импрегнираног бакром .....	71
4.5 Утицај рН вредности раствора на ефикасност адсорпције .....	72
4.6 Временски зависна адсорпциона студија .....	76
4.7 Кинетика адсорпције .....	77
4.7.1 Параметри енергије активације .....	84
4.7.2 Конкурентна кинетичка студија .....	85
4.7.3 Кинетика адсорпције бигар адсорбента .....	86
4.8 Адсорпциона студија.....	90

4.8.1 Изостерна топлота адсорпције.....	99
4.9 Студија десорпције.....	101
4.10 Утицај интерферирајућих јона.....	103
4.10.1 PAN адсорбент.....	103
4.10.2 Бигар адсорбент.....	106
4.11 Поређење адсорпционих својстава са литературним подацима.....	110
4.11.1 AS3-PAN.....	110
4.11.2 Бигар.....	113
4.12 Предвиђање уклањања $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ и $Ni^{2+}$ јона коришћењем AS3-PAN.....	116
4.13 Анализа дифузионих процеса.....	126
4.14 Адсорпциона студија у колони са фиксираним пуњењем.....	136
4.15 <i>PSDM</i> моделовање резултата адсорпције у колони.....	146
<b>4.16 Будући изазови.....</b>	<b>150</b>
<b>5. ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>151</b>
ЛИТЕРАТУРА.....	153
Биографија кандидата.....	179
Прилог 1.....	180
Прилог 2.....	181
Прилог 3.....	182

## СПИСАК СЛИКА

Слика 1. Структурни приказ зеолита

Слика 2. Депоновани црвени муљ

Слика 3. Структурни приказ глине

Слика 4. Стена бигра

Слика 5. Инфрацрвени *FTIR* спектар бигра модификованог бакром

Слика 6. SEM слике *e-MWCNTFe<sup>2+</sup>* и *e-MWCNTFe<sup>3+</sup>*

Слика 7. EDS спектар бигра модификованог бакром

Слика 8. SEM слика *PAN* влакна пре и после модификације

Слика 9. Шематски приказ рефлексије  $x$ -зрака са кристалне решетке

Слика 10. Дифрактограм нетретираних *n-MWCNTs* и модификованих *MWCNTs*

Слика 11. Неуронска мрежа

Слика 12. Шематски приказ хемијске модификације отпадних *PAN* влакана

Слика 13. *FTIR* спектри *AS3-PAN* пре и после адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$  (а),  $\text{Pb}^{2+}$  (б) и  $\text{Ni}^{2+}$  (ц) [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 5,12 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 4,82 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]} = 5,00 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6 \pm 0,2$  и  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ]

Слика 14. SEM слике *PAN* влакна пре (а) и после тростепене аминок-модификације, тј. *AS3-PAN* адсорбента (б)

Слика 15. HRTEM анализа својстава структуре *T-Cu(A)*: а) чистог, б) после уклањања *As(V)*, ц) увећан део слике (а), и д) увећан део слике (б)

Слика 16. Утицај  $\text{pH}$  вредности на адсорпцију: а)  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , и б) *Cr(VI)* и *As(V)* јона на *AS3-PAN* (у %) [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 4,82 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 5,12 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]} = 5,002 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Cr(VI)}]} = 5,02 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]} = 5,1 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m/V = 200 \text{ mg l}^{-1}$  и  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ]

Слика 17.  $\text{pH}$  зависне врсте: а)  $\text{Ni}^{2+}$ , б)  $\text{Cd}^{2+}$  и ц)  $\text{Pb}^{2+}$  јона

Слика 18.  $\text{pH}$  зависне врсте: а) арсената и б) хромата

Слика 19. Резултати адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , *Cr(VI)* и *As(V)* јона на *AS3-PAN* у односу на адсорпционе методе: а) магнетно мешање и б) ултразвучни третман [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 4,82 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ ;  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 5,12 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ;  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]} = 5,002 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Cr(VI)}]} = 5,02 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]} = 5,1 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $m/V = 200 \text{ mg l}^{-1}$  и  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ]

Слика 20. Адсорпциона кинетика арсената на *T-Cu(A)* адсорбент на  $\text{pH} 6,0$  и за *As(V)* и *As(III)*;  $C_i = 0,10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $T = 298 \text{ K}$

Слика 21. Корелација адсорпционих података са моделима изотерми система полутант/AS3-PAN на 25, 35 и 45 °C,  $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ , ( $C_{i[Pb^{2+}]}$ : 0,102; 0,205; 0,512; 0,963; 2,56; 5,12 и 10,24  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $pH = 6 \pm 0,2$ ) (a);  $C_{i[Cd^{2+}]}$ : 0,096; 0,192; 0,481; 0,963; 1,923; 4,82 и 9,63  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $pH = 8 \pm 0,2$ ) (b);  $C_{i[Ni^{2+}]}$ : 0,101; 0,201; 0,505; 1,01; 2,52; 5,04 и 10,08  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $pH = 7 \pm 0,2$ )

Слика 22. Шематски приказ механизма везивања катјона (општи механизам) и оксианјона (дат пример за  $H_2AsO_4^-/HASO_4^{2-}$ ) са функционалностима присутним на AS3-PAN површини

Слика 23. Линеаризоване криве зависности  $\ln C_e$  од  $1/T$  за адсорпцију  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr(VI)$  и  $As(V)$  јона на AS3-PAN

Слика 24. pH зависне врсте As(III) и As(V) [1]

Слика 25. pH зависне врсте силиката а) фосфата, и б) хромата, ц) коришћењем MINTEQA. 3.0 софтвера ( $C = 25 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $t = 308 \text{ K}$ )

Слика 26. Експериментални и оптимизовани подаци за адсорпцију  $Cd^{2+}$  на AS3-PAN

Слика 27. Корелација између експерименталних и дизајнираних података у зависности од променљивих параметара, pH вредности (a), почетне концентрације (б) и, времена (ц) у зависности од температуре за адсорпцију  $Cd^{2+}$  јона

Слика 28. Експериментални и оптимизовани подаци за адсорпцију  $Pb^{2+}$  на AS3-PAN

Слика 29. Корелација између експерименталних и дизајнираних података у зависности од променљивих фактора, pH вредности (a), почетне концентрације (б) и, времена (ц) у зависности од температуре адсорпције  $Pb^{2+}$  на AS3-PAN

Слика 30. Експериментални и оптимизовани подаци за адсорпцију  $Ni^{2+}$  на AS3-PAN

Слика 31. Корелација између експерименталних и дизајнираних података у зависности од променљивих фактора, pH вредности (a), почетне концентрације (б) и, времена (ц) у зависности од температуре за адсорпцију  $Ni^{2+}$  на AS3-PAN

Слика 32. Упоредни приказ адсорпционог капацитета у зависности од pH вредности и температуре за: површински модел експерименталних података (a) и површински модел предвиђених података (б) за адсорпцију  $Cd^{2+}$  јона

Слика 33. Модел дифузије унутар честице за кинетику As(III) и As(V) на T–Cu(A) адсорбенту ( $C_i = 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 298 \text{ K}$ )

Слика 34. Зависнот  $\ln k_f$  од функције брзине мешања  $\ln N$

Слика 35. Крива пробоја арсена за T–Cu(A) адсорбент са моделном водом варирањем улазних концентрација за As(V) (а), и As(III) (б);  $Q = 2,26 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ;  $\text{EBCST} = 2,67 \text{ min}$ )

Слика 36. Дијаграми одговора површине за криве пробоја од  $C_i \text{ (mg dm}^{-3}\text{)}$  и брзине протока  $Q \text{ (cm}^{-3} \text{ min)}$  (а-ц) и, међукокорелације предвиђених и експерименталних вредности

Слика 37. Експериментални подаци и PSDM предикције система у пуној скали паковани са T–Cu(A) медијумом за третман воде само са арсеном на  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $C_i \sim 1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} 6,0 \pm 0,2$ )

## СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 1. Учешће атмосферских вода на територији Републике Србије у хидролошком циклусу вода у односу на свет

Табела 2. Најчешће коришћене методе за уклањање тешких метала из водених раствора (USEPA)

Табела 3. Вредности катјонског измењивачког капацитета појединих глинених материјала

Табела 4. Основне карактеристике физисорпције и хемисорпције

Табела 5. Кодиране и стварне вредности независних променљивих за оптимизован дизајн адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$  јона на AS3-PAN

Табела 6. Експериментални план за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  на AS3-PAN адсорбент

Табела 7. Експериментални дизајн матрице генерисане са РСМ за одређивање времена пробоја у колони

Табела 8. FTIR анализа резултата AS3-PAN адсорбента пре и после адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  и  $\text{As(V)}$  јона

Табела 9. Текстурна својства, удео амино група (AN), киселински број (KB) и естарски број (EB) проучаваних адсорбената

Табела 10. Кинетички параметри AS3-PAN [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 4.82 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ ;  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 5.12 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ;  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]} = 5.02 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Cr(VI)}]} = 5.02 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]} = 5.1 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $m/V = 200 \text{ mg l}^{-1}$  и  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ]

Табела 11. Корелисани кинетички подаци адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  и  $\text{As(V)}$  на AS3-PAN [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 4.82 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ ;  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 5.12 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ;  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]} = 5.002 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Cr(VI)}]} = 5.02 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]} = 5.1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$  и  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ]

Табела 12. Параметри PSO модела адсорпције полутаната са AS3-PAN на 25, 35 и 45  $^\circ\text{C}$  [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]} = 4.82 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ ;  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]} = 5.12 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ;  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]} = 5.02 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{i[\text{Cr(VI)}]} = 5.02 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]} = 5.1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ]

Табела 13. Резултати конкурентног уклањања  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  у присуству ометајућег јона

Табела 14. Кинетички подаци добијени коришћењем PSO једначине и израчунатих параметара активације за As(III) и As(V) адсорпције на T-Cu(A-C) (pH = 6, m/V = 100 mg dm<sup>-3</sup>, C<sub>i</sub> = 0.10 mg dm<sup>-3</sup>, ω = 100 rpm)

Табела 15. Дубинин-Радушкевичевич параметри изотерме за уклањање полутаната коришћењем AS3-PAN

Табела 16. Лангмирови и Фројндлихови параметри изотерми за уклањање полутаната са AS3-PAN

Табела 17. Термодинамички параметри адсорпције одабраних јона на AS3-PAN

Табела 18. Резултати пет циклуса адсорпције-десорпције за систем AS3-PAN/полутант [C<sub>i[Cd<sup>2+</sup>]</sub> = C<sub>i[Pb<sup>2+</sup>]</sub> = 0.963 mg L<sup>-1</sup>, C<sub>i[Ni<sup>2+</sup>]</sub> = 1.01 mg L<sup>-1</sup>, C<sub>i[As(V)]</sub> = C<sub>i[Cr(VI)]</sub> = 1.05 mg L<sup>-1</sup>, m/V = 200 mg L<sup>-1</sup>, T = 25 °C]

Табела 19. Ефикасност уклањања полутаната уз помоћ AS3-PAN из стварног узорка воде (pH ~ 6,6)

Табела 20. Ефикасност уклањања полутаната са AS3-PAN у присуству интерферирајућег јона

Табела 21. Ефикасност уклањања полутаната са AS3-PAN у присуству интерферирајућег јона

Табела 22. Резултати PSO моделовања уклањања As(V) у присуству ометајућих јона

Табела 23. Резултати PSO моделовања уклањања As(III) у присуству ометајућих јона

Табела 24. Поређење адсорбената на бази PAN и њихових аминокиселинских модификација за уклањање Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr(VI) и As(V) адсорпцијом

Табела 25. Кинетички параметри корелације PSO за As(III) и As(V) адсорпцију на различите адсорбенте модификоване бакром

Табела 26. Параметри адсорпционих изотерми за уклањање As(III) и As(V) са T-Cu(A) [2]

Табела 27. Параметри адсорпционих изотерми за уклањање As(III) и As(V) са T-Cu(B) [2]

Табела 28. Параметри адсорпционих изотерми за уклањање As(III) и As(V) са T-Cu(C) [2]



Табела 29. RSM корелација адсорпционог капацитета ANOVA тестом за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  на AS3-PAN

Табела 30. RSM корелација са ANOVA тестом за адсорпцију  $\text{Pb}^{2+}$  на AS3-PAN

Табела 31. Вредности анализе података о грешкама за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  јона на AS3-PAN

Табела 32. Вредности из анализе података о грешкама за  $\text{Pb}^{2+}$  на AS3-PAN

Табела 33. Константе брзине дифузионе кинетике Д-В, *HSDM* и В-М модела за адсорпцију As(V) и As(III) на Т-Cu(A-C)

Табела 34. Израчунати коефицијенти преноса масе  $k_{fa}$ ,  $D_{eff}$  и  $V$  за As(V) на Т-Cu(A-Ц)

Табела 35. Резултати корелације података колоне са фиксним пуњењем коришћењем различитих модела за уклањање As(V) са Т-Cu(A) (ЕВСТ = 2,67 min,  $Z^* = 12$  cm,  $F^{**} = 4,5$  cm min<sup>-1</sup>,  $Q = 2,26$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, рН 6,0 ± 0,2)

Табела 36. Резултати корелације података колоне са фиксним пуњењем коришћењем различитих модела за уклањање As(III) на Т-Cu(A) (ЕВСТ = 2,67 min,  $Z^* = 12$  cm,  $F^{**} = 4,5$  cm min<sup>-1</sup>,  $Q = 2,26$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, рН 6,0 ± 0.2)

Табела 37. ANOVA тест за модел одговора површине времена пробоја

Табела 38. ANOVA тест квадратног модела одговора површине, анализа табеле варијанси

## 1.УВОД

Вода је одувек због свог значаја, заступљености у природи и особина била предмет изучавања разних научних дисциплина, као што су: метеорологија, хидрологија, медицина, хемија, биологија, екологија, итд. Она је упркос чињеници да је један од најзаступљенијих ресурса на Земљи, ограничен и веома осетљив ресурс. Само 0,3% од укупне воде на Земљи се налази у језерима и рекама. Дакле, највећи део воде на Земљи је неупотребљив (слана и залеђена вода), односно коришћење воде из ових извора је веома скупо. Мањи део воде који је погодан за употребу (слатка вода) је веома осетљив ресурс. Убрзани пораст популације на Земљи, раст животног стандарда и велики индустријски развој утицали су да се потрошња воде на Земљи несразмерно повећава. Осим огромне потрошње на угроженост овог ресурса утичу и загађења. Вода као универзални растварач и средство које се масовно користи за хлађење и прање је веома погодан медиј за различите типове загађења. Загађена вода се даље без третмана испушта у водене рецепијенте, док је пречишћавање ових вода углавном присутно у високоразвијеним земљама. Вода се користи за различите намене, осим за пиће и санитарне потребе највише се користи у индустрији, затим у пољопривреди за производњу хране, шумарству, производњи енергије, итд. Нужност постојања квалитетних пијаћих вода је све очигледнија како би се омогућио развој и одржање живота на Земљи [3].

Извори воде као природна добра која човечанство користи за своје потребе морају бити сачувани и за будуће генерације. Извор воде за пиће могу бити не само површинске већ и подземне воде које веома често имају већи степен чистоће и богате су минералима. Чиста вода за пиће је најважнији ресурс сваке земље, па и наше. За пиће се може користи и вода која се налази дубоко испод глечера и која је у замрзнутом облику. Око 1/10 копнене површине наше планете је прекривена леденим масама - глечерима, који садрже око 70% слатке воде на Земљи.

Савремена индустрија готово да нема процеса у коме се, барем у једном сегменту производње не користи вода. Различите индустријске гране троше и различите количине воде. Обично се мањи део користи за добијање производа, а остатак који представља већи део користи се за транспорт материја и хлађење.

Због тога што троше велике количине воде, индустријска постројења најчешће се граде поред великих река. Таквом организацијом обезбеђују се довољне количине воде и могућност одвођења отпадних вода.

У Европи се за људске потребе користи 70 % површинских вода које представљају најважнији извор водоснабдевања. Подземне воде се најчешће налазе у природним резервоарима у облику пећина, камених структура, а често и у слојевима изолованим песком, муљем или шљунком. Подземне воде су економски и еколошки веома значајне, а такође имају и суштинску улогу у очувању здравља људи. Системи подземних вода обично су стабилни, како у погледу квалитета тако и у погледу квантитета. Ефекти загађења и претераног коришћења подземних вода могу довести до драстичних промена, са периодом опоравка који би трајао вековима.

Према подацима Уједињених Нација (УН), сваком становнику на Земљи је потребно минимум 50 l воде дневно: за пиће, кување, прање и хигијену, али преко 1,1 милијарди људи на Земљи данас још увек нема такве услове. Према подацима УНЕСКО-а, светско становништво користи 54% укупно расположиве воде.

На територији Републике Србије годишње падне приближно 65 милијарди  $m^3$  воде. Од ове количине отиче око 16 милијарди  $m^3$ , тј. 25%, док се остатак од 49 милијарди  $m^3$  враћа у атмосферу. Количина падавина у Србији је нешто мања од светског просека, за око 15% већа од падавина у Европи, и за око 10 % мања од одговарајућих за слив Дунава [3]. И поред чињенице да је Република Србија богата водама оне су сваким даном загађеније и постоји велика бојазан да ћемо, уколико се у најскорије време не поклати пажња пречишћавању вода и заштити животне средине, у скоријој будућности имати пуно проблема када је здрава пијаћа вода у питању. Све ово је последица развоја индустрије и употребе старих технологија, као и неодговарајућег третмана отпадних вода, а највећа опасност лежи у чињеници да становништво нема довољно знања о значају заштите животне средине и не учествује активно у мерама које се тичу ове области. Нажалост и данас имамо примере да становништво, отпад, старе ствари, комунални отпад и разне врсте других отпада, најчешће одлаже у речна корита не узимајући у обзир колику штету наносе не само рекама, флори и фауни већ

читавом друштву у целини, а и потомцима. На следећој слици је приказано учешће атмосферских вода на територији Републике Србије.

**Табела 1.** Учешће атмосферских вода на територији Републике Србије[3].

Простор	Падавине		Испаравање		Отицање	
	mm/god	%	mm/god	%	mm/god	%
<b>Земља</b>	971	100	971	100	0	0
<b>Копно</b>	743	100	475	64	268	36
<b>Европа</b>	645	100	371	58	274	42
<b>Слив Дунава</b>	815	100	550	67	265	33
<b>Србија</b>	734	100	552	75	181	25

Загађење воде представља уношење загађујућих материја у реке, потоке, језера, мора, океане и подземне воде. Загађење воде настаје приликом директног или индиректног испуштања загађујућих материја у воду без адекватног третмана за уклањање истих. Такве воде веома штетно утичу на биљни и животињски свет који живе у тим воденим системима. У највећем броју случајева ефекат је штетан како за индивидуалне врсте и популације, тако и за целокупни екосистем. Према типу загађења, загађење воде може бити:

- хемијско,
- биолошко,
- термално, и
- физичко.

Постоји велики број загађујућих материја за које, без детаљног анализирања, се каже да нису опасне, али су у стварности врло штетне. Класичан пример таквог загађења је испуштање уља из моторних возила [4]. Да би смо знали какве размере загађења могу бити, довољно је рећи да литар потрошеног уља загади око 1.000.000 l воде.

Директива 2000/60/ЕК, у члану 16 захтева “успостављање листе приоритетних супстанци и процедура за идентификацију приоритетних супстанци и приоритетних хазардних супстанци, као и усвајање специфичних мера за

спречавање загађења овим супстанцама”. Термин “специфични полутанти” обухвата приоритетне супстанце и додатно још супстанце релевантне за слив које у току израде плана управљања речним сливом морају бити идентификоване[5].

Брзи раст становништва на планети, нарочито развој људске цивилизације и брзи техничко-технолошки развој, доводе до повећања негативног утицаја на животну средину, који се могу приметити кроз пораст броја извора загађења. Међу најзначајније загађујуће материје убрајају се тешки метали. У тешке метале се сврставају метали чији атомски број већи од 21, а чија је специфична маса (густина) већа од 5 kg/l. Тешки метали нису биоразградиви и могу се акумулирати у води, земљи, људским ткивима. Већина тешких метала (Cd, Pb, Ni, As, Cr, Hg ...) спадају у штетне и веома опасне материје које су у већим концентрацијама веома токсичне. У последњим деценијама све више сазрева свест да је заштита животне средине од утицаја тешких метала веома важна јер је њихова концентрација, нарочито у води и земљишту све већа. Због тога, ове опасне материје морају бити уклоњене како из водених раствора, земљишта, тако и из токова отпада пре испуштања у животну средину. Неконтролисано испуштање отпада који садржи тешке метале може довести до угрожавања животне средине због штетног утицаја тешких метала. Тешки метали у људски организам најчешће доспевају путем ланца исхране. Када уђу у организам они се депонују, ометају велики број ензимских реакција и штетно утичу на људски организам. Веома често су узрочници бројних обољења која могу имати фатални исход. Осим ваздуха, воде и земљишта количина тешких метала у храни зависи и од:

- коришћења одређених мера у пољопривреди (ђубрење и сл.),
- процеса у индустрији производње хране (употреба различитих адитива, конзерванаса и сл),
- употребе вештачких боја,
- начина паковања, складиштења и транспорта готових производа.

Развој људског друштва довео је до све шире употребе водених ресурса како за људску употребу тако и за привредне активности. Чињеница је да се, осим у високоразвијеним земљама запада, веома мало пажње поклања преради отпадних вода које садрже загађујуће материје а веома често и тешке метале који могу оставити озбиљне последице како на биљни и животињски свет у водама,

тако и на људе који директно или индиректно користе воде загађене тешким металима. Све ово нас наводи на потребу да се човечанство озбиљније бави питањем заштите најважнијег природног ресурса, а посебно, прерадом отпадних вода и спречавању загађења како површинских тако и подземних вода. У овом раду бавићемо се проучавањем полиакрилнитрилних (*PAN*) и целулозних влакана применом оптимизованих поступака, а све у циљу њихове примене за уклањање тешких метала из водених раствора. Такође ће се проучавати и примена природног калцита (бигар).

Основни циљ је дефинисање оптималног модела за издвајање тешких метала из водених раствора при различитим хемијским, физичким и оперативним факторима. У том смислу вршиће се експерименти издвајања тешких метала у различитим условима. Модификацијом полиакрилнитрилних влакана може се произвести одговарајући материјал за адсорпцију тешких метала из воде. Поступак модификације површине је добро познат начин да се побољша адсорпциона способност бројних влакана према металним јонима.

## **2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО**

### **2.1 Порекло, утицај и облици тешких метала**

Тешки метали према класификацији америчке Агенције за заштиту животне средине SAD (United States Environmental Protection Agency–US EPA) представљају веома опасне загађиваче воде [6]. Када се каже “тешки метали” подразумевају се метали и металоиди са релативно високом густином (пет и више пута већом од густине воде) који су токсични и при ниским концентрацијама. Тешки метали се међусобно у великој мери разликују по својим физиолошким и еколошким утицајима. Неки од њих су неопходни (есенцијални) за добро функционисање људског организма, али само у одређеним (ниским) концентрацијама ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Se^{4+}/Se^{6+}$ ), неки су изразито токсични за биљни и животињски свет већ у траговима ( $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ), док су неки од њих мање токсични, и само у већим количинама могу да угрозе организам ( $Cr^{3+}/Cr^{6+}$ ) [7].

Са тешким металима свакодневно се долази у контакт због чињенице да су присутни свуда око нас, у води за пиће, храни, ваздуху, и да је њихова употреба веома распрострањена. Велики број средстава за личну и кућну употребу у себи садрже тешке метале. Тешки метали су присутни и у конзервама у којима се држи храна а израђене су најчешће од алуминијума, налазе се у алуминијумским фолијама, батеријама, сијалицама, металном посућу. Могу се наћи у бојама које свакодневно користимо за декорацију ентеријера и екстеријера. Постоји оправдана бојазан да ће тешки метали на крају завршити и у ланцу исхране. Међутим, тешки метали се могу наћи и у лековима, дувану итд. Здравствени проблеми се не примећују одмах већ тек када њихова количина у организму пређе одређену границу, тј наталоже се у количини опасној по људско здравље. Када почну да оксидују, почињу изазивати оштећења на деловима нервног, ендокриног система, као и дигестивног тракта. У случају да се ова стања благовремено лекарски не третирају могу настати бројне физичке, мишићне и дегенеративне промене. Те промене с временом узрокују разна, и по човека веома тешка обољења попут Мултипле склерозе, Паркинсонове и Алцхајмерове болести. Рад у средини где су присутни полутанти, ствара могућност да дође до тровања тешким металима у најразличитијим условима и видовима: у привреди, у домаћинству, као последица аерозагађења итд. Тешки метали се у организам могу унети у

различитим облицима, као прашина, гасови, паре, а најчешће преко воде која је загађена тешким металима. Тешки метали се у организам уносе преко органа за дисање, преко органа за варење и на крају преко коже. Загађење животне средине тешким металима доприноси не само до угрожавања здравља становништва, већ и скраћењу како радног, тако и животног века људи који су директно изложени утицају тешких метала. Бројна истраживања су показала да изложеност људског организма тешким металима доводи до развоја веома тешких хроничних болести, а често су и узрочник преране смрти. Болести које се најчешће јављају као последица изложености организма тешким металима су:

- кардиоваскуларне болести,
- реуматска обољења,
- гастроинтестинална обољења.
- прерано старење,
- прерана смртност[8].

## 2.2 Еколошки проблем присуства тешких метала у воденим растворима

Загађеност воде је веома блиско повезана са повећаним потребама становништва за ресурсима. Потреба за ресурсима се јавља развојем индустрије, науке, технологије, медицине.

Искоришћена чиста вода након примене у индустрији постаје отпадна и штети екосистему. Због тога се мора претходно третирати, пречистити. Доспевањем у реку отпадне воде мењају њена физичка и биолошка својства као што су боја, укус, мирис, температура, провидност и хемијски састав. На основу ових својстава врши се одређивање квалитета воде, а затим се врши категоризација вода, првенствено водотока (река) по класама. Уобичајена је подела на четири класе чистоће водотокова [4].

“Прву класу квалитета воде имају планински потоци и горњи токови скоро свих река. Ова вода је веома чиста и питка и није потребно никакво претходно тетирање пре употребе. У таквој води живе пастрмке, рибе веома нетолерантне на нечистоће. Овакву воду имају реке Студеница, Рзав, Пива, Тара, Дрина (до Србиња) и друге” [4].



“Другу класу квалитета воде у Републици Србији има скоро трећина река. У водама другог квалитета нема племенитих врста риба, а пре коришћења за пиће и прехранбену индустрију морају се пречистити. Воду оваквих особина имају Дунав, Дрина (од Србиња), Голијска Моравица, Црни и Бели Тимок, Рашка, Бели Дрим, Бојана” [4].

“Трећу класу квалитета воде имају претежно велике реке. Вода из таквих река се искључиво користи као техничка вода, а није погодна ни за водоснабдевање, купање и осетљиве индустрије (прехранбена и фармацеутска). Овакву воду имају Сава, Тиса, Велика Морава, Западна Морава, Јужна Морава, Колубара, Топлица” [4].

“Четврту класу квалитета воде имају многи мали водотоци, издвојени сектори река низводно од загађивача и доњи токови већих река. Ова вода је толико загађена да се не може користити ни у које друге сврхе осим за пловидбу и хидроенергетику. Воду ове класу имају Бегеј, Ћетиња, Ситница, Ресава (низводно од рудника угља), Лепеница (низводно од Крагујевца), Нишава (низводно од Ниша) [4]. Известан број река се сврстава у водотоке „ван класе“. Такве су Топчидерска, Приштевска и Борска река. Њихове воде су често скоро па црне. Ове реке су засићене киселинама насталим сепарацијом и електролизом руда. У њима нема трагова живота” [4].

Тешки метали у радној и животној средини као полутанти, без обзира на количину у којој се налазе, представљају пре свега озбиљан здравствени проблем. Такође је велики и еколошки проблем јер су веома токсични, нису биоразградиви и имају веома дуго полувреме живота у земљишту [9]. Извори контаминације тешким металима првенствено су продукти сагоревања у индустрији, односно металургији, хемијској индустрији. Индустријске отпадне воде су такође озбиљан извор контаминације као и депоније, а затим теретни и аутомобилски саобраћај. Из површинских и подземних вода, атмосфере и тла тешки метали доспевају и задржавају се у биљкама, а онда преко ланца исхране и воде за пиће доспевају и у људски организам. Начини на који се тешки метали уносе у организам су различити, као на пример преко хране и воде за пиће, тешки метали се могу унети и преко ваздуха загађеног продуктима сагоревања фосилних горива. Амбалажа за храну која је у одређеној фази израде била у контакту са тешким металима такође

може довести до тога да тешки метали доспеју у организам [10]. Последњих деценија највећи део загађења атмосфере је било загађење оловом које потиче од сагоревања горива у моторним возилима, где је олово присутно као адитив горива, али је увођењем нових прописа степен загађења знатно смањен. Загађење оловом је опасно по животну средину због његове добре растворљивости, покретљивости и акумулације у земљишту [11]. Такође је значајно напоменути да су оловне боје, по неким прорачунима, у 90% случајева разлози тровања код деце која се играју играчкама обојеним тим бојама [12]. Олово из вода за пиће се више апсорбује у организам него олово из хране. Одрасли људи према истраживањима, апсорбују 35-50% унетог метала преко воде за пиће, док је проценат апсорпције за децу већи од 50%. На апсорпцију олова утичу узраст и опште физиолошко стање организма [13]. Осим олова, по геохемијским карактеристикама и отровношћу, издваја се још један тешки метал, кадмијум, који се у природи налази заједно са цинком, бавром и оловом. Загађеност животне средине кадмијумом обично је везана за широку примену кадмијума у индустрији где се најчешће користи као антикорозивни адитив, стабилизатор у ПВЦ производима, као и у производњи *Ni-Cd* батерија. Без обзира што се производи који садрже кадмијум могу рециклирати, загађење овим металом настаје као последица неадекватног одлагања и неконтролисаног спаљивања отпада који садржи кадмијум [14]. Примера ради, у Скандинавским земљама, концентрација кадмијума у пољопривредном земљишту се повећава за 0,2% сваке године. Такође и код пушача, уношењем дуванског дима долази до интоксикације кадмијумом, а јавља се и контаминација код тзв. пасивних пушача. Укупна емисија кадмијума у свету се процењује на око 7.000 t на годишњем нивоу [15]. Посматрајући са здравственог аспекта, садржај кадмијума у крви до нивоа 250–490  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  је умерено ризичан, ако је концентрација у крви 500–690  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  онда је садржај кадмијума високо ризичан, а ургентан је са више од 700  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  у телесној течности [10,16]. Максималне дозвољене вредности кадмијума за раднике су много ниже, тако да је по немачком закону максимално дозвољена вредност кадмијума 15  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Код непушача, просечна концентрација кадмијума у крви износи 0,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [17]. Концентрација кадмијума у крви доказује скоро излагање кадмијуму, а уринарна концентрација кадмијума показује раније изложености

[18]. Коришћење хране загађене кадмијумом такође може довести до гастроинтестиналних поремећаја као што су повраћање и дијареја, а представља и велики ризик за стварање камена у бубрезима и оштећење костију [17]. Повећана концентрација кадмијума у организму, медицински је доказано, утиче на активност бројних ензима што може изазвати озбиљне здравствене проблеме[19].

### 2.3 Најчешће коришћене методе за уклањање тешких метала

Зависно од облика у коме се налазе у животној средини, уклањање тешких метала из воде може се извршити помоћу више хемијских метода.

**Табела 2.** Најчешће коришћене методе за уклањање тешких метала из водених раствора (преузето од USEPA, 2000a).

<b>Технологија</b>	<b>Максимално уклањање %</b>
Јонска измена	95
Активни алуминијум-оксид	95
Реверсна осмоза	95
Модификована коагулација/филтрација	95
Модификовано омекшавање кречом	90
Реверзна електродијализа	85
Оксидација/филтрација (Fe: As=20:1)	80

\*Вредности процената уклањања односе се на уклањање арсена(V).  
Преоксидација може бити потребна за конвертовање As(III) у As (V).

#### 2.3.1 Јонска измена

Јонска измена представља процес код кога долази до иреверзибилне размене јона између чврсте фазе (смоле) и течне фазе (раствора), при чему се смолама уклањају јони метала из раствора, отпуштајући у исто време друге јоне, истог наелектрисања и у хемијски једнакој количини, тако да не долази до њихове структурне промене. Као катјонски измењивачи најчешће се користе јако киселе смоле са  $-SO_3H$  групом и, слабо киселе смоле са  $-COOH$  групом. Јон  $H^+$  из ових група је измењиви јон са катјонима метала. Коришћењем одговарајућих јонских измењивача могу се селективно уклањати јони метала [20]. Синтетичке смоле су

најефикасније у уклањању тешких метала [21]. За третман индустријских отпадних вода највише се примењују хелатне измењивачке смоле са иминодиацетатном киселинском групом [22]. Селективност ових смола је условљена присуством атома азота у функционалној групи. Ови атоми азота имају слободан електронски пар, па се понашају као Левисове (*Lewis*) базе, координационо се везујући за Левисове (*Lewis*) киселине, као што су катјони тешких метала. Када се врши третман вода за пиће овим смолама, неопходно је обогаћивање  $\text{Ca}^{2+}$ , да не би дошло до непожељне елиминације овог катјона. Скоро исти принцип елиминације је при примени слабо базних анјонских измењивача. За разлику од хелатних смола, ови измењивачи се могу примењивати за третман вода за пиће. Они су изразито селективни и не адсорбују алкалне и земноалкалне метале, иако имају особине Левис-ове базе. Посебно се добро показао фенолформалдехид анјонски измењивач за уклањање јона  $\text{Cd}^{2+}$  из воде за пиће [22].

Недостаци јонске измене су висока цена читавог поступка и одређено секундарно загађење услед регенерације смола хемијским третманима. Осим тога, неопходно је извршити и предтретман за уклањање суспендованих честица [23].

### 2.3.2 Хемијско таложeње

Хемијско таложeње се примењује за адсорбовање тешких метала из водених раствора. Овом методом се тешки метали, који су растворени у води, на одређени начин преводе у чврсту фазу. Поступак се изводи додавањем хемијских реагенса или подешавањем рН вредности контаминиране воде. Тешки метали се на тај начин исталоже у облику сулфида или хидроксида, а уклањају се процесом филтрације или центрифугирањем.

Хемијско таложeње је врло ефикасна метода за уклањање тешких метала из водених раствора и најчешће се изводи у комбинацији са другим методама пречишћавања отпадних вода. Ова метода, поред чињенице да је веома ефикасна и релативно једноставна метода пречишћавања отпадних вода, има један недостатак, а то је употреба великих количина хемијских реагенса за таложeње тешких метала. Такође, чињеница да током овог процеса настају отпадне материје које захтевају накнадну прераду, чине ову методу прилично скупом и еколошки неповољном [23].

### 2.3.3 Коагулација и флокулација

Коагулација представља физичко-хемијски процес превођења квази једнофазног система у двофазни. Поступак се изводи тако што се дестабилишу колоидне честице уз помоћ коагуланата. Неутрализацијом наелектрисања колоидних честица у отпадним водама, долази до њиховог повезивања, укрупњавања и згушњавања. Коагулација као метода за уклањање тешких метала ефикасна је само код хидрофобних колоида и суспендованих честица. Да би се из водених раствора уклонили растворни тешки метали неопходно је додавање амфотерних полиелектролита као коагуланата [20].

Флокулација представља физички процес у коме се формирају крупније флокуле као последица молекулског премошћавања под дејством полимерних флокуланата. Након тога врши се уклањање, односно раздвајање филтрацијом или флотацијом. Меркаптоацетил–хитозан представља врло поуздан флокулант, помоћу кога се осим тешких метала утиче и на мутноћу воде. Коришћење хуминских киселина током процеса флокулације потврђује да се додавањем катјонског полиелектролита, додатно побољшава уклањање тешких метала, посебно јона  $Pb^{2+}$  [24]. Нови комерцијални флокулант, који је справљен на бази танина, примењен је у истраживању уклањања  $Ni^{2+}$  комбинацијом метода коагулације и флокулације [25].

У суштини посматрано, процес коагулације и флокулације није довољан да би се потпуно уклонили тешки метали [26]. Поред тога, недостатак овог поступка је чињеница да у току овог процеса настаје велика количина отпадног муља, а да висока цена процеса ограничава примену процеса коагулације и флокулације [20].

### 2.3.4 Мембранска филтарција

Мембранска филтрација је такође једна од метода за уклањање тешких метала. Ова метода привлачи велику пажњу јер се филтрацијом могу уклонити и катјони и анјони метала. Мана овог поступка је у томе што се током процеса, заједно са катјонима и анјонима метала уклањају и сулфати који представљају пожељан састојак воде, као и земноалкални метали и хлориди [22]. У зависности од величине честица, мембранска филтрација се дели на ултрафилтрацију, нанофилтрацију и реверзну осмозу [23].

Ультрафилтацијом се могу, на пример, на основу величине пора која износи 5–20 nm и молекулске тежине 1.000–100.000 DA, раздвојити тешки метали, макромолекули, суспендоване материје. Уклањање тешких метала из отпадних вода коришћењем реверзне осмозе заснива се у примени полупропустљивих мембрана (семи-пермеабилних). Оне омогућавају пролазак воде уз задржавање тешких метала. Величина пора мембрана које се користе током овог поступка издвајања тешких метала може бити и испод  $10^{-4}$   $\mu\text{m}$ . Тешки метали се нанофилтацијом из отпадних вода уклањају поступком који укључује просторне и електричне ефекте. Капацитет нелектрисања мембране одређује брзину пречишћавања загађених вода овом техником. Избор технике зависи од бројних фактора као што су:

- карактеристике отпадне воде,
- концентрација загађујућих материја присутних у отпадној води,
- рН вредност,
- температура и др [27].

Главни недостаци ове методе јесу велика потрошња електричне енергије и смањење брзине протока након одређеног времена јер долази до прљања мембране. Такође, добро обучено особље је неопходно за успешно извођење овог процеса[27].

### 2.3.5 Електрохемијско таложење

У поређењу са класичном методом хемијског таложења у поступку издвајања тешких метала из водених раствора, електрохемијско таложење врши се применом електрохемијског потенцијала. Ефикасност уклањања загађујућих компоненти у виду метала се на овај начин знатно повећава. Електрохемијско таложење се у поступку уклањања тешких метала употребљава за концентрације реда величине ppm. Ефикасност уклањања тешких метала ограничена је ниским вредностима рН и присуством других јона. Да би се уклонили наведени проблеми потребно је додати реагенсе, што доводи до стварања токсичног отпада који се мора накнадно третирати јер се као такав не сме испуштати у животну средину. Све ове чињенице указују да је сам поступак скуп па се зато и ретко користи [23,27].

### 2.3.6 Адсорпција

Адсорпција је један од начина на који се могу уклањати тешки метали из водених раствора. Код ове методе подразумева се смањење концентрације појединих компонената (адсорбата), односно повећање исте на површини фазе (адсорбенса). Адсорпција се најчешће изводи са чврстим адсорбентима. Они могу бити природни, или вештачког порекла. Познате су четири врсте адсорпција, а све у зависности од тога у каквом агрегатном стању се налазе адсорбат и адсорбент:

- течно-течна,
- течно-чврста,
- гасно-течна, и
- гасно-чврста адсорпција.

Адсорпција, као метода за уклањање тешких метала се може користити и за пречишћавање отпадних вода у којима је концентрација тешких метала испод 100 ppm. Ова метода има своје предности а то су пре свега, једноставан поступак, ефикасност читавог процеса, економичност, могућност извођења серијских процеса, регенерисање и поновна употреба адсорбената [28,29].

Као таква, ова метода је незаменљива у истраживањима применљивости нових материјала за уклањање различитих загађујућих материја из воде. Недостатак ове методе може бити најчешће висока цена комерцијално доступних адсорбената, али се ради на њеном превазилажењу испитивањем и увођењем јефтиних материјала попут природних минерала, глине, зеолита, пољопривредног отпада итд.

### 2.4 Материјали за пречишћавање вода од тешких метала

Да би се умањило, или у најбољем случају спречило загађење животне средине, као последица растућих индустријских делатности, потребно је применити одговарајуће технике третмана за настале отпадне материје и отпадне воде које се испуштају из процеса производње. Изградња одговарајућих постројења у којима се врши третман отпадних материја и отпадних вода је веома скуп процес, који додатно повећава цену производа. У настојању да се пронађу економски што повољнији поступци третирања насталих отпада и спречавања њиховог негативног утицаја на животну средину, врше се обимна истраживања и

улажу напори да се развију алтернативни поступци третирања. Ови поступци често укључују и ревалоризацију одређених отпадних материја (индустријског и пољопривредног отпада или нуспродуката из процеса производње).

За пречишћавање отпадних вода од тешких метала, односно загађујућих материја које су присутне у отпадним водама, користе се различите методе. Адсорбенти који су данас највише у употреби, а који се користе за уклањање тешких метала односно њихових јона се могу поделити на:

- природне адсорбенте, као што су: пољопривредни и индустријски биоотпад и др.
- синтетичке адсорбенте, попут активног угља, затим полимерни материјали, индустријски отпад[30].

Обе врсте адсорбента се користе у овом поступку, али се при избору разматрају следећи параметри:

- селективност,
- капацитет адсорпције,
- цена,
- доступност,
- једноставност методе синтезе и модификације,
- лакоћа примене, и
- могућност регенерације[31,32].

Због своје микропорозне и мезопорозне структуре, активни угаљ, који има и велику специфичну површину и велики капацитет адсорпције, сматра се једним од најбољих и најефикаснијих адсорбента [33]. Међутим, проблем код коришћења активног угља као адсорбента јесте слаба економичност због трошкова регенерације коришћеног активног угља [34].

Данас се, као алтернативни адсорбенти често користе природни материјали попут:

- глине,
- зеолита, и
- отпадни биоматеријали (љуска кокоса, пиринча, ораха, лешника и др.)



Ови адсорбенти имају велики адсорпциони капацитет и, што је најважније, лако су доступни [35–37]. Природни адсорбенти се такође лако могу модификовати у циљу побољшања адсорпционих својстава. Истраживања су доказала да је ефикасност уклањања тешких метала из водених раствора, применом природних немодификованих или модификованих адсорбената, упоредива са ефикасношћу уклањања применом активног угља, при чему је знатно повољнија цена активног угља [38].

## 2.4.1 Комерцијални, најзаступљенији адсорбенти

### *2.4.1.1 Активни угаљ*

Један од најчешће примењиваних природних адсорбената за уклањање тешких метала је активни угаљ. Особине због којих се тако често примењује у пракси су:

- велика микропорозност и макропорозност,
- велика специфична површина.

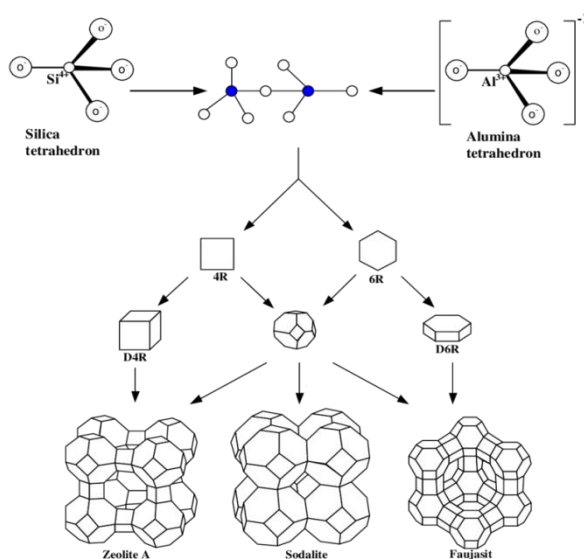
Прекурсори који се користе за добијање активног угља различитих врста су: воћне коштице, дрво и угаљ. Међутим, и у овом случају висока цена производње активног угља утиче на његову слабију примену у пракси, нарочито за пречишћавање великих количина отпадних вода (индустријске воде). Бројна истраживања са циљем проналаска јефтинијих прекурсора су вршена са материјалима који су лако доступни попут пластике, гуме, влакна кокоса, дрво еукалиптуса, пиринчане мекиње [39]. Истраживања су обухватала материјале који се јављају као нуспроизводи у индустрији, материјале из пољопривреде итд. Од свих наведених материјала, једино кокосова влакна дају активни угаљ велике специфичне површине  $\sim 1500 \text{ mg g}^{-1}$ , добре микропорозности и концентрације активних површинских места. То се приписује влакнастој структури и целулози која је присутна у кокосовим влакнима, хемицелулози и лигнина у структури прекурсора [40]. Такође, и активни угаљ који се добија из петролејског кокса има велику специфичну површину од  $2744 \text{ mg g}^{-1}$  [41]. Својства активног угља се могу и побољшати. Наиме, третирањем активног угља киселинама и базама [42–45],

његова адсорпциона својства се знатно побољшавају, па самим тим и утичу на његову већу примену у пракси.

Недостатак код третирања органских прекурсора на високим температурама је велики утрошак електричне енергије да би се из третираних материјала уклониле испарљиве компоненте. Међу испарљиве компоненте убрајају се вода и биомаса, а оне ограничавају формирање порозне структуре. Још један недостатак код третирања органских прекурсора је велики утрошак електричне енергије за њихово третирање, и употреба хемијских реагенаса за активацију површинских група, или пак модификацију добијеног активног угља. Све наведено ограничава коришћење овог адсорбента за пречишћавање загађених вода.

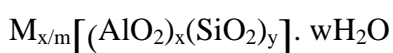
#### 2.4.1.2 Зеолити

Зеолити представљају микропорозне кристале, природне или синтетичке, високо порозне алуминосиликате са отвореном тродимензионалном кристалном структуром, формираном од тетраедарских  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  јединица међусобно повезаних атомима кисеоника [31]. Основну градивну јединицу зеолита представља тетраедар  $\text{TO}_4$ , при чему се у средини налазе атоми алуминијума или силицијума а на рогљевима се налазе атоми кисеоника.



Слика 1. Структурни приказ зеолита [46]

Зеолити припадају групи јоноизмењивача код којих је капацитет јонске измене дефинисан садржајем јона алуминијума. Тачније, што је већи садржај алуминијума самим тим је већи и јоноизмењивачки капацитет. Иако у природи постоји више од тридесет различитих природних зеолита, само мали број испуњава критеријуме који се тичу природне заступљености и степена чистоће, а ова два елемента одређују њихову примену за пречишћавање отпадних вода [53]. Хемијски састав зеолита може се представити следећом формулом:



Како је валенца алуминијума ( $Al^{3+}$ ),  $AlO_4$  јединица у основи је увек носилац негативног наелектрисања. То негативно наелектрисање се компензује молекулима воде и катјонима алкалних и земноалкалних елемената. Ако узмемо у обзир да се молекули воде и компензујући катјони лако могу заменити другим јонима, зеолити спадају у групу јоноизмењивача чији је капацитет јонске измене дефинисан садржајем  $Al^{3+}$  јона. Јоноизмењивачке особине природних зеолита дефинисане су одређеним карактеристикама као што су: специфична површина, димензије пора, активна места, присуство органске материје.

Природни зеолити погодни за пречишћавање отпадних вода су мање сложеног састава [47]. Истраживања су доказала да клиноптилолит има велику стопу селективности за јоне тешких метала:  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Истраживањима је такође утврђено да јоноизмењивачке способности зеолита зависе од предретмана [48,49]. Међународно удружење за зеолит ("International Zeolite Association" (IZA)) које је основано 1973. године је око 150 врста синтетичких зеолита који су означени као зеолити типа А, X, Y, ZSM и други, уврстила у групу нових адсорбената за уклањање различитих врста загађујућих материја [47]. Испитивањима која су вршена утврђено је да примена синтетичког зеолита, који је претходно модификован са оксидом гвожђа, има велики адсорпциони капацитет за  $Pb^{2+}$  јоне и велику хемијску стабилност у широком опсегу вредности рН 5-11 [50]. Недостататак је висока цена која ограничава примену синтетичких зеолита. Пепо, каолин и диатомит су материјали који се успешно могу користити за добијање зеолита [31].

### 2.4.1.3 Метални оксиди

Метални оксиди захваљујући неким својим предностима, а пре свега великој специфичној површини, великом адсорпционом капацитету, селективности, имају велику примену за пречишћавање отпадних вода од тешких метала. Ради се о металним оксидима реда величине нанометра[39]. Од свих металних оксида, за пречишћавање отпадних вода најчешће се користе оксиди метала гвожђа, мангана, алуминијума, титана, магнезијума и церијума [51–60].

У раду Насара (*Nasar*), нано- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  се показао као јефтин адсорбент са великим афинитетом за уклањање појединих металних јона из отпадних вода чија је  $\text{pH}=5,5$  [39,52]. Најбољи резултати су се показали за металне јоне  $\text{Pb}^{2+}$ . Због тежње наночестица ка агрегацији услед деловања Ван дер Валсових (*Van der Waals*) сила, долази до смањења капацитета и селективности металних оксида. Такође, коришћењем металних оксида за уклањање тешких метала настаје и проблем одвајања течне и чврсте фазе након адсорпције. Проблеми који ограничавају примену металних оксида за уклањање тешких метала из отпадних вода решени су синтезом композита металних оксида са порозним материјалима као што су:

- зеолит,
- бигар,
- активан угаљ,
- глина,
- синтетички полимери и др. [51].

Због чињенице да имају велики афинитет ка адсорпцији тешких метала из отпадних вода, данас се све већа пажња посвећује синтези композита глинених материјала са металним оксидима. Пиларење је једна од метода која се често примењује за синтезу јер има вишеструке погодности, а то су:

- амфотеран карактер површине глина/металоксид композита,
- релативно велика површинска енергија и реактивност које се јављају као резултат велике специфичне површине,
- добре хемијске особине као што је способност бубрења.

Ово су неке од предности које оправдавају синтезу глинених материјала. Глине pilarене металним оксидима имају знатно боље структурне и хемијске особине, а то су пре свега:

- висока термичка стабилност,
- велика специфична површина, и
- велики адсорпциони капацитети у широком опсегу рН вредности [27].

Научник Ерин (*Eren*) се такође бавио синтезом композита глине са металним оксидима[39]. Резултати његових истраживања доказују могућност уклањања  $Pb^{2+}$  јона из водених раствора где је рН=6, при чему су много бољи резултати постигнути са композитним, него са чистим бентонитом. Резултати су показали да су за сирови бентонит вредности Лангмирових (*Langmuir*) адсорпционих капацитета за  $Pb^{2+}$  јоне  $16,7 \text{ mg g}^{-1}$ , за бентонит обложеним оксидом магнезијума вредности Лангмирових (*Langmuir*) адсорпционих капацитета износиле су  $22,2 \text{ mg g}^{-1}$ , а за магнезијум  $31,86 \text{ mg g}^{-1}$ . Тестови Ерина (*Eren*) су показали да модификовани бентонити имају прилично веће адсорпционе капацитете него сирови бентонит[61].

#### 2.4.2 Пољопривредни производи и њихови нуспроизводи

Пољопривредни нуспроизводи представљају отпаде који настају током обраде пољопривредних производа, било да су они намењени за даљу индустријску прераду, људску или сточну исхрану. Научник Амин (*Amin*) је истраживао пиринчане љуске за уклањање арсена из воде, при чему је максимална адсорпција постигнута третирањем раствора арсена чија је концентрација била од  $5,97 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  са  $1,0 \text{ g}$  адсорбента у трајању од 5 минута, уз помоћ неке од киселина  $0,01 \text{ mol/L}$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$  [62]. Најбоље поклапање са Фридриховом (*Freundlich*) изотермом било је са концентрацијама у распону од  $8,69 \times 10^{-5}$  до  $1,73 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  арсена ( $1/n=0,83$  и  $K=4,43 \text{ mmol/g}$ ). Нетретиране пиринчане љуске су такође коришћене за уклањање арсена из раствора. Потпуно уклањање  $As(III)$  и  $As(V)$  је постигнуто континуираном адсорпцијом и пропуштањем раствора арсена кроз колону. Уклањање је извршено у следећим условима:

- почетна концентрација As-100 µg/L,
- количина адсорбента је износила 780 и 510 µm,
- брзина протока 6,7 и 1,7 ml/min, и
- рН=6,5 и 6,0.

Десорпција је постигнута у распону од 71-96 % са 1М раствором КОН.

### 2.4.3 Индустијски нуспроизводи/отпади

Индустијских нуспроизвода данас има у великим количинама, јефтине су, и што је најзначајније, локално су доступни. Коришћење индустијских материјала, као што су: ђумур, угаљ, лигнит, тресетни угаљ и коштани угаљ за пречишћавање отпадних вода загађених(контаминираних) тешким металима, привукло је нарочиту пажњу јер могу бити добра замена за активни угаљ[63,64].

Уклањање тешких метала из течних раствора комбинацијом синтетичких хидроксил-апатита и баријум-оксида, и коштаног угља је вршено у опсегу концентрација од 4-100 mg-L[64]. Истраживањем је утврђено да комбинације хидрокси-апатита и баријум-оксида немају велики капацитет за уклањање тешких метала, пре свега арсена, док је коштани угаљ доказано веома ефикасан адсорбент за As(V), за рН вредности у распону од 2 до 5.

#### 2.4.3.1 Биоугаљ

Један од нуспроизвода који настаје током брзе пиролизе дрвета (коре дрвета) јесте биоугаљ. Разне врсте угља добијене од храстове коре, борове коре, храстовог дрвета и боровог дрвета, брзом пиролизом на температури од 400-450 °C у “*auger-fed*” реактору, коришћене су за истраживања сорпција. Сорпције су извођене на различитим температурама, при различитим рН вредностима, и уз промене масених и запреминских односа. Максимални адсорпциони капацитет сорпције постигнут је при рН вредностима 3-4 и 4-5 за кадмијум и олово. Дефинисање апсорпционих изотерми вршено је помоћу Лангмирове (*Langmuir*) и Фридрихове (*Freundlich*) једначине. Подаци су показали да Лангмиров (*Langmuir*)

модел има незнатну предност у односу на Фридрихов (*Freundlich*). Капацитети уклањања As(III) били су следећи:

- угаљ од борове коре 12,15  $\mu\text{g/g}$ ,
- угаљ од храстове коре 12,1  $\mu\text{g/g}$ ,
- угаљ од храстовине 5,85  $\mu\text{g/g}$ ,
- угаљ од боровине 1,20  $\mu\text{g/g}$ .

Истраживања су показала да је коришћење угља пожељно јер је јефтин адсорбент са добрим капацитетом за третирање воде (уклањање арсена) [64].

#### 2.4.3.2 Црвени муљ

Црвени муљ представља отпадни продукт који настаје приликом производње глинице из бокситне руде. Хемијски и минерални састав црвеног муља је веома различит. Количине црвеног муља се свакога дана увећавају, а његово одлагање може битно да угрози животну средину јер може доћи до излучивања тешких метала након киша, топљењем снега. При томе, тешки метали преко процедних вода доспевају у земљиште, а затим у воду, и на крају у ланац исхране. Због тога су започела истраживања о могућности коришћења црвеног муља у процесу пречишћавања отпадних вода од тешких метала. Нарочита опасност од депоновања црвеног муља потиче од чињенице да има високу алкалност. Црвени муљ се најчешће одлаже на посебним локацијама у виду високоалкалне суспензије. Бројна истраживања која су спроведена довела су до тога да се патентирају одређени поступци у којима се црвени муљ користи као јефтини композитни сорбент приликом третмана загађених вода.



**Слика 2.** Депоновани црвени муљ(преузето од vijesti.me)

Уопштено, црвени муљ је компактан, ситнозрни, тиксотропни и алкални материјал, са разноврсним минералошким и хемијским саставом. Садржај чврсте материје у црвеном муљу се креће од 20 до 80 мас. %, у зависности од поступка одлагања и у просеку садржи око 70 мас. % кристалне фазе и 30 мас. % аморфних материја [65,66]. Величина честица црвеног муља је у опсегу од 0,1–200  $\mu\text{m}$ , са просечном величином честица 2-100  $\mu\text{m}$  [67,68]. Поједини аутори истичу да је у црвеном муљу највише честица чија је величина  $< 10 \mu\text{m}$  [65,69].

#### 2.4.4 Глине као материјали за пречишћавање вода од тешких метала

Глине су широко присутно рудно богатство, веома су важан састојак седиментних стена. Глине представљају скуп ситнозрних глинених минерала односно врсту седиментног депозита. Углавном је састављена од глинених минерала и неалуносиликата [70]. Минерали се могу поделити на:

- примарне, и
- секундарне.

Примарни глинени минерали су песак и прах. Њихова површина је релативно мала и због те чињенице њихова сорпцијска способност елемената је занемарљива. Секундарни минерали глине су негативно наелектрисани и они представљају активну, колоидну фракцију. Секундарни минерали поред тога што су негативно наелектрисани имају врло добру способност сорпције катјона.



Најзначајнији секундарни минерал је монтморилонит. Две најзаступљеније врсте монтморилонита су:

- Вајоминг (*Wyoming*), код кога је сваки шести алуминијум замењен магнезијумом,  $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и
- Чето (*Cheto*) тип код кога је једна четвртина алуминијума замењена магнезијумом,  $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Капацитет измене катјона је већи код Чето(*Cheto*) монтморилонита. Према свом пореклу, односно месту настајања, глине се могу поделити на:

- резидуалне глине, које настају као последица површинског распадања стена. До распадања стена долази под утицајем годишњих доба, температуре, мраза, падавина, ветра и углавном се налазе на местима где и настају.
- седиментне (транспортоване) глине, за разлику од резидуалних које настају природним распадањем, настају услед хемијског распадања стена тј. гранита који садржи силицијум диоксид ( $\text{SiO}_2$ ) и алуминијум(III)оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),
- глине које настају као производ растварања стена, односно кречњака, и
- глине које настају као производ распадања и растварања шкриљаца[39].

Седиментне (транспортоване) глине сврставају се у ред секундарних глина. Услед хемијских процеса који настају у стенама, седиментне глине се са места настанка транспортују ерозијом и депоновањем [71]. Узимајућу и обзир чињеницу да глине по свом хемијском саставу имају више кисеоника него што имају силицијума, алуминијума или магнезијума, седиментне глине се могу сматрати (хидр)оксидима силицијума, алуминијума или магнезијума [70]. Карактеристика обе врсте глина, резидуалних и седиментних је да имају готово идентичан хемијски састав. Формирање минерала глине могуће је на три начина:

- први начин је наслеђивање. Овај начин подразумева да су минерали глина транспортовани са неког другог подручја на место на коме се тренутно налазе.
- други начин је неоформирање. То је процес у коме до формирања минерала глине долази директним таложењем из раствора.

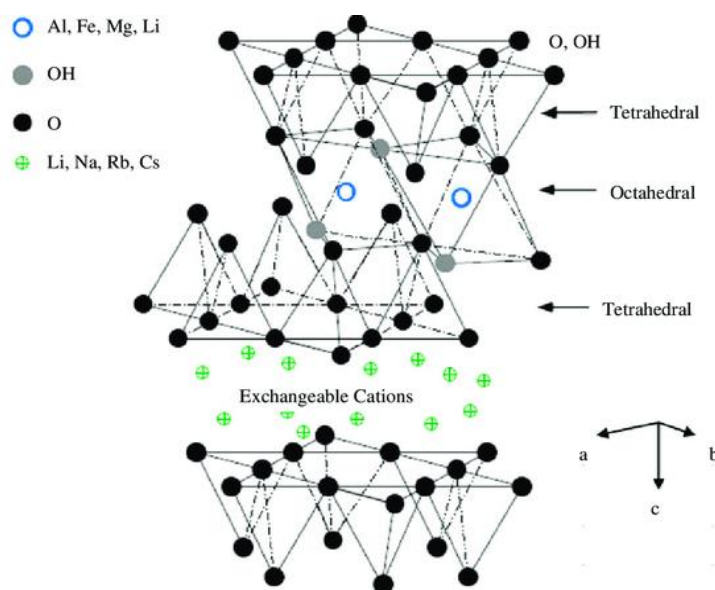
- трећи начин формирања глинених материјала подразумева њихову трансформацију.

То значи да настали глинени материјали имају особине и наслеђеног и неоформираног порекла. Распадањем базних стена и њиховим испирањем настају смектити. Да би се формирали смектитни минерали потребно је обезбедити повољне хемијске услове. Први и основни услов јесте лоша дренажа, а затим је потребно да матични материјал буде богат калијумом, калцијумом, магнезијумом и силицијумом. Најважније је обезбедити благо алкалну рН средину и присуство земноалкалних метала у вишку. Смектити вулканског порекла настају као производ распадања неких вулканских стена, при чему у морској води долази до мењања вулканског материјала. Да би се створио монтморилонит, вредност рН средине мора бити изнад 7,5 [72]. У последње време глине имају велику примену као катализатори, адсорбенти, јоноизмењивачи или материјали за избељивање. У зависности од специфичних особина глине које су дефинисане присуством односно врстом глинених и неглинених минерала, врсте и количине измењивих катјона, органских материја, зависи на који начин се глина користи, односно примењује [73]. Због велике активне површине и капацитета адсорпције, тешки метали се јако везују за глину.

Степен адсорпције глине зависи од више фактора, а то су пре свега: хемијски састав, наелектрисање слојева, природа површинских атома, присуство и врста дефектних места, присуство Бронштедових (*Bronsted*) и Луисових (*Lewis*) киселих места итд.

Везивањем за ивична или површинска места на глинама, захваљујући Ван дер Валсовим (*Van der Waals*) и водоничним везама или хидрофобним интеракцијама, из водених раствора могу бити уклоњени тешки метали или различити органски загађивачи. Могућност употребе немодификованих или модификованих глине за уклањање тешких метала разматрана је захваљујући бројним истраживањима. Истраживања су обухватала тешке метале попут As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn [61,74,83–89,75–82], а адсорпциони капацитети који су добијени у већини случајева су одређени врстом глине која је коришћена као адсорбент [90].

Бентонитне глине се састоје од монтморилонита и сродних глиених минерала из групе смектита. Имају веома добра адсорпциона својства и због тога имају широку примену у уклањању тешких метала [91]. Бентонитне глине се користе за пречишћавање отпадних или загађених вода од тешких метала због својих особина као што су: велики катјонски измењивачки капацитет (*CEC*), хемијска и механичка стабилност, велика природна заступљеност, Бронштедове (*Bronsted*) и Луисове (*Lewis*) киселости, ниска цена и могућност регенерације [92].



Слика 3. Структурни приказ глине [93]

#### 2.4.4.1 Катјонски измењивачки капацитет и својства површине глиених минерала

Капацитет катјонске измене односно катјонски измењивачки капацитет (*Cation-exchange capacity – CEC*) представља се као количина измењивих катјона коју минерал може адсорбовати на одређеној рН вредности и представља меру тоталног негативног наелектрисања и укључује:

- негативно наелектрисање које потиче од изоморфне супституције унутар решетке,

- слободне везе на ивицама и на спољашњој површини,
- доступне дисосоване хидроксилне групе.

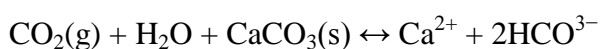
Последњи тип наелектрисања је рН завистан. Поређење “*CEC*“ вредности катјонско измењивачког капацитета различитих глинених минерала је дато у Табели 3.

**Табела 3.** Вредности катјонског измењивачког капацитета појединих глинених минерала(преузето од [www.tankonyvtar.hu](http://www.tankonyvtar.hu))

Минерал	<i>CEC</i> (cmol/kg)
Каолинит	2-15
Монморилонит	80-150
Диоктаедарски вермикулит	10-150
Триоктаедарски вермикулит	100-200
Гипсит	4
Гоетит	4
Хлорит	10-40
Алофан	3-250

## 2.5 Бигар

У досадашњим истраживањима бигар иако је природни, лако доступан и јефтин материјал, као адсорбент за уклањање тешких метала је мало коришћен [94,95]. Адсорбенти на бази калцита су се показали као веома применљиви за уклањање тешких метала из воде [96]. Развијање адсорбента на бази природних, јефтених и широко распрострањених минерала попут природног калцита (бигра) може донети вишеструку корист у односу на друге адсорбенте. Чак 4 % Земљине коре чини калцит. Саставни део је већине стена, код магматских, седиментних и метаморфних. Калцит регулише рН вредности воде помоћу релативно брзих реакција таложења и растварања [96].



Бигар не садржи само калцит већ и хидроксиде силицијума, гвожђа, алуминијума и њихове оксиде и отуда и његова способност да везује тешке метале

из водених раствора [94,97,98]. Помоћу калцита, који је врло добар адсорбент, могу се уклонити Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cr(VI) [160], Cd(II) [161], As(III) и As(V) [99]. Салех (*Salleh*) је у својим истраживањима доказала да наночестице бакар оксида имају афинитет према јонима арсенита и арсената, и да успешно уклањају As(III) и As(V) јоне у широком распону рН вредности [100]. Такође је значајно и навести да присуство других јона нарочито силиката и фосфата, не утиче на процес адсорпције. Овај адсорбент има високу вредност нултог наелектрисања и она износи  $9,4 \pm 0,4$  [101]. По свом пореклу бигар припада хемијским седиментима. У групу хемијских седимената припадају:

- карбонатне стене(бигар, доломит, кречњаци, мермерни оникс),
- лапорци - калцит + глина,
- евапорати соли,
- гвожђевити седименти.

Познат је још и под називом сига, а енглески назив је *Tufa*, што значи мека, растресита маса, стена, мада туфа има сасвим другачије порекло настанка од бигра јер је вулканског порекла [102]. Као седиментна стена, формира се код хладних извора са јаком вегетацијом, а могу настати и око водопада. Карактеристична је шупљикавост бигра, а оно што је посебно карактеристично је чињеница да је састављен само од калцита и да има крипто кристалну структуру. Настаје из водених раствора које садрже бикарбонате, а услед губљења угљене киселине долази до његовог излучивања и таложења. Бигар настаје када, услед губитка кинетичке енергије воде и/или промене рН вредности воде и/или промене температуре воде, долази до реакције издвајања односно таложења карбоната и формирања бигра [102]. Као последица ниског парцијалног притиска угљен диоксида у атмосфери, угљен диоксид који је био растворен у подземној води се ослобађа из воде и тиме повећава њену рН вредност што уједно доводи до таложења карбоната. Наиме, познато је да се растворљивост карбоната у води смањује услед пораста рН вредности воде и обрнуто [103]. Због таложења минерала калцита око биљака које се налазе у води, након њиховог изумирања и труљења остају шупљине на местима где су се те биљке налазиле [102].



**Слика 4.** Стена бигра

Највећа налазишта бигра у Србији налазе се код следећих градова и места:

- Брасина код Лознице,
- у околини Пирота (с. Темска, Манастир св. Ђорђа)
- на изворишту реке Љиг,
- место Китка код Јагодиине,
- у околини Нишке бање.

Бигар се од давнина користи као грађевински материјал или као декоративни грађевински материјал. Он се веома лако обрађује па је самим тим и погодан за употребу. Кристали калцита су најстабилнији полиморф калцијум карбоната.

У истраживању обављеном у оквиру израде ове докторске дисертације извршено је наношење наночестица бакра на природни материјал бигар са циљем проучавања њихове могуће интеракције и утицаја на ефективност адсорпције. Такође, испитана су техно-економска својства применљивости овог адсорбента у реалним-проточним системима за уклањање јона арсена из воде. Значај коришћења бигра као адсорбента је велики због његове велике доступности, ниске цене коштања и релативно лаке преципитације наночестица бакра на бигру [104,105]. Да би адсорбент (бигар) имао високе перформансе за уклањање арсена потребно је да испуњава следеће услове:

- велику специфичну површину са доступним адсорпционим местима,
- хемијску стабилност и висок афинитет према арсену [96].

## 2.6 Полиакрилнитрилна влакна (PAN)

Полиакрилнитрилна влакна су влакна на бази синтетичких полимера и данас имају веома велику примену у изради текстила за различите намене. Од синтетичких полимерних влакана најмасовније се производе и употребљавају следеће врсте ових влакана:

- акрилна,
- полипропиленска влакна,
- поли-естерска,
- поли-амидна,
- арамидна влакна,
- еластанска и еластодиенска влакна, и
- ликра.

Синтетичка влакна на тржишту имају различите називе а све то зависи од земље производње, врсте сировина од којих се добијају, поступка добијања. Ова влакна су веома једноставна за одржавање због лаког прања и сушења, имају иста својства у мокром и сувом стању и не мењају облик при прању и дуготрајном коришћењу. Такође су отпорна и на деловање мољаца и микроорганизама. Имају већу растегљивост и отпорност на површинско трошење. Међу главним недостацима синтетичких влакана су:

- осетљивост на повишене температуре,
- пуњење статичким електрицитетом,
- мање су угодна за ношење у односу на природна влакна.

Полиакрилнитрил представља синтетичку смолу која се припрема полимеризацијом акрилнитрила. Ова влакна припадају групи смола, веома су тврди термопластични материјали и отпорни су на већину растварача и хемикалија, споро горе и имају веома ниску пропустљивост гасова. Већина полиакрилнитрила се производи као акрилно и модакрилно влакно. Акрилнитрил ( $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ) је једињење које се добија реакцијом пропилена са амонијаком и кисеоником у присуству катализатора, а затим се полимеризује до полиакрилнитрила методом суспензије помоћу иницијатора слободних радикала. Прва акрилна влакна направљена су још 1941. године од стране “*Du Pont*” корпорације, под комерцијалним називом “*Orlon*”. Својства акрила су следећа:

- мала тежина,
- мекоћа,
- топлотна изолација,
- лако се боји,
- има одличну постојаност боја,
- лако се враћа у првобитни облик,
- отпоран је на скупљање и наборе,
- отпоран је на мољце, уље и хемикалије, и
- веома је отпоран на изложеност сунцу.

Недостаци ових влакана су:

- слаба хидрофилност, и
- биокомпатибилност,

Ове особине веома значајно условљавају њихову потенцијалну примену.

Полиакрилнитрилна влакна су лако растворљива у поларним растварачима, воденим растворима етилен-карбоната, и неких минералних соли. Као и његови кополимери, и полиакрилнитрил је бели прах до температуре од 250 °С, а на температурама већим од 250 °С постаје тамнији. Полиакрилнитрилна влакна имају врло високу тачку топљења од 317 °С, а ограничена растворљивост у појединим растварачима последица је јаких међумолекулских сила између полимерних ланаца. Јаке електростатичке силе које се јављају између дипола суседних нитрилних група ограничавају ротацију везе, што полимерни ланац чини чвршћим. Полиакрилнитрил има релативно високу температуру стакластог прелаза  $T_g$ , односно ниску топлотну пластичност и не може се користити као пластичан материјал. Веома јаке електростатичке силе између дипола суседних нитрилних група значајно отежавају и ограничавају ротацију везе па је због те чињенице полимерни ланац још чвршћи [106].

Полиакрилнитрил је полимер који најчешћу примену има у производњи:

- УФ (*UF*) мембрана,
- шупљих текстилних влакана,
- производа за синтезу јоноизмењивача и др.



Увођењем хидрофилних функционалних група врло лако се, и то значајно побољшавају како хемијске, тако и биолошке особине полимерних влакана [107]. Полиакрилнитрилна влакна се цене као ефикасан материјал за уклањање и концентровање јона метала, посебно код разблажених раствора зато што имају висок адсорпциони капацитет, брзо достижу адсорпционе равнотеже, имају ниску цену производње. Полиакрилнитрилна влакна имају одличну хемијску отпорност и термичку стабилност, ниску запаљивост и веома добре механичке особине [108]. Данас се највише употребљавају кополимери акрилнирила са винилацетатом, метилметакрилатом као и комерцијална полиакрилнитрилна влакна добијена кополимеризацијом акрилнитрила, метилметакрилата и итаконске киселине тзв. нитрилон.

Полиакрилнитрил се може припремити у облику нановлакна методом електроспиновања. Полиакрилнитрил је веома чести прекурсор за добијање угљеничних електроспининг влакана (CNFs). Порозна угљенична нановлакна која имају веома добре сорпционе карактеристике добијају се процесом термалне активације која се одвија на температури између 800 °C и 1000 °C, при чему дају специфичну површину од 800 до 1400m<sup>2</sup>/g [109].

Полиакрилнитрилна влакна се највише користе за уклањање трагова метала из воденог раствора. Разлог је приступачна, ниска цена и одлична стабилност у воденој средини у дугом временском периоду [109]. Паралелним испитивањем адсорпције Ag<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> на влакнима активног угља (парно активирание вискозе) и хелатних влакана, добијен је виши адсорпциони капацитет за наведне јоне код хелатних влакана. Највећи степен адсорпције постигнут је при високим вредностима рН. Када се ради о адсорбовању Cu<sup>2+</sup> на хелатним влакнима, уочен је раст кристала Cu(OH)<sub>2</sub>. Из наведеног се може доћи до закључка да при уклањању јона метала, много ефикасније је деловање функционалних група код хелатних влакана, него велика специфична површина адсорбента као код активног угља [110].

Модификација полиакрилнитрила се у највећем броју радова разматра кроз дизајнирање сорбента заснованог на модификацији влакана. Како ефикасност сорпције хелатних материјала зависи од функционалне групе на површини сорбента, до сада је испитиван низ функционалних група, као површинских:

- карбоксилна,
- тетразинска,
- сулфонска,
- аминок, и
- фосфатна група.

Највише је заступљено увођење аминок група које су високо активне у формирању јаких комплекса са јонима метала [109,111,120–122,112–119]. Бројна истраживања су вршена и са увођењем амидоксим групе која има способност да гради хелатне комплексе са бројним катјонима метала у присуству алкалних и земноалкалних метала [123–127]. Рађене су и бројне модификације влакана карбоксилацијом [128], односно карбоксилацијом и реакцијом са тиоуреом [129], увођењем имидазолин и тиоамидне групе [130–133], односно модификације са фенилхидразином и бензоилхидразином [134,135]. Бројне су модификације влакана у којима су она прво умрежена са хидразином, а затим хидролизована или модификована аминацијом и сулфуризацијом/фосфоризацијом [136–138].

## 2.7 Методе карактеризације материјала

Методама карактеризације материјала одређују се квалитативна и квантитативна својства, потенцијална примена, потврђују се својства материјала и присуство функционалних група. Више техника мора бити коришћено да би се одређена врста материјала у потпуности окарактерисала. Тако на пример, морфолошка својства материјала се испитују применом скенирајуће електронске микроскопије (*scanning electron microscopy, SEM*). Специфична површина, запремина пора, и расподела величине честица одређује се применом адсорпционо-десорпционе методе (*Brunauer-Emmett-Telle, BET*). Структурна и фазна анализа адсорпционих материјала се врши мерењем дифракције X зрака (*X-ray diffraction, XRD*). Применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (*Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR*) одређују се квалитативно-квантитативна својства адсорпционих материјала.

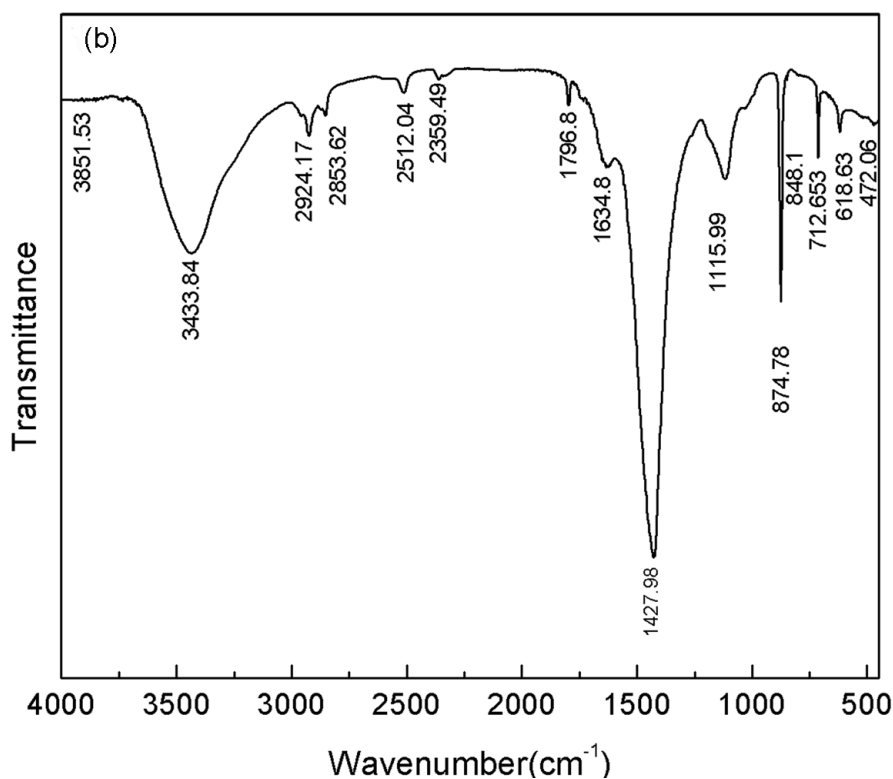
### 2.7.1 Инфрацрвена спектроскопија (FTIR)

Помоћу ове анализе одређује се структура узорка. FTIR анализа изводи се пропуштањем инфрацрвених зрака кроз узорак који се анализира. Инфрацрвена (IR) област се налази између видљивог и микроталасног дела електромагнетног спектра, при чему је видљиви на 800 nm, а микроталасни на 1mm. Након проласка инфрацрвеног зрака кроз материјал који се анализира долази до смањења интензитета упадног зрака зато што молекули анализираних једињења апсорбују део зрачења. Сваки максимум у инфрацрвеном спектру карактерише се својим положајем  $\nu_{max}$ , интензитетом и обликом. Релативан интензитет и облик спектралне траке омогућавају разликовање пикова функционалних група које апсорбују у истој спектралној области. На оним фреквенцијама где долази до апсорпције зрачења јавља се апсорпциони максимум (минимуми пропустљивости). Изглед инфрацрвеног спектра зависи од структуре молекула и карактеристичан је за свако једињење. Због тога се ова анализа примењује приликом идентификације органских и неорганских једињења и представља једну од најпоузданијих и најједноставнијих метода за идентификацију функционалних група. Поред овога, ову методу анализе карактеришу следеће особине:

- једноставно руковање,
- брзо снимање спектра,
- велика осетљивост детекције,
- могућност снимања спектра без обзира на агрегатно стање узорка,
- релативно ниска цена инструмента [139].

Након што прође кроз пресовану провидну диск плочицу калијум-бромид са непознатим једињењем, интензитет упадног зрака се смањује, јер молекули једињења диск плочице апсорбују део зрачења. Анализом излазног зрака, који се назива ослабљени зрак по фреквенцијама, може се приметити да је слабљење нарочито изражено у одређеним областима фреквенције. Спектри са Фуријеовом (*Fourijer*) трансформацијом код којих се види зависност интензитета трансмитанције од фреквенције таласног броја  $T$ , односно однос улазног и излазног зрака може се изразити једначином (1):

$$\%T=(I/I_0)*100 \quad (1)$$



Слика 5. FTIR спектар бигра модификованог бакром (b)[2].

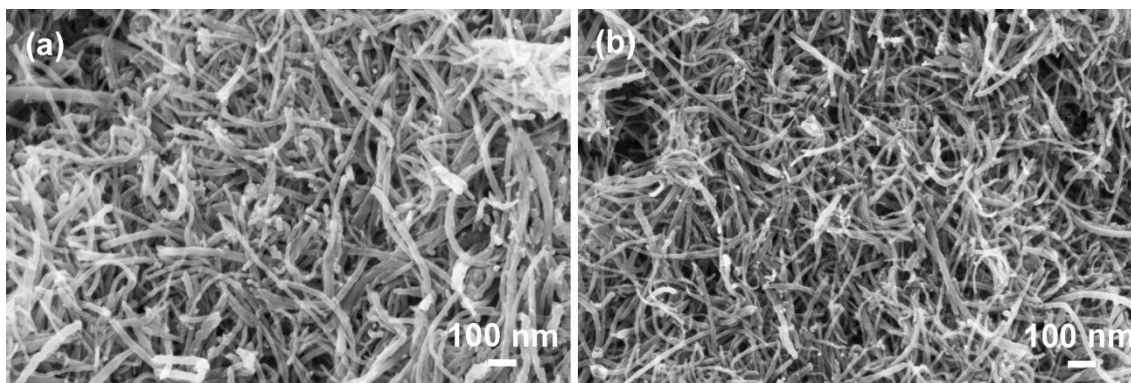
Инфрацрвени спектрометар представља инструмент код кога су сједињене методе интерферометрије и Фуријеове трансформације. Ова анализа има предности над класичним инструментом јер је снимање спектра много брже, има већу осетљивост, много су прецизније фреквенције, знатно је боље разлагање, накнадна поправка спектра је могућа, има могућност поређења снимљених спектра са спектрима из базе, захватање знатно ширег спектралног опсега и могућност снимања спектра чврстих узорка.

Чврсти узорак за снимање се припрема на следећи начин: врши се пресовање супстанце истовремено са кристалним KBr у плочицу, затим се прави суспензија и наноси чврста супстанца у облику раствора, или у стопљеном стању на инфрацрвену пропустљиву плочицу, на којој се затим образује танак провидан филм. Најчешће се примењује прављење KBr пилуле тако што се чврсто једињење измрви са претходно ижареним KBr тако да је концентрација узорка (у односу на KBr) у опсегу од 0,1 до 2 %. Смеша се затим подвргава пресовању у специјалном калупу помоћу хидрауличне пресе високог притиска. За време пресовања калуп је повезан са вакуум пумпом којом се уклања ваздух и на тај начин се добија

округла плочица у којој је чврсто једињење равномерно распоређено по инфрацрвеном пропустљивом КВг [139].

### 2.7.2 Скенирајућа електронска микроскопија

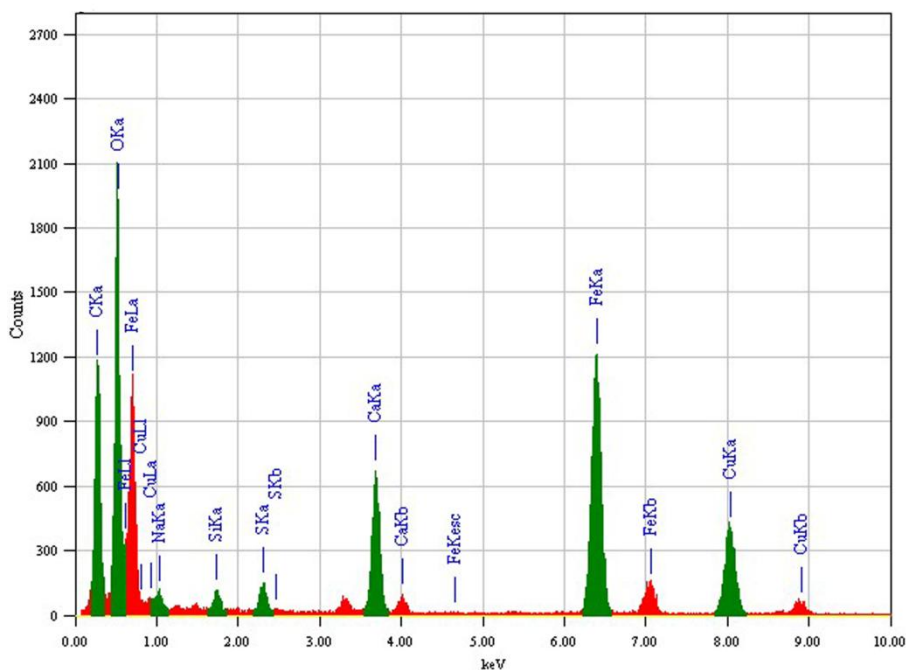
Сви уређаји за скенирајућу електронску микроскопију имају свој извор електрона или тзв, електронски топ, систем који фокусира и усмерава сноп на узорак и сигнални детектор. Предност скенирајуће електронске микроскопије (*SEM*) огледа се лако припремом узорка и могућношћу непосредног посматрања структуре узорка у три димензије. Савремени електронски микроскопи достижу увећање до 300.000 пута. Ова метода користи фокусирани електронски сноп електрона који су усмерени високим напонем, 50 до 300 kV ка филму од мереног узорка. Због тога електрони убрзавају и понашају се као зрачење одређене таласне дужине (на пример при 300 kV,  $\lambda = 0,0019$  nm) које са површине чврстог узорка генерише различите сигнале. Сигнали који се добијају у интеракцији електрона са узорком дају информације о хемијском саставу, морфологији и текстури узорка. Те информације помажу да се утврди оријентација присутних фаза, њихов идентитет, дефекти структуре материјала, нехомогеност. Овом се методом могу снимати узорци попут CNTs-а. На слици 6. је приказана (*SEM*) фотографија MWCNTs и MWCNTs са нанетим алумином.



**Слика 6.** SEM слике e-MWCNTFe<sup>2+</sup> и e-MWCNTFe<sup>3+</sup>[140]

Методом скенирајуће електронске микроскопије раде се анализе у изабраној тачки на узорку. За квалитативно и семиквантитативно одређивање хемијског састава енергетско дисперзионом спектрометријом (*Energy-dispersive*

*spectroscopy–EDS*) површине датог узорка, која се заснива на екситацијама које су карактеристичне за различите елементе на различитим таласним дужинама, овај приступ је посебно користан. Кристалну структуру и оријентацију могуће је одредити дифракцијском аналитичком техником (*EBCD*). Комбинацијом *EDS* и *EBS*D технике може се одредити структура материјала на нано нивоу. Код ове методе убрзани електрони имају велику енергију, што само по себи доводи до интеракције електрона и узорка. Са узорка се могу приметити рефлектовани упадни електрони, секундарни електрони којима се добија *SEM* слика, расејани и Ожеови електрони, карактеристично рендгенско зрачење, континуално рендгенско зрачење, затим видљиво зрачење и топлота. Секундарни електрони који су малих енергија (0-30 eV) се користе за приказивање топографије и морфологије узорка, јер долазе из највише 5 nm дубине узорка, а расејани електрони се користе за добијање слике узорка.



Слика 7. ЕДС спектар бигра модификованог бакром [2]

Расејани електрони стварају контраст између фаза у вишефазним узорцима. Ако уређај има одговарајући детектор, може се добити и дифракциона слика ових електрона. Рефлектовани електрони могу да потичу из дубине 1 до 2  $\mu\text{m}$ , па слика добијена од њих представља дубину узорка. Рендгенско зрачење се користи за добијање слике заступљености и расподеле елемената по површини

узорка. Метода скенирајуће електронске микроскопије се сматра недеструктивном методом, зато што приликом емитовања рендгенског зрачења не долази до губљења масе узорка, па је могуће поновити анализу истог материјала више пута. Скенинг електронска микроскопија има нарочиту примену у области микроструктуре керамичких материјала. Овом методом се анализирају различити феномени на основу којих се могу дефинисати модели одвијања различитих процеса[141]. Припрема узорака на микроскопу зависи од врсте анализе која се примењује. Код ових микроскопа, анализе које се раде, могу се поделити у две групе:

- морфолошке анализе, када се микроскоп и слике добијене коришћењем различитих детектора користе за морфолошку карактеризацију узорака,
- хемијску анализу, када се микроскоп и додатни уређаји (*EDS* и *WDS*) користе за утврђивање хемијског састава.

У зависности од тога која се анализа врши, одређује се и начин припреме узорака. Када се ради о морфолошкој анализи, која даје информацију о облицима и изгледу површине узорка, битно је да се припремом не промени изглед површине. Основна улога овог микроскопа је морфолошка анализа, док је од мањег значаја могућност елементарне анализе применом *EDS* и *WDS* детектора. Приликом припреме узорка треба да се дефинише врсте информације која нам је потребна. Друга важна чињеница о којој треба водити рачуна је електрична проводљивост узорка. Провидни узорци у принципу се могу анализирати тако што се најпре површина узорка прекрије слојем легуре *Ag/Pd* у циљу спречавања оксидације површине узорака и контаминације, при чему дебљина слоја није велика и не ремети морфологију површине [142].

Када се врши примена непроводних узорака, потребно је извршити напаравање слојем који може бити од различитог материјала (угљеник, легура злато-паладијум, волфрам, бакар, алуминијум као и комбинације ових елемената). Када се наноси слој неопходно је водити рачуна о дебљини нанетог слоја из два разлога:

- први разлог је тај да, сувише дебели слој нанетог материјала мења морфолошке карактеристике, ако се врше морфолошка испитивања.

- други разлог је тај да, уколико се врши елементарна хемијска анализа, може доћи до анализе нанетог слоја, а не до анализе узорка [143].

Скенирајући електронски микроскоп за формирање слике користи сноп електрона уместо светлости. Овај начин посматрања слике има више предности у односу на посматрање коришћењем светлосног микроскопа:

- већа дубина поља оштрине, што омогућава посматрање веће области узорка,
- већа резолуција слике, што омогућава уочавање ситних детаља,
- релативно једноставна припрема узорака, иако већина скенирајућих електронских микроскопа захтева да узорци буду проводљиви.

Шприцање има све већу примену као метода метализације јер се сматра релативно јефтиним, брзом и ефикасном. Скенирајућа микроскопска анализа је недеструктивна метода јер се приликом емитовања рендгенског зрачења не губи маса узорка, тако да је могуће поновити анализу истог материјала више пута [144].

Припрема узорка за скенирајућу електронску микроскопију није захтевна с обзиром да се овом методом превасходно добијају информације о структури површине. Ако материјал има довољно велику електричну проводљивост да спречи наелектрисавање проузроковано бомбардовањем електрона, узорци дебљине до неколико милиметара се могу директно испитивати. Сноп електрона производи се загревањем металног влакна и усмерава се у вертикалном правцу кроз тело микроскопа, пролази кроз електромагнетна сочива која фокусирају и усмеравају сноп према узорку. Доласком до узорка сноп електрона се одбија од површине и тако настају секундарни електрони који се усмеравају ка детектору који их скупља и претвара у сигнал који се шаље на екран који је сличан ономе код телевизора и на тај начин се формира слика [145].

Рад електронског микроскопа заснива се на принципу примене електронских зрака. Електронски микроскоп има електромагнетска сочива а извор електрона је спирала од волфрама. Напон аноде је за 40-100 kV већи од напона волфрамове спирале, а електрони се убрзавају ка аноди јаком силом. Део електрона пролази великом брзином кроз отвор на аноди и креће се ка објекту снимања и електромагнетским сочивима где се фокусира по потреби. Предмет

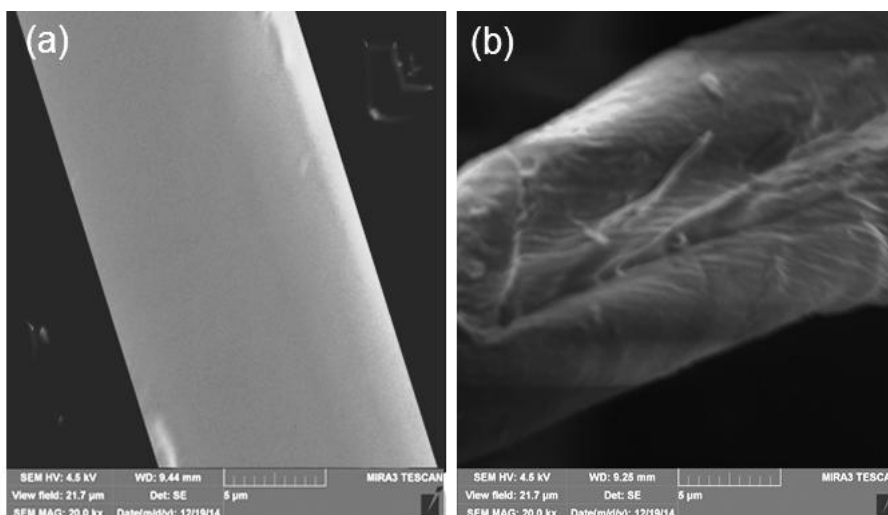


који се снима поставља се у фокусну раван објектива, а његова слика се даље увеличава у неколико степена. Да се кретање електрона не би ограничило у колони микроскопа, као предуслов се мора обезбедити висок вакуум. Жижна даљина електромагнетског сочива је променљива и смањује се повећањем напона магнетног поља. Предмет снимања треба бити потпуно сув а живи објекти се не могу снимати [144]. Код ове методе слика објекта се добија регистрањем електрона који се расипају од узорка и на тај начин дају информације о материјалу. У зависности од начина емисије електрона, расути електрони се могу поделити на:

- секундарне (SE), и
- повратно расуте електроне (BE).

Примарни електрони продиру у узорак где долази до њиховог еластичног и нееластичног расипања. Секундарни електрони бивају емитовани од стране танког површинског слоја дебљине 1-10 nm, а повратно расути електрони потичу пре свега од рефлексије у дубљим слојевима узорка. Секундарни електрони малих енергија (0-30 eV) се користе за приказ морфологије и топографије узорка. Расејани електрони дају контраст између фаза у вишефазним узорцима, а уколико уређај има одговарајући детектор, може се добити њихова дифракциона слика [144].

Скенирајућа електронска микроскопија као метода карактеризације материјала даје значајне предности у односу на традиционалне методе и технике и карактерише се лакоом припремом узорка, и могућношћу непосредног посматрања структуре узорка у три димензије. Фокусирани електронски сноп усмерен високим напоном (50 до 300 kV) од мерног узорка ка филму бива убрзан и као зрачење одређене таласне дужине са површине чврстог узорка генерише различите сигнале. Сигнали нам дају информације о идентитету присутних фаза и њиховој оријентацији, морфологији, текстури узорка, хомогености и дефектима структуре материјала, порозности, адхезији, величини, облику, као и расподели дисперговане фазе у вишекомпонентним системима и величини и расподели честица [144]. На слици 8. је приказана SEM слика полиакрилнитрила, пре и после модификације.



**Слика 8.** SEM слика полиакрилнитрилног влакна пре и после модификације

### 2.7.3 Метода адсорпционо-десорпционе изотерме (BET)

Специфична површина, запремина и пречник пора прашкастих материјала може се одредити на основу капацитета адсорпције гасова. Теорија мулти-молекуларне адсорпције и једначина коју су извели Брунауер, Емет и Телер (*Brunauer, Emmett и Teller*), по којима је метода и добила име (*BET*) једначина, прихваћена је као стандардна метода за практично одређивање текстуралних својстава прашкастих материјала. Неопходно је напоменути и то да је ова метода веома поуздана. Принцип рада уређаја заснива се на утврђивању количине гаса који се кондензује на површини узорка код равнотежног притиска паре. Помоћу овог уређаја одређује се специфична површина, односно адсорпционо-десорпциона изотерма. Вредности специфичне површине добијене овом методом представљају укупну површину грубо дисперзног састава која укључује и површину пора унутар материјала. Специфичну површину, волумен пора и расподелу величина пора одређујемо на основу одговарајуће теорије за описивање података адсорпције, односно десорпције. Код одређивања укупне специфичне површине и расподеле величина пора узорака овом методом потребно је пре саме анализе уклонити влагу и евентуалне нечистоће које могу зачепити или испунити поре. Једначина којом се описује ова метода може се приказати следећим изразом (једначина 2):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_1 C} + \frac{(C - 1)P}{V_1 C P_0} \quad (2)$$

где су

- $P_0$ , напон (притисак) засићене течности;
- $V$ , запремина гаса који се адсорбује (сведен на 273 К или 0 °С и притисак од 1 бара или 101,325 kPa), при притиску  $p$  и температури  $T$ , по јединици масе адсорбента;
- $V_1$ , запремина адсорбата који прекрива површину у мономолекуларном слоју, по јединици масе адсорбента, и
- $C$ , константа, чија се приближна вредност може приказати једначином (3)

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (3)$$

где су

- $E_1$ , енталпија адсорбције првог слоја, и
- $E_L$ , енталпија испаравања (кондензације) адсорбата.

Приказана једначина омогућава да се, на основу експерименталних вредности запремине  $V$  адсорбованог гаса по јединици масе чврстог адсорбента на одређеној температури, одреде вредности константи  $C$  и  $V_1$ . Ако је позната површина попречног пресека адсорбованих молекула гаса, онда се специфична површина прашкастог материјала може израчунати применом једначине (4):

$$S = \frac{V_1 N_A a}{V_m} \quad (4)$$

где су

- $N_A$ , Авогадров број;
- $a$ , површина адсорбованих молекула, која за  $N_2$  износи 0,162 nm<sup>2</sup>;
- $V_m$ , моларна запремина (m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>).

За егзактнија мерења специфичне површине потребно је снимити адсорпционе криве за читав низ експерименталних вредности  $V$  и  $p$ , односно добити комплетну изотерму.

#### 2.7.4 Рендгенска дифракциона анализа (*x-ray diffraction*– XRD)

Откриће рендгенских зрака, омогућило је развој многобројних техника које имају велику примену како у медицини тако и у аналитичкој хемији. Рендгенске

аналитичке технике (методе) заснивају се на интеракцији испитиваног материјала и рендгенског зрачења. Иако постоји велики број техника, најчешће се у пракси користе кристалографија–рендгенска дифракциона анализа (XRD), радиографија и флуоресцентна спектрометрија.

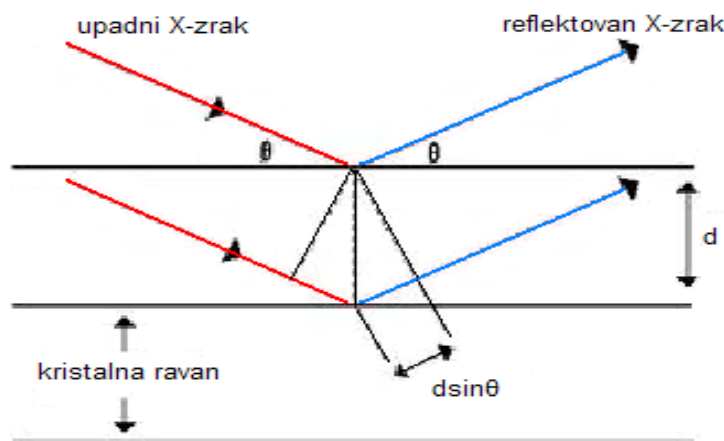
Чињеница да се кристали понашају као тродимензионална решетка је довела до развоја кристалографије. Ова метода се заснива на дифракцији x-зрака на кристалној решетки, због сличних димензија растојања између кристалних равни у решетки и таласне дужине зрачења. Анализа помоћу рендгенских зрака се заснива на два својства:

- моћи продирања x-зрака кроз кристалну решетку, и
- дифракцији од структурних јединица кристала (јона, атома, молекула).

До дифракције долази услед рефлексије монохроматског рендгенског зрачења са кристалне равни узорка и његове интерференције.

Шематски приказ рефлексије x–зрака са кристалне решетки приказан је Браговим законом[146,147], који се може представити следећом једначином (5):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$



Слика 9. Шематски приказ рефлексије x–зрака са кристалне решетки (преузето од Злате Величковић, ДД. 2013)

Браговим законом дефинисана је веза између таласне дужине упадног зрачења, међураванског растојања, као и угла под којим долази до дифракције. Мерењем интензитета дифрактованог зрачења, одређеним кораком и експозицијом у различитом опсегу угла  $2\theta$ , добијају се различите вредности

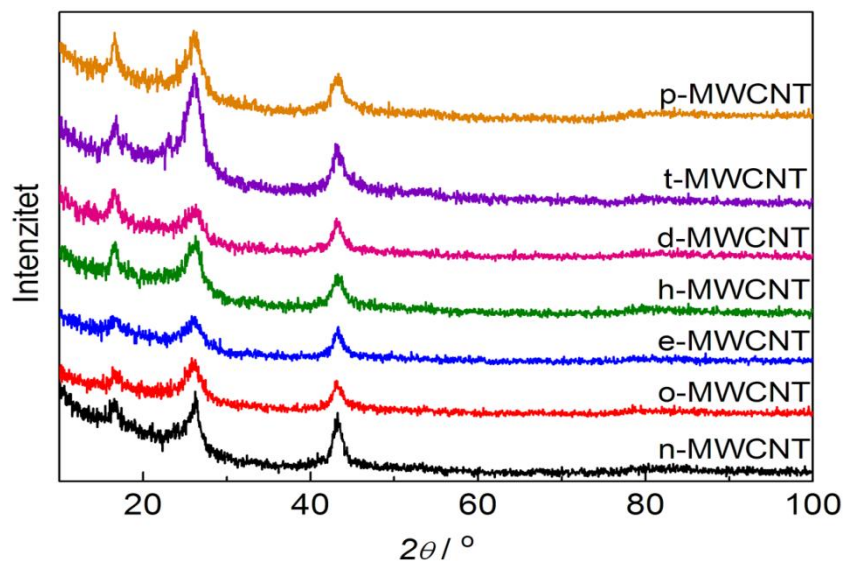
рефлексије зрачења са кристалне решетке, услед стохастичке оријентације кристала у спрашеном узорку. Свако кристално једињење има карактеристичне положаје рефлексија, на основу којих може да се идентификује из података добијених мерењем и упоређивањем са базом података. Метода дифракције рендгенског зрачења на праху успешно се користи за:

- идентификацију монофазних и вишефазних кристалних једињења,
- идентификацију смеша једног или више кристалних једињења,
- одређивање кристалне структуре претходно идентификованих материјала,
- одређивање степена кристалности у непотпуно аморфним материјалима,
- квантитативно одређивање присутних фаза на основу односа интензитета пикова,
- одређивање величине кристала на основу ширења пикова,
- одређивање облика кристала проучавањем симетрије пикова.

Карактеристике ове методе су:

- поуздана и брза идентификација материјала,
- једноставна припрема узорка,
- доступност уређаја, и
- релативно непосредна интерпретација података [148].

Изглед (*XRD*) дифрактограма нетретираних и модификованих MWCNTs је приказан наследећој слици.



**Слика 10.** XRD дифрактограм нетретираних (сирових) n-MWCNTs и модификованих MWCNTs (o-MWCNTs – оксидоване, e-MWCNTs – модификоване етилендиамином (EDA), h-MWCNTs – модификоване 1,6 хексадиамином (HDA), d-MWCNTs – модификоване диетилентриамином (DETA), t-MWCNTs – модификоване триетилтетраамином (TETA), p-MWCNTs – модификоване 1,4 фенилдиамином (PDA)) [149].

## 2.8. Теорија адсорпције

Адсорпција представља процес у коме долази до привлачења површина, односно привлачења атома, јона или молекула на површину адсорбента, при чему се на површини адсорбента таложи (ствара) слој адсорбата. Адсорпција може бити: шаржна и, проточна.

Код адсорпције атоми адсорбента ступају, услед деловања површинске енергије, у реакцију са адсорбатом. Према природи везе између адсорбата и адсорбента, адсорпција се дели на: физичку и хемијску.

Када се ради о физичкој адсорпцији (физисорпција) адсорбат се за адсорбент везује слабир Ван дер Валсовим (*Van der Waals*) силама које могу бити дисперзионе или диполне, а када се ради о хемијској адсорпцији (хемисорпцији), везивање се заснива на јаким ковалентним везама. Физисорпција и хемисорпција се разликују у неколико врло битних вредности, као што су:

- природа везе између адсорбата и адсорбента,

- вредности енталпије адсорпције,
- температури на којима се адсорпција дешава,
- реверзibilности итд.

Који ће облик адсорпције превладати зависи од фактора као што су: температура система, природа адсорбата, природа адсорбента. Такође, на процес адсорпције велики утицај имају и вредност специфичне површине адсорбента, температура на којој се процес адсорпције одвија, рН вредност раствора, природа адсорбента и адсорбата.

**Табела 4.** Основне карактеристике физисорпције и хемисорпције (преузето од А.Ђукић, ДД 2015.)

<b>Физисорпција</b>	<b>Хемисорпција</b>
Van der Waalsove sile	Хемијске везе
Вишеслојна	Монослојна
Енергија активације није укључена	Енергија активације може бити укључена
Дешава се на температурама нижим од тачке кључања адсорбата	Дешава се и на вишим температурама
Зависи више од карактеристика адсорбата него адсорбента	Зависи од карактеристика адсорбата и адсорбенса
Ниска енталпија адсорпције	Висока енталпија адсорпције
Реверзibilна	Иреверзibilна

Код процеса адсорпције слободна енергија граничне површине се смањује у току адсорпције тешких метала из водених раствора [150]. Сам процес подразумева селективан пренос честица адсорбата из течне фазе на површину нерастворног адсорбента.

### 2.8.1 Кинетика адсорпције

Кинетички модели адсорпције који су коришћени у овој студији, а који су коришћени за обраду експерименталних резултата да би се одредио механизам сорпције су:

- модел псеудо-првог реда,
- модел псеудо-другог реда,
- Вебер-Морис (параболични модел).

Кинетички модел адсорпције псеудо-првог реда дата је једначином (6):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

где су

- $q_e$  и  $q_t$ , капацитети адсорпције у равнотежи и после времена  $t$ , респективно (mg/g)
- $k_1$ , константа брзина адсорпције псеудо првог реда (l/min),
- график  $\log(q_e - q_t)$  према  $t$  даје линеарну зависност одакле се могу одредити  $k_1$  и  $q_e$  из нагиба и одсечка.

Кинетика адсорпције може да се опише и моделом псеудо другог реда, једначина (7) [151]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

где су

- $k_2$ , константа брзина адсорпције псеудо првог реда (g/mg min),
- $q_e$  и  $q_t$ , капацитети адсорпције у равнотежи и после времена  $t$ , респективно (mg/g)

Графици  $t/q_t$  према  $t$  дају праву линију за све почетне концентрације боје, што потврђује применљивост једначине псеудодругог реда. Вредности  $k_2$  и равнотежног капацитета адсорпције  $q_e$  израчунате су из одсечка и нагиба криве  $t/q_t$  према  $t$ , респективно.

Вебер-Морис-ов модел адсорпције описује процес дифузије и може се приказати следећом једначином (8) [152]:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (8)$$

где су

- $q_t$ , капацитет адсорпције ( $\text{mg g}^{-1}$ ) након времена  $t$  (min),
- $k_{id}$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ ), равнотежна константа брзине интрапартикуларне дифузије, а



- $C_i$ , константа везана за дебљину граничног слоја. Када  $C_i$  има високу вредност и ефекат граничног слоја је такође већи.

### 2.8.2 Изотермни модели адсорпције

Равнотежне изотерме које описују адсорпцију и које су коришћене у овом раду су: Лангмир(*Langumir*), Фројндлих (*Freundlich*), Темкин (*Temkin*), Дабинин-Радушкевич (*Dabinin Radushkevich*) [153,154].

Лангмиров (*Langumir*) модел изотерме претпоставља одвијање процеса на коначном броју одређених активних места. Овај модел адсорпције дат је следећом једначином(9):

$$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

где су

- $q_m$ , максимални капацитет адсорпције ( $\text{mol kg}^{-1}$  или  $\text{mg g}^{-1}$ ),
- $K_L$ , Лангмирова константа ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$  или  $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ).

Параметар равнотеже представља врло битну особину Лангмирове изотерме и представља се помоћу бездимензионе константе[155].

Фројндлихов(*Freundlich*) модел се користи за ниске концентрације адсорбата, вишеслојне, и процесе на хетерогеним површинама. Овај модел је представљен следећом једначином(10):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

где су

- $K_f$ , емпиријска константа индикативна за процес адсорпције,
- $1/n$ , константа која се сматра релативним индикатором капацитета и интензитета адсорпције.

Дабинин-Радушкевичев(*Dabinin Radushkevich*) модел описује природу адсорпције и дат је једначином (11):

$$q_e = q_m \exp(-\beta \xi^2) \quad (11)$$

где су

- $q_e$ , адсорбована маса адсорбата по јединици масе адсорбента ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_m$ , ДРК једнослојни капацитет ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $\beta$ , параметар повезан са енергијом сорпције
- $\mathcal{E}^2$ , Поланијев (*Polani*) потенцијал

Нелинеарни облик је представљен следећом једначином (12)

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \mathcal{E}^2 \quad (12)$$

Темкин (Temkin) се за разлику од Лангмировог модела, придржавао правила са различитим вредностима енергије адсорпције. Нелинеарни облик Темкинове једначине је представљен следећом једначином (13):

$$q_c = \frac{RT}{b} \ln (ACe) \quad (13)$$

где су

- $q_c$ , ( $\text{mg g}^{-1}$ ) капацитет адсорбента у равнотежи
- $R$ , ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) универзална гасна константа
- $T$ , (K) температура
- $C_e$ , ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) равнотежна концентрација
- $b$ , константа
- $A$ , константа

Истраживања су доказала да адсорпција зависи од концентрација на местима са ниским енергијама.

## 2.9 Дизајн експеримента

Извођење експеримента је једини сигуран начин да се испитају карактеристике неког процеса или система и утицај појединих фактора (улазне варијабле) на неку излазну карактеристику система. Најпростији математички опис експеримента је функција:

$$y=f(x,n)$$

где је

- у, одговор система који зависи од независно променљиве  $x=(x_1, x_2, x_3... x_p)$
- $n=(n_1, n_2, n_3... n_p)$ , непозната варијабла.

Сваки систем садржи најмање две или више независно променљиве варијабле (на пример; рН вредност система, концентрација полутанта, маса адсорбента, температура система итд.) које ограничавају зависно променљиву величину, која представља одговор система на дате експерименталне услове нпр., капацитет адсорбента.

Дизајн експеримента представља систематично планирање експеримента како би они били изведени ефикасно и организовано. Да би дизајн експеримента био успешан потребно је:

- поставити циљеве експеримента,
- изабрати варијабле које ће бити анализирани и дефинисати опсег унутар кога ће се варијабле мењати,
- да се одреде излазне карактеристике које дају информације о испитиваном процесу,
- изабрати одговарајући експериментални дизајн (одговарајући софтвер у зависности од броја варијабли и других улазних података),
- урадити експерименте уз строгу контролу свих варијабли,
- анализирати добијене резултате одговарајућом статистичком методом, и
- извести одговарајуће закључке.

Ова метода дизајнирања експеримента даје нам два веома битна одговора:

1. које варијабле имају највећи утицај на одговор система и да ли постоји синергизам између варијабли (фактора), и
2. који су оптимални услови за функционисање система.

С обзиром да се експериментални дизајни заснивају на коришћењу математичких модела генерисани модели могу се евалуирати коришћењем анализе варијанси (ANOVA) у циљу добијања тражених одговора.

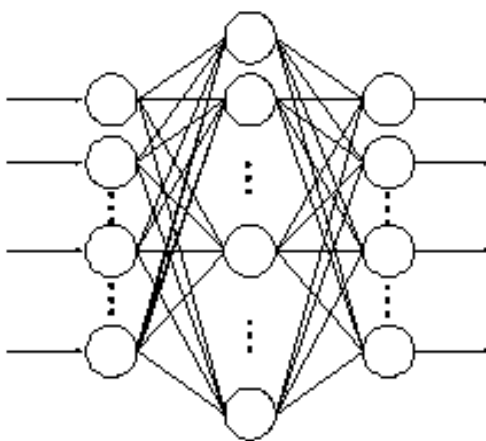
Експериментални дизајн у току израде докторске дисертације коришћен је:

- током синтезе адсорбента за испитивање и оптимизацију утицаја параметара синтезе на адсорпционе карактеристике адсорбента;
- за оптимизацију процеса уклањања тешких метала из воде.

Конвенционалне методе оптимизације које су коришћене до уназад десетак година укључују варијацију једног параметра уз константно задржавање других параметара. Међутим, статистички дизајни експерименталних метода попут: методе одзивних површина (*engl.- response surface methodology - RSM*), вештачке неуронске мреже, Тангучи (*Taniguchi*) модел оптимизације итд., могу да превазиђу ова ограничења. Све наведене методе оптимизације омогућавају експериментални дизајн са минималним бројем експеримената. Наведени експериментални дизајни смањују трошкове, побољшавају квалитет и пружају применљива решења за дизајн.

Експериментални дизајн, обрада података и испитивање утицаја варијабли, може се вршити једном веома тачном и поузданом методом, тачније помоћу вештачких неуронских мрежа. Неуронска мрежа представља скуп међусобно повезаних тачака, који се називају неурони. На следећој слици је приказан облик неуронске мреже, и као што се види неуронска мрежа има три слоја:

- улазни слој,
- скривени слој, и
- излазни слој.



**Слика 11.** Неуронска мрежа (преузето од [www.solair.eunet.rs/~ilicv/neuro.html](http://www.solair.eunet.rs/~ilicv/neuro.html))

Неуронске мреже могу имати више слојева. Задатак тих слојева јесте да примају податке (улазни слој), а сакривени слој или слојеви прослеђује (прослеђују) податке ка трећем слоју. Након примања података и њихове обраде у

првом и другом слоју, коначни резултати се добијају на крају трећег слоја. Комуникација слојева неуронске мреже се одвија на начин да неурони из једног слоја буду повезани са онима из наредног слоја чиме се добија једна целовита структура. При томе је битно напоменути да сваки појединачни чвор има само један улаз а више излаза. Помоћу неуронских мрежа истовремено се обрађују подаци различитих компонената захваљујући процесорским јединицама које врше више операција истовремено.

Принцип функционисања програма неуронских мрежа је најједноставније упоредити са људским нервним системом. Класификација неуронских мрежа се врши према следећим параметрима:

- броју слојева; на једнослојне и вишеслојне,
- врсти веза између неурона,
- врсти обучавања неуронских мрежа,
- смеру простирања информација на: неповратне и повратне,
- врсти података.

Оно што није било могуће решити класичним рачунарским методама успешно је решено применом неуронских мрежа. Постоји безброј примера примене неуронских мрежа а најчешћа је примена код:

- оптимизација процеса и испитивања међусобног утицаја променљивих варијабли, препознавање облика,
- обрада слике,
- инспекцијски послови у индустрији,
- роботика и аутоматско управљање,
- распознавање и синтеза говора,
- обрада природних језика,
- финансијске и банкарске примене,
- препознавање штампаних текстова,
- препознавање руком писаних текстова,
- медицинска дијагностика,
- војне и полицијске примене,
- прогноза времена,
- телекомуникације.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### 3.1 Коришћени материјали

За експерименте обухваћене овим истраживањем, коришћени су материјали (реагенси) подељени у две групе према:

а) Материјали коришћени за модификацију отпадних полиакрилонитилних (PAN) влакана:

Акрилонитрилни мономер 91,7% и метил акрилатни комономер 8,3% добијен је из фабрике тепиха "Синтелон" Србија. Све хемикалије и реагенси су коришћени као што су добијени: диетилен триамин (ДЕТА), (*Ducksan chemicals*); етилендиамин тетрасирћетна киселина, анхидрована (ЕДТА), (*Sigma Aldrich, p.a.*); Н,Н'-дициклохексилкарбодиимид (ДЦЦ), (*Sigma Aldrich, p.a.*); трихлорметан (ТХМ),  $\text{CHCl}_3$ , (*Sigma Aldrich, p.a.*); дихлорметан (ДХМ), (*Sigma Aldrich, p.a.*); Н,Н-диметил формаид (ДМФ); концентрована хлороводонична киселина (HCl); натријум хидроксид (NaOH); концентрована  $\text{HNO}_3$ , (*Fluka*, ултра чистоће); ацетон (*Sigma Aldrich, p.a.*); апсолутни етанол (*Sigma Aldrich, p.a.*); метанол (*Sigma Aldrich, p.a.*); дејонизована вода, т.ј. *MilliQ* вода (ДВ) са електричном отпорношћу од 18 МΩ. Стандардни раствори олова, никла, кадмијума, арсена и хрома (*Sigma Aldrich*),  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , разблаживани су са ДВ до неопходних концентрација.

б) Природни материјал – Бигар

Природни калцит, материјал познат као бигар, је прикупљен са подручја региона Темске, град Пирот, Република Србија. Бигар је материјал природног порекла који настаје када се кречњак који садржи карбонате изложи и исталожи у води температуре околине. Састав бигра је следећи: CaO (42,02 %), SiO<sub>2</sub> (22,57 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,70 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,49 %), MgO (2,0 %) и други елементи у мањим количинама. Т-Су узорци су припремљени у складу са претходно објављеном литературом [2], и просејани у три фракције: 0–0,02, 0,02–0,25, и 0,25–1,50 mm за узорке Т–Су(А–С), истим редоследом.

## 3.2 Синтеза адсорбента

### 3.2.1 Синтеза PAN влакана модификованих са ДЕТА (ASI-PAN)

Отпадна PAN влакна (10 g) су испрана са 100 mL дихлорометана, третирана са 100 mL Н, Н-диметилформамида (ДМФ) на 40 °C у трајању од 10 минута и испрана са 50 mL дејонизоване воде (ДВ). Затим је извршена хидролиза у 200 mL раствора етанол/вода (50/50 vol.) који садржи 2 мас. % NaOH, примењена за постизање одговарајућег обима хидролизе нитрил/естер група; раствор је мешан на 45 °C током 20 минута; испрана са 500 mL ДВ и осушена током 6 сати у вакуум пећи на 60 °C. Осушена хидролизованa PAN влакна (10 g) стављена су у ерленмајер напуњен раствором од 200 mL ДЕТА и 400 mL ДВ. Суспензија влакана је загревана у кади са рефлуксом на 80 °C током 10 сати. После хлађења до собне температуре, добијена ДЕТА функционализована PAN влакна (ASI-PAN) су филтрирана и испрана са 200 mL ацетон/метанол, а затим са 500 mL ДВ. Адсорбент ASI-PAN је сушен у вакуум пећи на 40 °C током 6 сати (I корак).

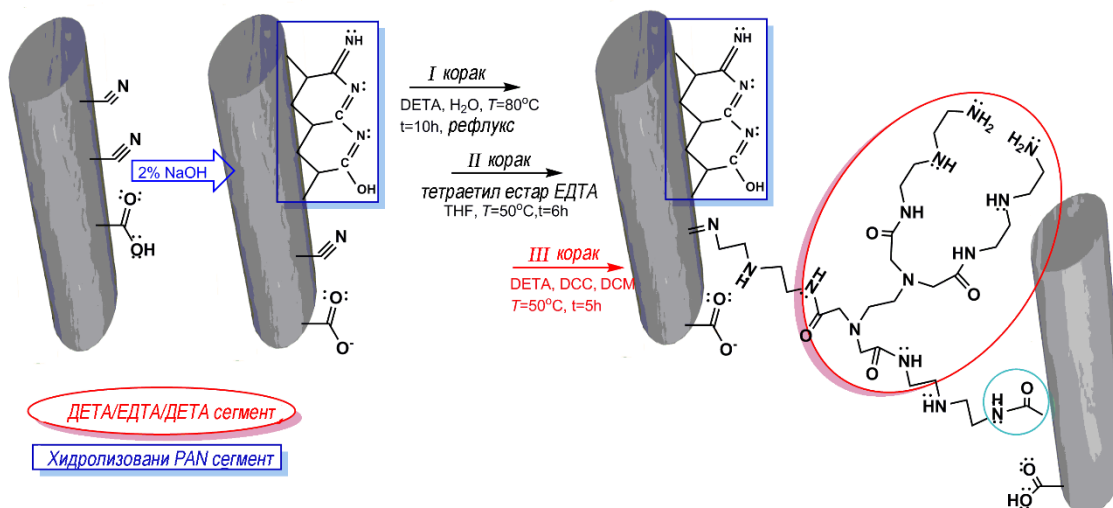
### 3.2.2 Модификација ASI-PAN влакана са тетраетил естром ЕДТА (AS2-PAN)

У дисперзији 10,28 g ASI-PAN у 100 mL апсолутног етанола, етанолни раствор тетраетил 2,2', 2'', 2'''-(етан-1,2-диилбис (азанетриил)) тетраацетат (тетраетил естар ЕДТА) (27 g/100 mL) додаван је полако. Тетраетил естер ЕДТА је припремљен према литерарном поступку ( Jaeger et al., 2007). Реакција се одвија на собној температури у ултразвуку током 10 мин, а затим следи магнетно мешање током 6 часова на 50 °C. Производ из II корака, означен као AS2-PAN, испран је етанолом, сушен у вакууму на 50 °C током 6 часова, и коришћен у наредном кораку модификације, тј. III кораку.

### 3.2.3 Модификација AS2-PAN са ДЕТА (AS3-PAN)

AS2-PAN (11.32 g) је третиран у ултразвуку у 100 mL диметилформамида (ДМФ) током 5 минута, након чега је вршено укапавање ДЕТА (10 mL) током 10 минута уз загревање и мешање на магнетној мешалици током 5 часова на 32 °C. Добијени производ је испран коришћењем велике количине ДМФ (200 mL),

етанола (300 mL) и ДВ (300 mL), осушен на 60 °C/12 часова под вакуумом (1000 Pa) и означен као AS3-PAN (маса 11,6 g). Шематски приказ поступка PAN модификације и највероватније структуре/површинске функционалности синтетизованих адсорбенса приказан је на Слици 12.



Слика 12. Шематски приказ хемијске модификације отпадних PAN влакана.

### 3.3 Методе коришћене за карактеризацију материјала

Специфична површина, запремина пора, као и њихова величина и расподела добијени су уз помоћ изотерме адсорпције-десорпције азота, мерене на 77,4 K коришћењем *Micrometrics ASAP 2020 V1.05H* анализатора површине. FTIR мерења су се изводила на собној температури у трансмисионом моду између 400 и 4000 cm<sup>-1</sup>, при резолуцији од 4 cm<sup>-1</sup> коришћењем *BOMEM (Hartmann & Braun)* спектрометра. Скенирајућа електронска микроскопија је изведена са емисијом поља и електронским микроскопом *SUPRA 35 VP (Carl Zeiss, Germany)*.

pH вредности тачке нултог наелектрисања (pH<sub>PZC</sub>) узорка, тј. pH вредност изнад које је укупна површина узорка негативно наелектрисана, измерена је коришћењем *pH drift* методе [140,157]. Лабораторијски pH-метар, *Mettler Toledo FE20/FG2* (Швајцарска), тачности од ±0,01, коришћен је за pH мерења. Одређивање естарског броја је рађено према стандарду *ASTM D1617-07*[158]. Амино групе имају изузетан утицај на адсорпциона својства amino



модификованих *PAN* влакана, стога је важно одредити и степен конверзије нитрилних у amino групе ( $\Delta\omega$ ). Он се одређује гравиметријски према једначини (14):

$$\Delta\omega(\%) = \left( \frac{w_g - w_0}{w_0} \right) \quad (14)$$

Степен конверзије amino група *PAN* влакана је рачунат према једначини (15):

$$^{\circ}konverzija(\%) = \left( \frac{w_g - w_0}{w_0} \right) * \frac{M_0}{M_1} * 100 \quad (15)$$

где су

$w_0$  и  $w_g$  - тежине сирових и модификованих *PAN* влакана,  $M_0$  - молекулска маса акрилонитрилног мономера, и  $M_1$  - ДЕТА молекулска маса.

Садржај amino група (АН) одређен је "повратном" (индиректном) титрацијом. 10 mg *PAN* адсорбенса се стави у 20 mL 0,01 mol L<sup>-1</sup> HCl и третира ултразвуком током 30 минута. Влакна су затим филтрирана, а 10 ml супернатанта је титрирано стандардним раствором 0,01 mol L<sup>-1</sup> NaOH у присуству фенофталеина. Горе поменута техника заснива се на реакцији реактанта са непознатом концентрацијом amino група и реактанта у вишку са познатом концентрацијом (HCl, 0,01 mol L<sup>-1</sup>). Количина вишка HCl одређена је титрацијом NaOH. Количина amino групе која је реаговала са HCl одређује се на основу разлике укупне количине HCl коришћене за *AS3-PAN* (20 mL) и количине HCl одређене титрацијом NaOH [157]. Киселински број (КБ) је одређен коришћењем стандардне методе *ASTM D3644*[159].

Количина јона пре и после адсорпције је одређена уз помоћ масене спектрометрије купловане са индуктивно спојене плазме (*ICP-MS*) коришћењем *Agilent Technologies 7500ce ICP-MS system (Agilent Technologies, Inc.)*.

Сви раствори су разблажени и филтрирани на *Millex-GV* мембранским филтерима са порама пречника од 0,22  $\mu\text{m}$  и анализирани помоћу *Dionex DX-300* јонским хроматографом на 25 °C. Уређај је опремљен са колонама *Dionex IonPac AS 14* и *Dionex IonPac AS 12* за анализу анјона и катјона, датим редоследом.

Трансмисиони електронски микроскоп (*TEM*) и *TEM* високе резолуције (*HRTEM*) су коришћени за анализе на уређају *Jeol 2100F (200 kV, Cs-corrected condenser, GIF Tridiem imaging filter)*. Концентрације арсена у раствору након експеримената

адсорпције и одређивања кинетике анализирана је на индуктивној плазми куплованој са масеном спектроскопијом (*ICP-MS*), коришћењем *Agilent 7500ce ICP-MS* система (*Waldbronn, Germany*) опремљен са реакционом ћелијом за сударе, *Agilent 7500 ICP-MS ChemStation software*, а *MicroMist* распршивач са *Peltier* хлађењем (2,0 °C) и кварцном спрејном комором *Scat(Ском)* типа са двоструким пролазом. Праћене су стандардне процедуре оптимизације и наведени критеријуми произвођачке спецификације. Граница детекција уређаја *ICP-MS* је 0,030 µg L<sup>-1</sup> и релативна стандардна девијација (*RSD*) свих испитиваних врста арсена била је у опсегу од 1,3–5,1 %.

Порозност адсорбента је одређена пикнометарском анализом према процедури датај у литератури [160]. С обзиром на цилиндричну структуру пора, просечан пречник пора,  $r_{\text{pore}}$ , израчунат је из односа површине-запремине пора [160,161](једначина 16):

$$\frac{2}{r_{\text{pore}}} = \frac{A_{\text{ad}}}{V_{\text{ad}}} \quad (16)$$

где је

$r_{\text{pore}}$  - просечни пречник пора (m),  $A_{\text{ad}}$  - је површина адсорбента (m<sup>2</sup>), и  $V_{\text{ad}}$  -је запремина пора адсорбента (m<sup>3</sup>). Макропорозна природа *T-Cu(A-C)* је потврђена прорачунима  $r_{\text{pore}}$  коришћењем података из претходних студија [2]. Добијене вредности  $r_{\text{pore}}$  за *T-Cu(A-C)* од 102, 119 и 122 nm, истим редоследом, биле су ниже него оне израчунате из адсорпционих изотерми азота. И једни и други резултати јасно указују на макропорозну структуру коришћених адсорбената (*IUPAC* прописује да су за  $r_{\text{pore}} > 50$  nm макропоре) [162].

### 3.4 Шаржни адсорпциони експерименти

Раствори јона Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, As(V) и Cr(VI) са иницијалним концентрацијама  $C_{i[\text{Cd}^{2+}]}$ : 0,096; 0,192; 0,481; 0,963; 1,923; 4,82 и 9,63 mg L<sup>-1</sup>,  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]}$ : 0,102; 0,205; 0,512; 0,963; 2,56; 5,12 и 10,24 mg L<sup>-1</sup> и  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]}$ : 0,101; 0,201; 0,505; 1,01; 2,52; 5,04 и 10,08 mg L<sup>-1</sup>,  $C_{i[\text{As(V)}]}$ : 0,102; 0,204; 0,510; 1,020; 2,040; 5,10 и 10,20 mg L<sup>-1</sup> и  $C_{i[\text{Cr(VI)}]}$ : 0,100; 0,200; 0,502; 1,004; 2,510; 5,029 и 10,04 mg L<sup>-1</sup> коришћене су у шаржним адсорпционим експериментима. Да би се испитао

утицај рН вредности на ефикасност адсорпције, почетне иницијалне рН вредности ( $pH_i$ ) вариране су између 3,0 и 10,0. Термодинамички и кинетички експерименти су изведени на 25, 35 и 45 °C. Утицај времена контакта на адсорпцију  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr(VI)$  и  $As(V)$  јона праћен је до 24 сата. Количина адсорбованих јона израчуната је преко разлике између почетне и равнотежне концентрације. Даље, утицај ултразвука на процес адсорпције током мешања раствора адсорбенса-адсорбата испитан је у прелиминарним тестовима како би се упоредио са класичним методама мешања. Резултати су анализирани коришћењем нормализованог стандардног одступања (девијације),  $\Delta q$  (%), израчунатог коришћењем једначине (17):

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\sum \frac{[(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})/q_{\text{exp}}]^2}{N - 1}} \times 100 \quad (17)$$

где су

$q_{\text{exp}}$  и  $q_{\text{cal}}$  - експерименталне и израчунате вредности концентрације  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr(VI)$  и  $As(V)$  јона адсорбованих на *AS3-PAN*, и  $N$ - је број мерења који се користи у анализи. Адсорпциони експерименти су изведени на три мерења истих услова приказивањем средњих вредности. Максимална девијација је <4% (експериментална грешка). Кинетички, изотермни и термодинамички параметри и њихове стандардне грешке рачунати су уз помоћ комерцијалног софтвера *Microcal Origin 8.0*.

### 3.5 Дизајн адсорпционих експеримената коришћењем *RSM* методологије

Предвиђање резултата адсорпције јона  $Cd^{2+}$  у шаржном систему извршено је уз помоћ методологије одзивних површина - *RSM* према плану истраживања датом у Табелама 5 и 6. Пре саме оптимизације експеримента од највеће важности било је извршити избор најутицајнијих фактора који утичу на квалитет добијених резултата моделовања. Нивои променљивих су изабрани на основу њиховог минималног и максималног утицаја на капацитет, а такође је сваки ниво тестиран на најнижој и највишој вредности. *RSM* модел заснован је на пет нивоа, са три фактора, као композитни дизајн који се може ротирати. Кодирани и оперативне

вредности изабраних променљивих приказане су у Табелама 5 и 6, заједно са експерименталним планом, који укупно садржи 25 експерименталних циклуса са 5 понављања у централној тачки [163].

Сваки експеримент (осим централне тачке) изведен је у дупликату. Излазна променљива је био адсорпциони капацитет. Развој модела одзивних површина је итеративни процес, а погодност било ког приближног модела одређује да ли је једначина задовољавајућа. Подаци добијени у овим експериментима опремљени су полиномном једначином другог реда, а коефицијенти функције одговора и њихова статистичка значајност процењени су методом најмањих квадрата коришћењем комерцијалног софтвера *Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin, Suite 480 Minneapolis, USA)*. Фишеров тест је коришћен за одређивање адекватности модела и Студентове расподеле да би се проценила значајност коефицијената. Аналогна методологија је примењена за јоне  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr(VI)$  и  $As(V)$ .

**Табела 5.** Кодирани и стварне вредности независних променљивих за оптимизован дизајн адсорпције  $Cd^{2+}$  јона на *AS3-PAN*.

Независне променљиве	Кодирани и стварне вредности				
	-2	-1	0	1	2
Температура, $X_1$ (°C)	25	30	35	40	45
pH вредност, $X_2$	2	4	6	8	10
Почетна концентрација, $X_3$ (mg L <sup>-1</sup> )*	0,1	2,5	5	7,5	10
Време, $X_4$ (min)	5	25	45	65	90

\* Константан однос дозе адсорбента у зависности од раствора адсорбата

**Табела 6.** Експериментални план за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  на *AS3-PAN* адсорбент.

Бр.	$X_1, T (^{\circ}\text{C})$	$X_2, \text{pH}$	$X_3, C_i(\text{mg L}^{-1})$	$X_4, t (\text{min})$
1	30	4	2,5	25
2	40	4	2,5	25
3	30	8	2,5	25
4	40	8	2,5	25
5	30	4	7,5	25
6	40	4	7,5	25
7	30	8	7,5	25
8	40	8	7,5	25
9	30	4	2,5	65
10	40	4	2,5	65
11	30	8	2,5	65
12	40	8	2,5	65
13	30	4	7,5	65
14	40	4	7,5	65
15	30	8	7,5	65
16	40	8	7,5	65
17	25	6	5	45
18	45	6	5	45
19	35	2	5	45
20	35	10	5	45
21	35	6	0,1	45
22	35	6	10	45
23	35	6	5	5
24	35	6	5	90
25	35	6	5	45

### 3.6 Равнотежни адсорпциони експерименти

Синтеза адсорбента, тј.  $T-Cu(A-C)$ , адсорпциони експерименти и резултати су приказани у објављеном раду [2]. Адсорпциони капацитет је израчунат на основу једначине (18):

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (18)$$

где је

$q$ - адсорпциони капацитет  $mg\ g^{-1}$ ,  $C_i$  и  $C_f$  - су почетна и финална концентрација арсена у  $mg\ L^{-1}$  ( $\mu g\ L^{-1}$ ),  $V$ - је запремина раствора у  $L$ , и  $m$  - је маса адсорбента у  $g$ .

Равнотежа адсорпције је анализирана коришћењем модела Фројндлихове адсорпционе изотерме једначине (19):

$$q = K C_e^{1/n} \quad (19)$$

где је

$q$ - адсорпциони капацитет,  $K$ - је Фројндлихов параметар адсорпционог капацитета,  $C_e$  - равнотежна концентрација сорбата у раствору, и  $1/n$ - је Фројндлихов параметар интензитета адсорпције.  $pH$  вредности тачке нултог наелектрисања ( $pH_{PZC}$ ) узорака, тј.  $pH$  изнад које је сва површина узорка негативно наелектрисана, измерена је  $pH\ drift$  методом [164].

Коришћени су уобичајени модели за корелацију адсорпционих података [165]. Фројндлихова изотерма [166] је најстарија позната релација која описује неидеалну и повратну адсорпцију, а није ограничена само на стварање монослоја. Овај емпиријски модел се може применити на вишеслојну адсорпцију, са неуниформном расподелом топлоте и афинитета дуж целе хетерогене површине [167]. Количина и структура адсорбованих врста представља адсорбоване врсте на свим местима са почетним везивањем најјаче везе, све док адсорпциона енергија експоненцијално не опадне приликом успостављања равнотеже система [168].

Фројндлихова изотерма се користи у хетерогеним системима посебно за органска једињења или веома интерактивне врсте на активном угљенику или молекулским ситима. Фројндлихов модел изотерми се може приказати једначином (20):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (20)$$

или линеаризованим обликом једначине (21):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (21)$$

где су

$K_F$  и  $n$  - Фројндлихове константе у којима је  $n$  мера површинске хетерогености. Нагиб између 0 и 1 је мера интензитета адсорпције или површинске хетерогености, више хетерогене за вредност ближу нули. Такође,  $1/n$  вредност испод један подразумева процес хемисорпције док је виша од једне показатељ кооперативне адсорпције [169,170].

### 3.7 Кинетички адсорпциони експерименти

Као наставак претходних истраживања, испитан је утицај времена на адсорпцију у шаржном систему применом различитих метода мешања, путем ултразвучног третмана и класичним мешањем помоћу ротора, одговарајућих количина адсорбента и раствора As(III) или As(V). Временски зависна адсорпциона испитивања у шаржном систему изведена су коришћењем  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  адсорбента на рН  $6,0 \pm 0,1$ , и иницијалним концентрацијама  $C_i = 0,10$  и  $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$  и As(III) и As(V) врста. Узорци за анализу су узимани на 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60 и 90 min, и филтрирани су на *Millipore*  $0,22 \mu\text{m}$  мембранском филтеру (*Bedford, MA, USA*) пре анализе. Упоредни узорак је узиман након 24 сата како би се потврдио опсег адсорпције. Одабране су три температуре: 293, 303 и 313 K, а кинетички експерименти су изведени на 100, 250 и 400 rpm ( $\omega$ ) коришћењем ротора од полистирена без оштрих ивица. Пречник ротора,  $d_{\text{imp}}$ , је  $0,055 \text{ m}$ . Конкурентна кинетичка студија је изведена аналогно систему слободног модела ометања коришћењем  $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$  фосфата, хромата и силиката.

Изведено је истраживање у колони да би се проценила потенцијална примена овог минерала (бигар) обложеног бакром за уклањање арсена у лабораторијским и индустријским размерама. Експерименти адсорпције у проточном систему реализовани су коришћењем стаклене цеви димензија  $0,8 \times 15 \text{ cm}$  ( $d \times h$ ) која је повезана са синтерованим филтером и поли тетрафлуороетиленским (*PTFE*) вентилом. У цев је пре пуњења колоне унешен

слој песка да би се добио равномерни проток и након тога је напуњена са  $T-Cu$  (фракције  $A-C$ ) адсорбентом. Адаптер је причвршћен на врх колоне да се омогући постављање  $PTFE$  цеви. Пре причвршћивања колоне, дејонизована вода је испумпана кроз цев ради уклањања нечистоћа. После додавања дејонизоване воде, примењен је вакуум за уклањање заробљених мехурића ваздуха након непрестаног дотока улазног раствора. Током експеримената адсорпције, отпадни флуиди су сакупљени и анализирани помоћу  $ICP-MS$  технике. Резултати су затим коришћени за одређивање тачке пробоја. Брзина протока,  $Q$ , запремина празног пуњења ( $EBV$ ),  $pH$  и маса  $T-Cu(A-C)(m)$  подешени су да би се добило оптимално време контакта празног пуњења,  $EBCT$ . Брзина протока и пуњење раствора је варирано,  $Q = 1.0 - 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , да би се пронашла оптимална  $EBCT$  вредност. Услови са фиксираним пуњењем у колони су следећи:  $m(T-Cu(A-C)) \approx 5,5 \text{ g}$  и  $EBV = 6,0 \text{ cm}^3$ . Сви експерименти су изведени на 298 K. Коришћена је улазна вода концентрација  $C_i = 0,989, 4,986$  и  $9,985 \text{ mg dm}^{-3}$  за  $As(III)$ , и  $C_i = 0,983, 4,995$  и  $9,983 \text{ mg dm}^{-3}$  за  $As(V)$  у проточном систему. Пролазак воде кроз хибридни адсорбент омогућен је коришћењем перисталичке пумпе (*Ismatec, Switzerland*). Укупно време боравка,  $EBCT$ , је израчунато према једначини:

$$EBCT = H/\gamma$$

где је

$H$ - дубина пуњења (12 cm), и  $\gamma$ - је линеарна брзина протока ( $\text{cm min}^{-1}$ ).

### 3.8 Моделовање система у пуној скали помоћу валидног модела дифузије површинских пора

Временски зависна адсорпција арсена дефинисана је из експерименталних података а крива пробоја је предвиђена из модела дифузије површинских пора ( $PSDM$ ), тј. *AdDesignS™* софтвером, развијеним од стране Универзитета Технологије у Мичигену [171]. Након извођења шаржног теста адсорпције и корелације података коришћењем Фројндлиховог изотермног модела, одређивање тачке пробоја могуће је након верификације модела у испитивању колоне са кратким пуњењем ( $SBC$ ).  $PSDM$  је модел применљив за опис система са фиксним пуњењем који обрађује површинску и дифузију пора, и даје добре прогнозе



пробојних перформанси. Све ове карактеристике дефинишу могућу примењивост адсорбента [172–177].

У моделовању система у пуној скали, такође је коришћена колона  $0,8 \times 12$  cm. *T-Cu(A-C)* је пакован на стаклене куглице/носач од стаклене вуне и прекривен стакленом вуном да се обезбеди равномерно распоређени проток. Занемарљив утицај зида на пренос масе процењен је према  $d_{\text{колона}}/d_p$  односу од 123 и 1250 за *T-Cu(B и C)*, истим редоследом, а како је представљено у литератури треба да буде  $d_{\text{колона}}/d_p > 40$  [178]. Одређени ефекат је пронађен за *T-Cu(A)*, с обзиром на добијен параметар 10,2. Коришћена је вода почетне концентрације арсена  $C_i = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ , и време пробоја за излазни флуид  $C_e = 10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  и  $C_e/C_i > 95\%$  за дефинисано оптерећење у опсегу  $0,6 - 2,5 \text{ L m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , препоручено је за рад у пуној скали [179]. Примењена брзина оптерећења била је адекватна за пружање услова са минималним ограничењима преноса масе филма.

*PSDM* је коришћен за моделовање перформанси система у пуној скали који ради при истим брзинама оптерећења као *SBC* тест. Дужуна паковања је мењана како би се постигао жељени *EBCT* од  $\sim 2.5, 5$  и  $10 \text{ min}$ .

### 3.9 Оптимизација експеримента у колони применом методе одзивних површина (*RSM*)

Метода одзивних површина (*RSM*) примењена је за оптимизацију експеримената адсорпције у проточном систему где је као одговор узето време пробоја колоне. Употреба *RSM* је у складу са принципима заштите животне средине због значајног смањења броја експеримената, чиме долази до смањења стварања отпада, уштеде енергије и времена.

Утицај адсорпционих параметара у колони (концентрација, проток и величина зрна) процењен је применом методе одзивних површина (*RSM*) коришћењем *D*-оптималног дизајна са два нумеричка и једним категоричким фактором који минимизују одступања повезана са проценама коефицијената за модел [163, 180–182]. Кодиране и оперативне вредности заједно са експерименталним планом одабраних варијабли приказане су у Табели 7, који

обухвата 22 експериментална циклуса са три понављања у централној тачки. Сваки експеримент (осим средишње тачке) извођен је у дупликату. Излазна варијабла је била време пробоја. Експериментални подаци корелисани су полиномном једначином другог реда, а коефицијенти функције одговора и њихова статистичка значајност процењени су методом најмањег квадрата помоћу комерцијалног софтвера *Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA)*. ANOVA тест је коришћен за одређивање адекватности коришћеног модела.

**Табела 7.** Експериментални дизајн матрице генерисане са РСМ за одређивање времена пробоја у колони

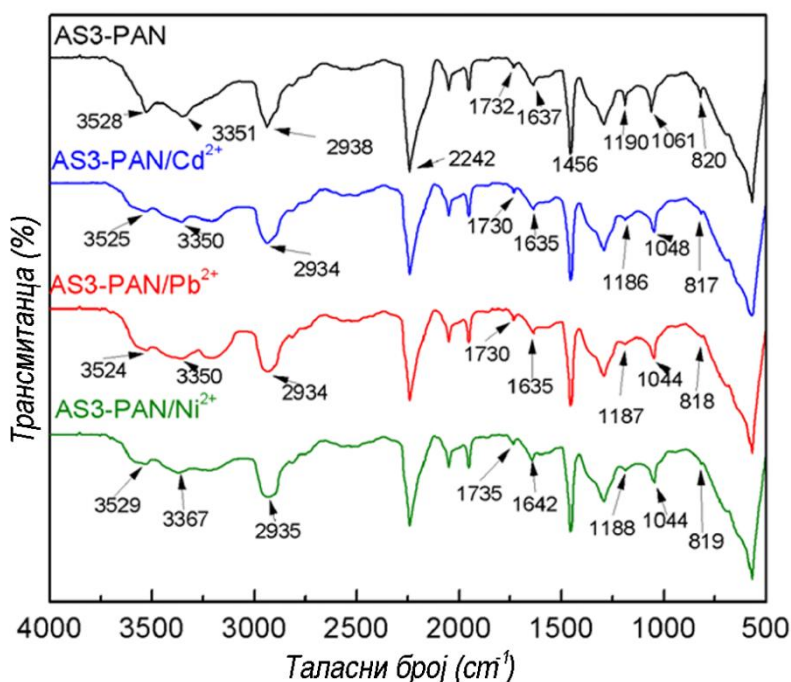
Бр.	Фактор 1 $Q$ ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ )	Фактор 2 $C_i$ ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	Фактор 3 Фракција	Одговор, Време пробоја ( $\text{min} \cdot 10^3$ )
1	5	1	A	83,6
2	10	1	A	77,90
3	1	10	A	48,55
4	10	10	A	18,21
5	1	1	C	87,32
6	10	1	C	58,34
7	1	10	C	34,85
8	10	10	C	13,31
9	1	5	B	51,29
10	10	5	B	31,91
11	5	1	B	77,92
12	5	10	B	32,69
13	5	5	A	45,42
14	5	5	C	33,87
15	1	1	A	106,00
16	5	5	B	37,59
17	5	5	B	37,59
18	5	5	B	37,59
19	3	1	A	99,07
20	3	5	A	48,55
21	3	10	A	38,96
22	5	5	C	39,55

(Оптималан (прилагођен) модел нумеричких фактора 2 (брзине протока и концентрације), категоријски фактори 1 (фракције))

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1 FTIR анализа

Да би се проучио и утврдио адсорпциони механизам, од велике је важности да се добију информације о функционалним групама које су присутне на површини адсорбента. Карактеристични адсорпциони пикови *AS3-PAN* адсорбента, пре и после адсорпције полутаната, приказани су у Табели 8, док су одговарајући *FTIR* спектри приказани на Слици 13. Пик високог интензитета на  $3351\text{ cm}^{-1}$  одговара вибрацији истезања  $\text{NH}_2/\text{NH}$  група који се преклапа са истезањем  $\text{OH}$  групе на  $3528\text{ cm}^{-1}$ , који се уочавају на *FTIR* спектрима *AS3-PAN* адсорбента (Табела 8, Слика 13). Умерен пик на  $2938\text{ cm}^{-1}$  односи се на вибрације истезања  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групе (Табела 8), док се пик на  $1637\text{ cm}^{-1}$  приписује вибрацијама истезања  $\text{C}=\text{O}$  групе (амидне везе I, Табела 8). Присуство непрореаговалих нитрилних група показује се као изразита веза на  $2242\text{ cm}^{-1}$ . Интензиван пик на  $1456\text{ cm}^{-1}$  одговара деформационим вибрацијама метилених група [116,183].



**Слика 13.** FTIR спектри *AS3-PAN* пре и после адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$  (а),  $\text{Pb}^{2+}$  (б) и  $\text{Ni}^{2+}$  (в) [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]}$ ] =  $5,12\text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]}$  =  $4,82\text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]}$  =  $5,00\text{ mg L}^{-1}$ ,  $m/V$  =  $100\text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH$  =  $6\pm 0,2$  и  $T$  =  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ].

Без сумње је објашњен и доказан значајан адсорптивни потенцијал амино групе да се укључи у процес адсорпције/комплексирања. Мекани катјони, као што су  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , могу се повезати са усамљеним паром амино група на различит начин/степен[157,184,185]. Оно што је још важније, катјонска/амино група је погодно место за координацију/ електростатичке интеракције при рН вредностима већим од  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , када се због доминације слободне амино групе може се постићи висок потенцијал донирања електрона.

Подаци са *FTIR* спектра комплекса, **AS3-PAN/Pb<sup>2+</sup>**, **AS3-PAN/Cd<sup>2+</sup>** **AS3-PAN/ Ni<sup>2+</sup>**, **AS3-PAN/Cr(VI)** и **AS3-PAN/As(V)**, дати на Слици 13 и Табели 8, су упоређени са *FTIR* спектрима **AS3-PAN** пре адсорпције. Показано је да се адсорпциона веза помера и да интензитет пика расте/опада сходно новим креираним амино/металним комплексима који укључују C=O, NH, CN и NH<sub>2</sub> групе (Слика 13 и Табела 8). Примећена је значајна разлика у региону N-H вибрација истезања хидроксилних и примарних и секундарних амино група (3000-3650  $\text{cm}^{-1}$ ). Значајно преклапање у овом региону резултат је интеракција водоничних веза и интеракција типа катјон/амин које изазивају промену силе везе, тј. промене положаја апсорпционог појаса.

Мала померања се могу уочити код C=O вибрација истезања (естарских и амидних I), N-H деформационих вибрација куплованих са  $\nu(\text{C-N})$  вибрацијом (амидна II,  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ), C-N и C-H групе због вибрација различитих веза функционализованих влакана у полимер-метал комплексу, као што је приказано у Табели 8. Преклопљене везе на  $\sim 1640$  и  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  се приписују карбонилно амидној вибрацији истезања (амидна I) и N-H вибрацији у равни, датим редоследом, и након адсорпције катјона се помера ка већим таласним дужинама. Такође, везе на  $\sim 1190$  и  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ , које одговарају C-N истезању и савијању ван равни NH<sub>2</sub> (увртање), датим редоследом, скоро да и потпуно нестају услед комплексације/интеракције јона/амино групе. Ово указује на то да позитивно наелектрисање  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  катјона утиче на промену електронске густине амидне и амино групе. Дакле, специфичне донор/акцептор интеракције катјона са амино групом, и примарне и секундарне, ограничавају/модификују модалитет њихове вибрације (истезање, савијање у, и ван равни) што се региструје одговарајућим померањима везе [108,183].

Након Cr(VI) сорпције, две нове везе се јављају на 783 и 906 cm<sup>-1</sup> које се приписују Cr–O и Cr=O везама апсорбованих Cr(VI) врста. Указује се на то да Cr(VI) адсорпција укључује и аминокиселинске функционалности на **AS3-PAN** површини [183,186]. Присуство пикова на 618 и 523 cm<sup>-1</sup> се јавља због вибрација веза As–O и As=O које се уочавају након адсорпције As(V) [187].

**Табела 8.** FTIR анализа **AS3-PAN** адсорбента пре и после адсорпције Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr(VI) и As(V) јона.

Веза	Таласни број(cm <sup>-1</sup> ) вибрационих група узорка AS3-PAN/јон					
	AS3-PAN	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr(VI)	As(V)
<b>N-H</b>	3528, 3351	3350	3350	3367	3343	3347
<b>C-H</b>	2938	2934	2934	2935	2935	2937
<b>C=O (естар)</b>	1732	1730	1730	1735	1731	1730
<b>C=O (амидна I)*</b>	1637	1635	1635	1642	1642	1641
<b>C-N</b>	1292	1297	1295	1295	1295	1294, 798
<b>C-O</b>	1051, 1190	1048, 1187	1045, 1185	1045, 1185	1049,1184	1047,1185
<b>M** -O</b>	-	-	-	-	783	619
<b>M** =O</b>	-	-	-	-	905	523

\* амидна веза II се уочава на ~1580 cm<sup>-1</sup>; \*\*Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr(VI) и As(V)

FTIR спектар **AS3-PAN** узорка није могао да укаже на степен умрежавања, што се видело по лошој растворљивости **AS3-PAN** у DMF (незнатан удео: <5%) у рефлуксу током једног сата. Узорци добијени реакцијом између PAN и DETA за нешто краће време, мање од 4 h, комплетно су растворни у DMF, што потврђује везу између ефикасности модификације насупротив реакционог времена и температуре [188]. Ова чињеница није од великог значаја за адсорпционе карактеристике **AS3-PAN** узорка, али је интересантно размотрити даљу модификацију у будућности са дугим ланцима полиамина како би се постигао већи степен умрежавања који је користан у производњи адсорбената мембранастог типа.

#### 4.2 Текстуrne карактеристике, $pH_{PZC}$ и степен функционализације

Резултати одређивања текстурних својстава: специфична површина ( $SSA$ ), запремина пора ( $PV$ ) и просечни пречник пора ( $APD$ )  $AS3-PAN$  узорка одређени су из изотерми адсорпције/десорпције азота и представљени у Табели 9.

**Табела 9.** Текстурна својства, удео амино група ( $AN$ ), киселински број ( $KB$ ) и естарски број ( $EB$ ) проучаваних адсорбената.

Адсорбент	$SSA$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$PV$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$APD$ ( $nm$ )	$pH_{PZC}$	$AN$ $mmol g^{-1}$	$EB^*/KB^{**}$ $mmol g^{-1}$
<b>AS1-PAN</b>	5,1	0,018	1,2	6,2	0,029	-
<b>AS2-PAN</b>	6,9	0,022	1,3	6,5	0,008	0,075*
<b>AS3-PAN</b>	8,4	0,029	1,3	6,9	0,138	0,011**

\* $EB$  – естарски број; \*\* $KB$  – киселински број

Текстурна својства описују међуповршину чврсте и течне фазе, геометрију пора и унутрашњу површинску храпавост што може да допринесе у одређеној мери адсорпционим својствима  $AS3-PAN$ . Специфична површина и запремина пора повећала се са 5,1 на 8,4  $m^2 g^{-1}$  и са 0,018 на 0,029  $cm^3 g^{-1}$  за узорке  $AS1-PAN$  и  $AS3-PAN$ , датим редоследом.

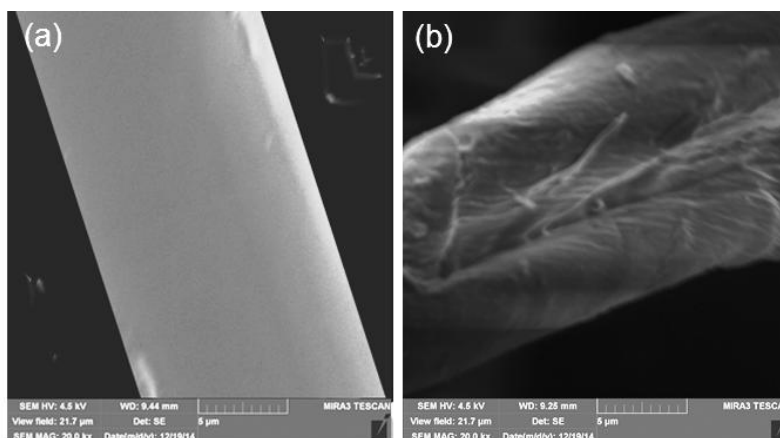
Постепена модификација  $PAN$  са  $DETA$ , приликом добијања  $AS1-PAN$ , уводи 0,036  $mmol g^{-1}$  амино група ( $AB$  вредност). Висока количина амино група на  $AS1-PAN$  указује на основна својства, па је  $pH_{PZC}$  вредност (6,16) већа у поређењу са немодификованим  $PAN$  влакнима (3,5). Испирање  $PAN$  влакана са основним раствором омогућава потпуну хидролизу естарске и делимичну хидролизу нитрилне групе добијајући хидроксилне/карбонилне групе које представљају потенцијална места за везивање катјона [127]. Умерена модификација  $AS1-PAN$  са етил естрима  $EDTA$  је утврђена на основу садржаја естер група, 0,092  $mmol g^{-1}$  естарских група (~85% конверзије) за  $AS2-PAN$ . Теоријски број естер група у  $AS2-PAN$  је 0,108  $mmol g^{-1}$ , што указује на ниску ефикасност трансформације услед стерних сметњи волуминозне тетраетил естарске групе  $EDTA$ .

Ово тврђење се види по пику ниског интензитета на  $\sim 1730 cm^{-1}$  који потиче од карбонилног истецања естарске везе  $AS3-PAN$  (Слика 13). Повећан број базних

цента,  $0,195 \text{ mmol g}^{-1}$  за AS3-PAN доприноси већој ефикасности адсорпције. Ово се такође потврђује и повећањем масе AS3-PAN влакана за  $\sim 12\%$  након модификације. Површинска својства адсорбента, дефинисана као  $pH_{PZC}$ , се огледају као неутрално нето наелектрисање на површини адсорбента. Увећан број амино група доприноси повећању вредности  $pH_{PZC}$ , где је највећа вредност  $pH_{PZC}$  од 6,9 добијена за AS3-PAN. Позитивни површински потенцијал при  $pH < pH_{PZC}$  је последица базности азота, тј. протоновањем и  $-NH_2$ , примарне, и  $-NH-$ , секундарне амино групе. Приказани резултати указују на значај избора  $pH$  вредности у циљу контроле и прилагођавања својстава адсорбента.

#### 4.3 SEM анализа

SEM микроскопија даје информације везане са хртавост површине (присуство дефеката/неправилности, њихове расподеле и интензитета) као микроскопске геометријске хетерогености спољашње површине AS3-PAN узорка. Морфологија и структура PAN и AS3-PAN узорка, проучавана SEM микроскопијом, анализирани су са репрезентативних слика приказаних на Слици 14. Представљене слике показују глатку структуру PAN влакана (Слика 14а) која се значајно мења услед процеса модификације, што се види на Слици 14б. Спољашњи пречник влакана од  $10\text{-}12 \mu\text{m}$  са SEM слика потврђује произвођачку спецификацију. Модификована AS3-PAN влакна на површини показују таласасте неправилности нанометарске величине. Слична морфологија се задржава на AS3-PAN влакнима и након уклањања полутаната.



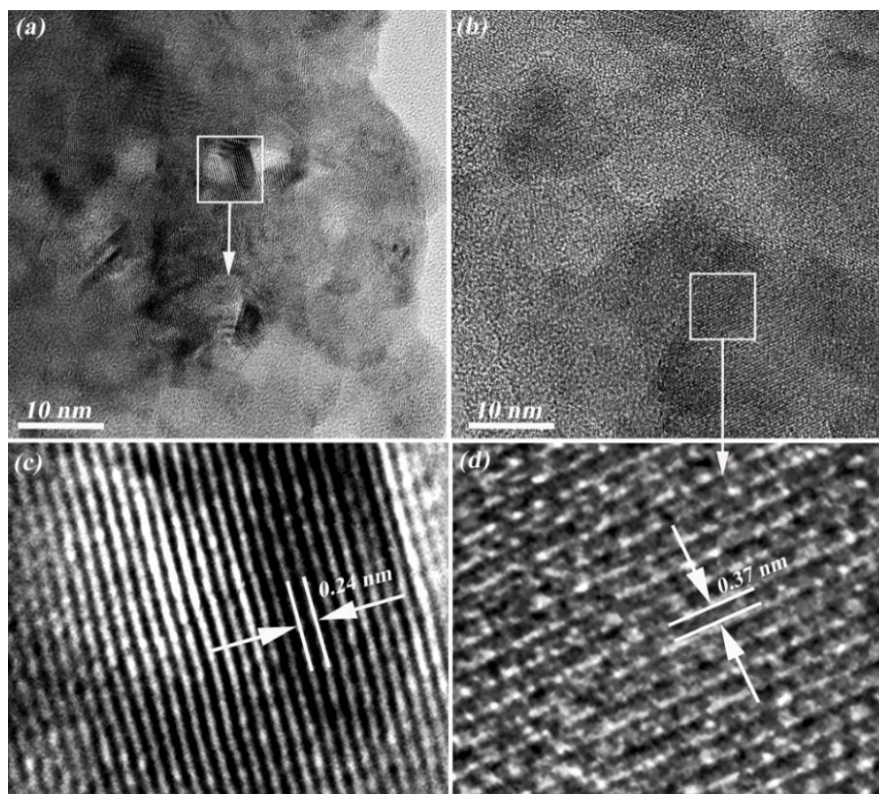
**Слика 14.** SEM слике PAN влакна пре (а) и после тростепене аминок-модификације, тј. AS3-PAN адсорбента (б).

#### 4.4 HRTEM анализа бигра импрегнираног бакром

Перформансе хибридног адсорбента бигра импрегнираног бакром (Т-Cu) указују на његову применљивост за ефикасно уклањање арсена[2]. Таложење редукованих врста бакра на нивоу од 4% наталоженог бакра ( $\approx 5\%$  израчунато као CuO) створило је нано-скалирано лежиште које је показало адсорпционе перформансе и добро пријањање на површину бигра. Недавно је утврђено уклањање арсена у шаржном систему који користи Т-Cu адсорбенте[2], чија је применљивост у динамичном систему уклањања арсена испитана у наредним одељцима. Добијени су повећани адсорпциони капацитети у распону од 4,65 до 67,83 mg g<sup>-1</sup> за As(III) и 6,84 до 104,62 mg g<sup>-1</sup> за As(V) за Т-Cu(A) у поређењу са немодификованим бигром. Слични резултати су добијени и за Т-Cu(B) и Т-Cu(C)[2]. Електростатичка привлачност негативно наелектрисаних врста арсена и позитивне површине адсорбента, као и специфична адсорпција арсената (односно формирање монодентатних/бидентатних површинских комплекса) у великој мери су допринели целокупном процесу адсорпције [189]. Као наставак тестирања у шаржама [2], HRTEM је коришћен за испитивање унутрашње структуре Т-Cu(A) адсорбента пре и после уклањања арсена, Слика 15. Према дифракцијским рубовима (Слика 15а), кристали у Т-Cu(A) материјалу су насумично расподељени, од којих се већина састојала од међуслојног растојања  $d = 0,24$  nm, где је величина кристала  $\leq 10$  nm одговарала мешовитој кристалној структури



CaO/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[190–192]. Неколико мањих зрна су пронађена са међуслојним растојањем од  $d = 0,19$  nm величине кристала од  $\sim 3$  nm који може да указује на присуство бакар оксида [193]. Након адсорпције арсена, кристална структура се тешко уочавала, Слика 15б. Величина зрна кристала (углавном већа од 10 nm) и међуслојно растојање су повећана, што може указивати на кристалizacionу реакцију између калцијума и арсената [194].

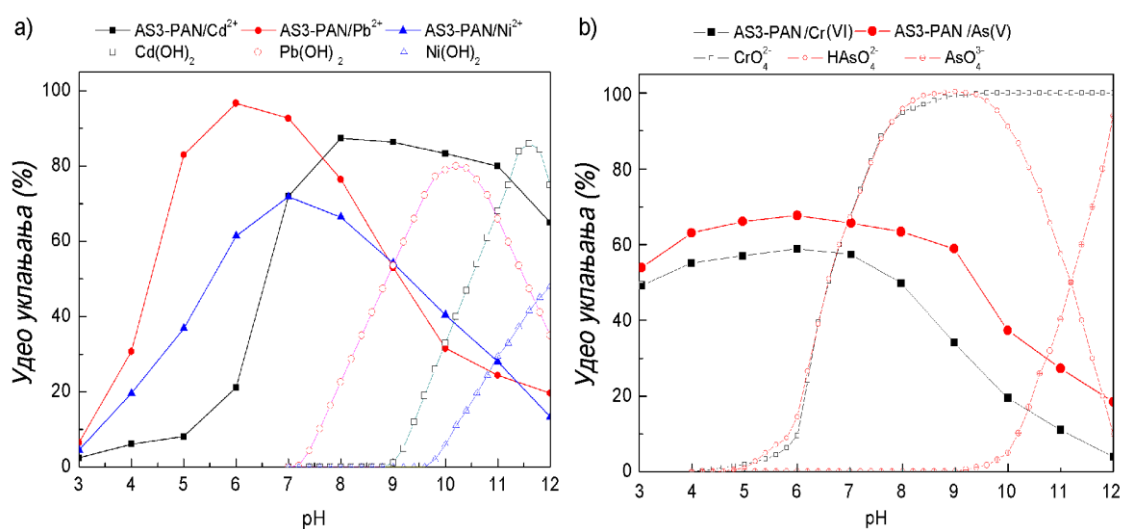


**Слика 15.** HRTEM анализа својстава структуре T-Cu(A): а) чистог, б) после уклањања As(V), ц) увећан део слике (а), и д) увећан део слике (б)

#### 4.5 Утицај рН вредности раствора на ефикасност адсорпције

Ефекат рН вредности раствора на ефикасност адсорпције AS3-PAN влакана испитиван је у опсегу рН вредности од 3 до 10, а добијени резултати су приказани на Слици 16. Капацитет адсорпције AS3-PAN зависи и од специјације полутаната која је зависна од рН вредности и од генерисаног површинског наелектрисања адсорбента.

Како би се избегао утицај таложења металних хидроксида на повишеним вредностима рН, теоријска израчунавања (дата на Слици 16) и експериментална студија изведена је без додавања адсорбента [157,185]. Теоријски и експериментални резултати су показали да се таложење  $Pb(OH)_2$  дешава на  $pH > 7$ ,  $Ni(OH)_2$  на  $pH > 9,5$  и  $Cd(OH)_2$  на  $pH > 9$  (Слика 16а), што утиче на удео адсорпције у овом рН опсегу. Криве адсорпције на  $pH > 7$  (Слика 16а), представљају разлику између укупне количине почетног метала и количине након таложења хидроксида.

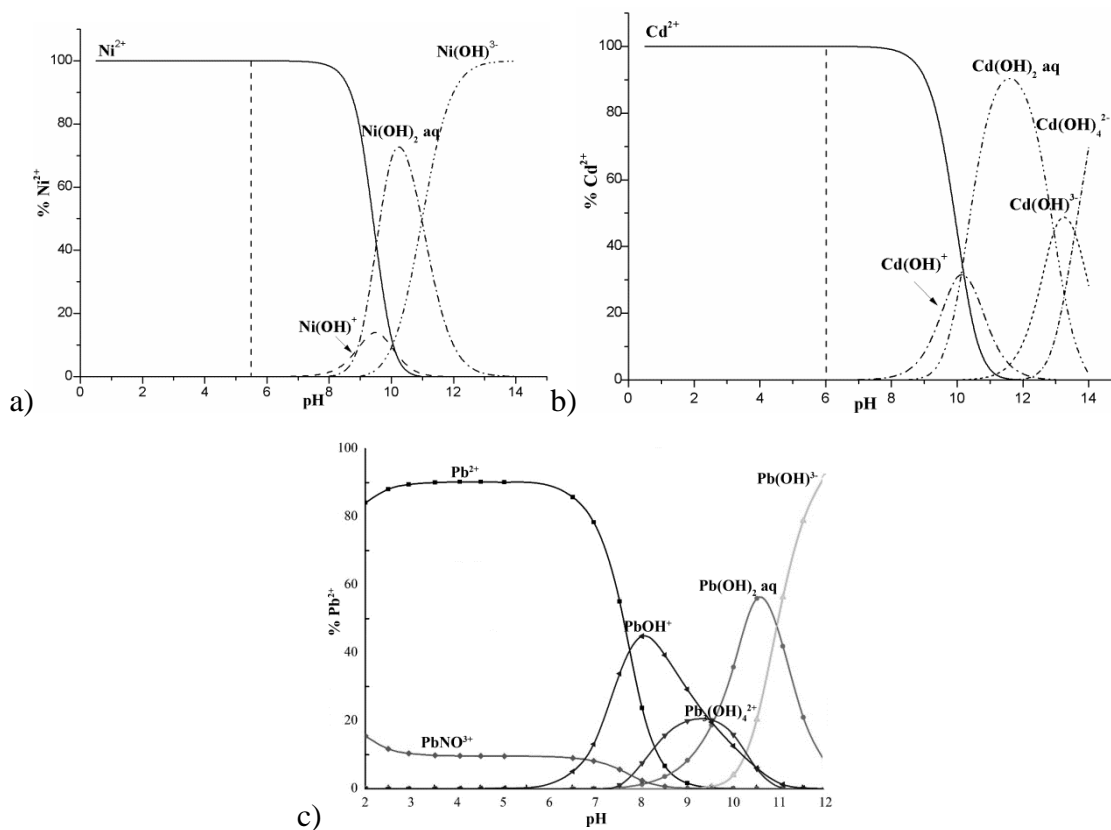


**Слика 16.** Утицај рН вредности на адсорпцију: а)  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , и б)  $Cr(VI)$  и  $As(V)$  јона на AS3-PAN (у %) [ $C_{i[Cd^{2+}]}$  = 4.82 mg l<sup>-1</sup>,  $C_{i[Pb^{2+}]}$  = 5.12 mg l<sup>-1</sup>,  $C_{i[Ni^{2+}]}$  = 5.002 mg l<sup>-1</sup>,  $C_{i[Cr(VI)]}$  = 5.02 mg l<sup>-1</sup>,  $C_{i[As(V)]}$  = 5.1 mg l<sup>-1</sup>,  $m/V$  = 200 mg l<sup>-1</sup> и  $T$  = 25 °C].

Значајан удео адсорпције катјона у рН области од 6,5-9 може се видети на Слици 16а. Катјонске врсте су приказане на Слици 17. Уклањање јона метала на  $pH < 5$  је смањено због протоновања амино групе (електростатичког одбијања амонијум групе  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  јонима) и конкурентности  $H^+$ /катјона због везивања на истим адсорпционим местима [157,185]. Повећање рН вредности узрокује депротоновање амонијум групе, и на  $pH=6,92$  се јавља иста количина киселих и базних група на AS3-PAN површини. Катјони се чврсто везују за амино групе стварајући комплексе/хелатне системе и атрактивне електростатичке интеракције. Велика нуклеофилност/базност амино група, на рН вредности већој

од  $pH_{PZC}$ , служи као координаcina места за везивање метала [157]. Смањење капацитета адсорпције на већим pH вредностима (Слика 17), се јавља због хидролизе металних катјона и стварања јонских врста са нижим афинитетом у односу на амино групе, тј.  $M(OH)^+$  на  $pH > 7$ . Како би се остварио максимум адсорпције  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  јона, изабране су pH вредности 8, 6 и 7, датим редоследом. На оптималној pH вредности, добијено је 82-87 %, 92-97 % и 66-71 % уклањања јона  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , датим редоследом.

Расподела врста  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  јона су дате на Слици 17, док је дијаграм расподела врста оксианјона, тј. As(V) и Cr(VI) дат на Слици 18.

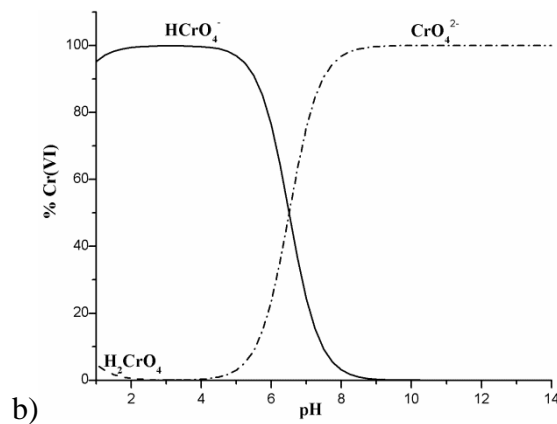
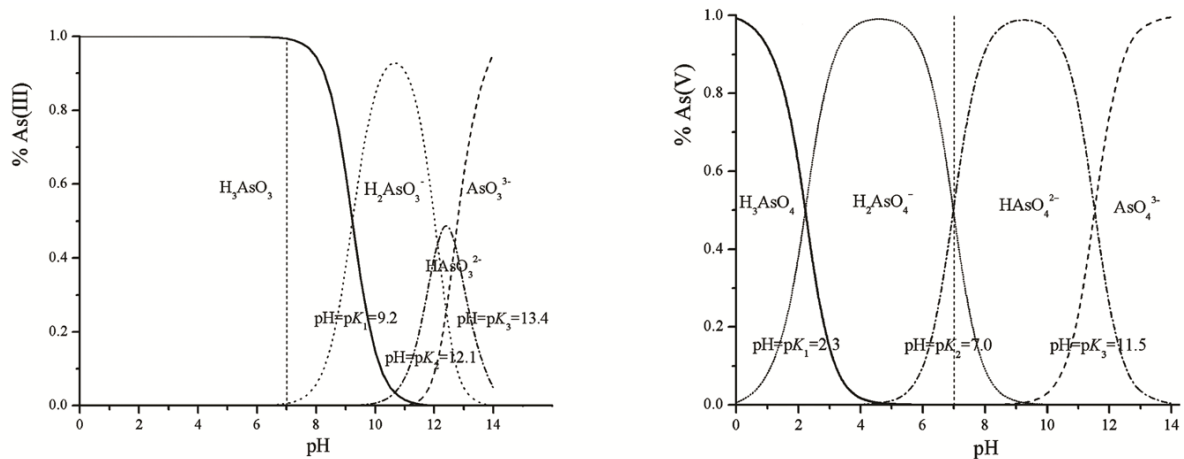


Слика 17. pH зависне врсте: а)  $Ni^{2+}$ , б)  $Cd^{2+}$  и ц)  $Pb^{2+}$  јона.

На пример, олово се јавља у различитим врстама у воденом раствору као што је  $Pb^{2+}$ ,  $Pb(OH)^+$ ,  $Pb(OH)_2$  и  $Pb(OH)_3^-$  на различитим pH вредностима. Равнотежне концентрације јонских врста  $Pb^{2+}$ , на различитим pH вредностима могу бити израчунате из одређених константи ( $\log K$ ) за реакције хидролизе [195] на 25 °C и константи таложења  $Pb(OH)_2(s)$  ( $1.2 \times 10^{-15}$ ). Исталожени  $Pb(OH)_2$  на

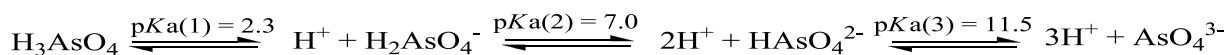
pH > 8 је одређен теоријски и експериментално, и одузет је од укупне доступне количине  $Pb^{2+}$  јона, и тако су добијене поуздане вредности адсорбованог  $Pb^{2+}$  (Слика 17). Слична методологија је коришћена и за  $Cd^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  јоне.

a)



Слика 18. pH зависне врсте: а) арсената и б) хромата.

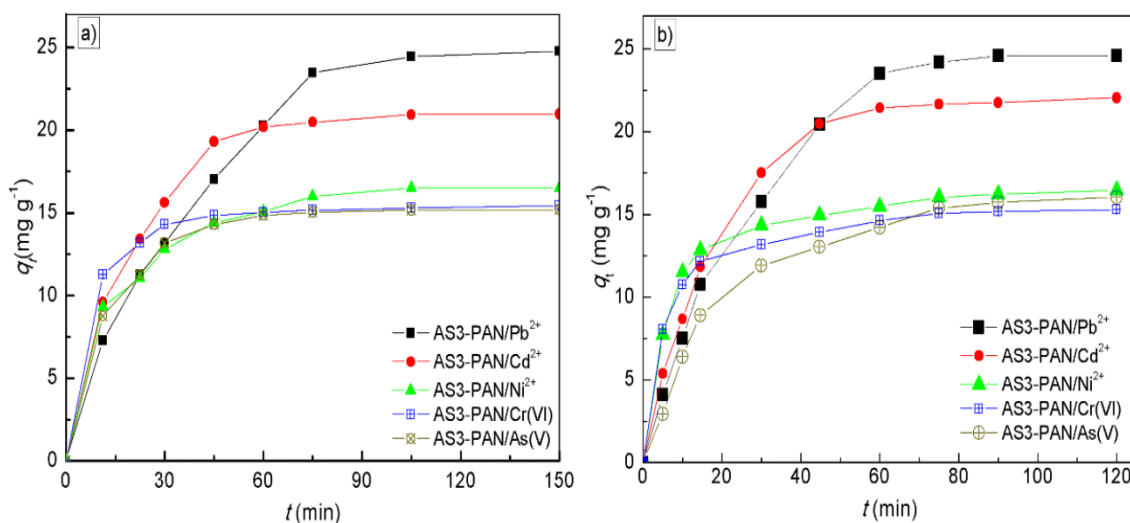
Са друге стране, на  $pH < pH_{PZC}$  позитивно наелектрисана AS3-PAN површина привлачи негативно наелектрисане оксианјоне (Слика 18). На овај начин, применљивост AS3-PAN одређује почетна pH вредност раствора: подешавање pH вредности улазне воде утиче на ефикасност адсорпције AS3-PAN у односу на оксианјоне и катјоне. Степен уклањања As(V) и Cr(VI) у односу на почетну pH вредност у присуству проучаваног адсорбента је приказан на Слици 18б. Може се запазити да је адсорпција As(V) на AS3-PAN скоро независна од pH вредности у области 5-7 са уклањањем >65%, са каснијим постепеним смањењем на  $pH > 7$ . pH зависна узастопна јонизација трипротонске арсенске киселине ( $H_3AsO_4$ ) може се приказати следећим равнотежама:



Присуство молекулских форми на  $\text{pH} < 2$  и равнотежа арсенатних јонских форми на већим  $\text{pH}$  вредностима[1] играју кључну улогу у адсорпционим процесима. Слабе арсенове киселине ефективно реагују са AS3-PAN на  $\text{pH}$  у близини вредности  $\text{p}K_{\text{a}}$ [196]. Слична правила важе и за хромну киселину. У овим условима негативно наелектрисане As(V) врсте, тј.  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (Слика 18), и Cr(VI) врсте, тј.  $\text{HCrO}_4^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Слика 18), таложе се услед електростатичког привлачења позитивно наелектрисане површине адсорбента на  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ . Насупрот томе, на  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , главне покретачке силе су електростатичке одбојне силе које доводе до ниске ефикасности адсорпције. Према томе, почетна  $\text{pH}$  вредност 6 изабрана је на основу три фактора: капацитета адсорпције, стабилности адсорбента и усклађивања са  $\text{pH}$  природне воде која се користи као улазна вода у адсорпционом експерименту (избегавање прилагођавања  $\text{pH}$  у улазној води). Висока хидролитичка стабилност површинске функционалности, тј дугорочно искоришћење адсорбента, у  $\text{pH}$  области од 6,5 до 8 веома је важна категорија са техно-економског аспекта.

#### 4.6 Временски зависна адсорпциона студија

Утицај времена контакта анализиран је са аспекта потпунијег описа и моделовања временски зависних адсорпционих података. Кинетика уклањања полутаната из воде приказана је на Слици 19. Може се запазити да ултразвучни третман (*Bandelin electronic, Berlin, Germany, power 120 W, frequency 35 kHz*) доприноси брзом достизању адсорпционе равнотеже, скоро 6-7 пута брже (120 минута) него класично мешање у лабораторијском мешачу (брзина мешања 120 о/мин током 150 минута).



**Слика 19.** Резултати адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  и  $\text{As(V)}$  јона на AS3-PAN у односу на адсорпционе методе: а) магнетно мешање и б) ултразвучни третман [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]}$  = 4.82  $\text{mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$ ;  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]}$  = 5.12  $\text{mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ;  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]}$  = 5.002  $\text{mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[\text{Cr(VI)}]}$  = 5.02  $\text{mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{i[\text{As(V)}]}$  = 5.1  $\text{mg l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $m/V = 200 \text{ mg l}^{-1}$  и  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

Примена ултразвука повећава брзину адсорпције као последица смањења отпора приликом преноса масе. Ултразвучни таласи и споредни ефекти кавитације мехурића у близини адсорбента узрокују микросметње које слабе гранични слој побољшавајући притом пренос масе. Ултразвук може модификовати механизам адсорпције, али повећање брзине адсорпције убрзава успостављање равнотеже система[197]. Може се приметити и то да након 90 и 105 min адсорпције под ултразвуком и класичним мешањем, ефикасност остаје скоро константна (уклањање је  $>98\%$ , Слика 19). Услед ниског искоришћења ултразвучног третмана, он није коришћен у наредним експериментима а време адсорпције је фиксирано на 120 минута.

#### 4.7 Кинетика адсорпције

Моделовање кинетичких података омогућава добијање кинетичких параметара као што су: константе брзине, активациони параметри, коефицијенти дифузије и одређивање корака који ограничава брзину реакције, што се све

заједно користи за описивање процеса адсорпције. Сложени процес адсорпције, због доприноса преноса масе и хемијске реакције у укупном механизму, обично се описивао коришћењем различитих кинетичких модела или адсорпционих дифузијских модела:

Псеудо-први ред, тј. Лагергренова једначина брзине, базира се на капацитету чврсте фазе. Његова линеарна форма се може приказати једначином (22)[198]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (22)$$

где је

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) - константа брзине псеудо-првог реда,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) - је капацитет адсорпције за време  $t$  ( $\text{min}$ ), и  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) - је вредност адсорпционог капацитета у равнотежном стању.

Линерани облик једначине псеудо-другог реда [199] се може изразити једначином (23):

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

где је

$k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) - константа брзине другог реда,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) и  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) - су адсорпциони капацитети у времену  $t$  и у равнотежном стању, датим редоследом.

Почетна брзина адсорпције  $h_2$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) на  $t \rightarrow 0$  је израчуната као:

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (24)$$

Да би се разјаснио могући процес хемисорпције за системе са хетерогеном адсорпционом површином, користи се следећи поједностављени облик Еловичеве једначине [200]:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (25)$$

где је

$q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) - адсорпциони капацитет за време  $t$ ,  $a$  - је почетна брзина адсорпције бакра ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $b$  - се односи на удео површинске покривености и активационе енергије хемисорпције ( $\text{g mg}^{-1}$ ). Фактор равнотеже  $R_E$  добијен из бездимензионе Еловичеве једначине [201] дефинише се као:

$$R_E = \frac{1}{q_{ref}^b} \quad (26)$$

где је

$q_{ref}$  - концентрација чврсте фазе за време  $t_{ref}$  које је најдуже време у процесу адсорпције. Према класификацији карактеристичних криви на основу  $R_E$  добијених на основу Еловичеве једначине [201], постоје четири типа карактеристичних крива у зависности од  $R_E$  вредности: ако је  $R_E > 0,3$ , онда се криве споро уздижу; ако је  $R_E$  између 0,1 и 0,3, криве се благо уздижу (блага адсорпција); вредности  $R_E$  између 0,02 и 0,1 указују на брзу адсорпцију и када је  $R_E < 0,02$ , криве тренутно достижу равнотежу.

Природа вишестепене адсорпције може се контролисати дифузијом у маси, дифузијом граничног слоја, дифузијом унутар честица и површинском адсорпцијом. Први стрми линеарни део демонстрира пренос масе из раствора на расположива адсорпциона места на спољној површини адсорбента. Други и трећи део процеса адсорпције значајно зависе од порозности адсорбента, тј. структуре пора, геометрије и густине мреже. Због градијента концентрације, јони дифундују кроз масу раствора и разгранати систем макро-, мезо- и микропора, простирући се у унутрашњост адсорбента до свих доступних површински активних места. Отпор унутар честица успорава пренос адсорбата, тј. нето пренос у смеру променљивог временског зависног градијента концентрације. У завршној фази процеса, адсорпција се одвија малим брзинама све док се не постигне засићење свих расположивих места на површини.

У случају где је унутрашња дифузија ограничавајући корак брзине, кинетички подаци се могу добро корелисати коришћењем Вебер-Морисове једначине [152]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (27)$$

где је

$k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ) - константа брзине дифузије унутар честице, и  $C$ - је константа која се односи на дебљину или гранични слој. Ако је дифузија унутар честица једини корак који ограничава брзину, онда би дијаграм  $q_t$  у зависности од  $t^{1/2}$  показао линеарну зависност и прошао кроз почетак. Вредности брзине дифузије унутар честице  $k_i$  и  $C$  могу се добити из нагиба криве зависности  $q_t$  од  $t^{1/2}$ . Друге



врсте кинетичких модела предлаже Данволд-Вагнер модел (ДВ) који је дат једначинама (28) и (29):

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 Kt] \quad (28)$$

где је

$K$  ( $\text{min}^{-1}$ ) - константа брзине адсорпције. Поједностављена једначина (29) је:

$$\log \left( 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = - \frac{K}{2.303} t \quad (29)$$

Дијаграм зависности  $\log(1-(q/q_e)^2) \sim t$  треба да да линеарни график зависности одакле се константа брзине реакције израчунава из нагиба корелационе криве. ДВ се са разлогом користи за описивање различитих врста адсорпционих система и за процену кинетике адсорпције.

Типичан модел дифузије унутар честице је модел хомогене дифузије чврсте фазе (*HSDM*), који описује пренос масе у аморфну и хомогену сферу[157] и може се представити следећим диференцијалним једначинама:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (30)$$

где је

$D_s$  - коефицијент дифузије унутар честице,  $r$ - радијалан положај, и  $q$ - је временски зависан капацитет адсорпције. Тачно решење једначине (30) за дефинисане услове адсорпције (занемаривајући отпор спољашњег филма) дао је Кранк[202] као што следи:

$$\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left[ \frac{-D_s t \pi^2 n^2}{R^2} \right] \quad (31)$$

Слично, вредности  $D_s$  дугорочне податке могу се израчунати из приказа криве зависности  $\ln(1 q/q) \infty$  од времена  $t$ .

Штавише, претпоставка константне површинске концентрације за *HSDM* се врло вероватно нарушава за дуга времена. Дакле, дискусија једначина важи за нешто краћа времена.

Добијени резултати, који су углавном засновани на кинетичким адсорпционим моделима су: псеудо-првог реда, псеудо-другог реда (PSO) и другог реда [203], адсорпционом капацитету ( $q_e$ ), константи брзине ( $k$ ) и коефицијента линеарне регресије ( $R^2$ ), приказани су у Табели 10.

Најбоље поклапање је добијено коришћењем PSO једначине што значи да су и концентрације адсорбата и адсорбенса (AS3-PAN) укључене у кораку ограничавања брзине целокупног адсорпционог процеса [140,185]. Константа  $k$  (Табела 10) указује на веће брзине за  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и на оне најниже за постизање равнотеже за  $As(V)$ . Ефекат јонског радијуса металних јона не утиче на тренд кинетичких резултата али се не може занемарити наелектрисање јона и број молекула воде, њихова расподела/координација у растворној љуски која утиче на пречник хидратационог слоја, који даље игра битну улогу у мобилности јона. Узимајући овај аспект у обзир, и мањи пречник хидратационе љуске и нестабилно везивање доприносе повећању ефикасности уклањања.

**Табела 10.** Кинетички параметри AS3-PAN [ $C_{i[Cd^{2+}]}=4.82 \text{ mg l}^{-1}$ , pH = 8;  $C_{i[Pb^{2+}]}=5.12 \text{ mg l}^{-1}$ , pH = 6;  $C_{i[Ni^{2+}]}=5.02 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $C_{i[Cr(VI)]}=5.02 \text{ mg l}^{-1}$ , pH = 7,  $C_{i[As(V)]}=5.1 \text{ mg l}^{-1}$ , pH = 6,  $m/V=200 \text{ mg l}^{-1}$  и  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

Адсорбат	Кинетички параметри	Псеудо-први ред	Псеудо-други ред	Други ред
$Cd^{2+}$	$q_e$	6,258	21,586	20,224
	$k (k_1, k_2)$	0,0131	0,0223	0,0126
	$R^2$	0,748	<b>0,998</b>	0,784
$Pb^{2+}$	$q_e$	4,859	25,287	24,332
	$k (k_1, k_2)$	0,0372	0,0219	0,0653
	$R^2$	0,929	<b>0,999</b>	0,956
$Ni^{2+}$	$q_e$	12,096	16,957	15,835
	$k (k_1, k_2)$	0,0053	0,0160	0,0024
	$R^2$	0,902	<b>0,999</b>	0,935
$Cr(VI)$	$q_e$	13,744	16,251	15,242
	$k (k_1, k_2)$	0,0081	0,0167	0,0029
	$R^2$	0,666	<b>0,998</b>	0,702
$As(V)$	$q_e$	6,552	18,045	17,122
	$k (k_1, k_2)$	0,0124	0,0062	0,0034
	$R^2$	0,746	<b>0,997</b>	0,956

Штавише, са ограничењем PSO моделовања у описивању доприноса одговарајућег корака у свеукупном транспорту адсорбата (кроз раствор, површински филм/унутарчестична дифузија и равнотежа адсорпције/десорпције на површини адсорбента) коришћен је модел кинетике дифузије. Кинетички подаци, корелисани са моделима: Елович, унутар честица Вебер–Морис (В-М), Дунвалд-Вагнер (Д-В), хомогене чврсте дифузије (HSDM) коришћене су у процени корака који ограничава брзину целокупног процеса [157]. Добијени резултати су дати у Табели 11.

Према резултатима В-М дијаграма из Табеле 11, запажене су две линеарне зависности са значајним пресецима, већим за катјоне и ниже за анјоне. Високе вредности за В-М константе  $C$  указују да унутарчестична дифузија није једини корак за ограничавање брзине, већ постоји комплексан утицај других фактора који одређују ефикасност целокупног преноса полутаната. У почетном степену процеса, дифузија из масе ка спољашњој површини се одвија при великим брзинама, док се у другом и трећем линеарном делу јавља дифузија унутар мезо и микро пора, и процес адсорпције и десорпције. В-М дијаграми кинетичких података при различитим  $C_1$  показују слична понашања што значи да већи флуks јона не утичне на мултилинеарност, тј. на промену адсорпционог механизма и корака који ограничава брзину реакције (резултати нису приказани).

**Табела 11.** Корелисани кинетички подаци адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$  и  $\text{As(V)}$  на **AS3-PAN** [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]}$  = 4.82 mg L<sup>-1</sup>, pH = 8;  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]}$  = 5.12 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6;  $C_{i[\text{Ni}^{2+}]}$  = 5.002 mg L<sup>-1</sup>,  $C_{i[\text{Cr(VI)]}$  = 5.02 mg L<sup>-1</sup>, pH = 7,  $C_{i[\text{As(V)]}$  = 5.1 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,  $m/V$  = 200 mg L<sup>-1</sup> и  $T$  = 25 °C].

Кинетички модел	Параметри модела	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cr(VI)}$	$\text{As(V)}$
<b>Елович</b>	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	13,054	5,394	21,729	20,613	5,564
	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,517	0,161	0,393	0,382	0,291
	$R^2$	0,942	0,952	0,981	0,894	0,997
<b>В-М (Корак 1)</b>	$k_{p1}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	1,365	1,325	1,418	2,512	1,713
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	12,939	16,736	8,400	3,245	3,872
	$R^2$	0,997	0,913	0,985	0,994	0,971
<b>В-М (Корак 2)</b>	$k_{p2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	0,0352	0,113	0,544	0,141	0,605
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	20,668	23,704	11,492	14,078	11,005
	$R^2$	0,979	0,978	0,955	0,999	0,999
<b>D-B</b>	$K$	0,0271	0,027	0,026	0,030	0,0213
	$R^2$	0,813	0,896	0,981	0,810	0,991
<b>HSDM</b>	$D_s \cdot 10^{11}$	2,89	2,93	2,84	3,36	2,56
	$R^2$	0,810	0,890	0,981	0,792	0,979

Еловичева једначина указује на добру корелацију при моделовању где су доминантне хемисорпција на хетерогеним адсорбентима[204]. Чак и са ниским статистичким показатељима валидности корелације коришћењем модела Елович (Табела 11), добијени резултати указују на то да хемисорпција може да потиче због постојања комплексирања амино група и катјона. Насупрот овоме, слични резултати коефицијента дифузије катјона, добијени *HSDM* моделом, указују на сличну мобилност, док је висока дифузивност ( $D_s$ ) за  $\text{Cr(VI)}$  у доброј сагласности са нешто већом вредношћу константе брзине у поређењу са  $\text{As(V)}$  (Табела 10). Са друге стране, високе вредности константе брзине за катјоне, чак и са ниским вредностима  $D_s$ , указују на висок интензитет интеракција/афинитета амино групе, у поређењу са доминантним електростатичким интеракцијама са оксианјонима (Слика 12).

#### 4.7.1 Параметри енергије активације

Да би се испитали кинетички активациони параметри, одређивање PSO константе брзине је изведена на 25, 35 и 45 °C. Вредности  $q_e$ , константа брзине адсорпције  $k$ , нормализована стандардна девијација ( $\Delta q$ ) и коефицијент линеарне регресије  $R^2$  приказани су у Табели 12.

**Табела 12.** Параметри PSO модела адсорпције полутаната са AS3-PAN на 25, 35 и 45 °C [ $C_{i[Cd^{2+}]}$ ]=4.82 mg L<sup>-1</sup>, pH = 8;  $C_{i[Pb^{2+}]}$ = 5.12 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6;  $C_{i[Ni^{2+}]}$ = 5.02 mg L<sup>-1</sup>, pH = 7,  $C_{i[Cr(VI)]}$ = 5.02 mg L<sup>-1</sup>, pH = 7,  $C_{i[As(V)]}$ = 5.1 mg L<sup>-1</sup>, pH = 6,  $m/V$  = 200 mg L<sup>-1</sup>].

	$T$	$k_2(\text{g}(\text{mg min})^{-1})$	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	$\Delta q(\%)$	$R^2$
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	25 °C	0,02228	21,586	2,65	0,999
	35 °C	0,02349	21,680	2,85	0,999
	45 °C	0,02476	21,771	2,70	0,998
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	25 °C	0,02191	25,287	3,37	0,998
	35 °C	0,02362	25,299	3,27	0,999
	45 °C	0,02480	25,307	3,29	0,999
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	25 °C	0,01604	16,657	3,35	0,998
	35 °C	0,01745	17,490	3,67	0,998
	45 °C	0,01886	17,993	3,92	0,995
<b>Cr(VI)</b>	25 °C	0,016764	16,252	3,15	0,994
	35 °C	0,018277	16,905	3,28	0,991
	45 °C	0,019791	17,659	3,10	0,999
<b>As(V)</b>	25 °C	0,00617	18,044	3,70	0,999
	35 °C	0,00668	18,428	3,54	0,999
	45 °C	0,00719	18,619	3,85	0,989

Добијени кинетички подаци на три различите температуре (Табела 12), коришћени су за израчунавање активационих параметара из линеаризованог облика Аренијусове једначине, једначина (32):

$$\ln k_2 = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \quad (32)$$

где је

$k_2$  - константа брзине реакције,  $E_a$ - активациона енергија,  $R$ - универзална гасна константа (8,314),  $T$  - температура у Келвинима,  $A$ - Аренијусов фактор (фактор фреквенције).

Израчунате вредности  $E_a$  су: 4,16 kJ mol<sup>-1</sup>, 4,89 kJ mol<sup>-1</sup>, 6,38 kJ mol<sup>-1</sup>, 5,53 kJ mol<sup>-1</sup>, 6,03 kJ mol<sup>-1</sup> за Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr(VI) и As(V) јона, датим редоследом. Мала разлика између добијених енергија активације указује на сличан енергетски захтев за превазилажење енергетске баријере најспоријег корака адсорпције. Величине енергије за активирање могу помоћи у разумевању механизма адсорпције. Ниске вредности  $E_a$  су у блиској вези са ниском порозности AS3-PAN (Табела 9), или обрнуто, дифузиони процеси не контролишу доминантно укупну адсорпцију. Промена ефекта контроле брзине и дифузионих процеса, и површинских адсорпционих процеса такође је мала, што потврђује и промена брзине мешања. Према подацима из литературе који се односе на везу између енергије активације и типа адсорпције, анализирани систем указује на доминацију физисорпције уз учешће дифузионих процеса[205].

#### 4.7.2 Конкурентна кинетичка студија

Процена брзине селективне адсорпције полутаната добијена је из конкурентне кинетичке студије. Добијени резултати нуде драгоцене информације за дизајн адсорбента са могућношћу селективног уклањања загађивача из природне/загађене воде. Резултати конкурентне адсорпције Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> у присуству једног ометајућег јона: Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> и мултикомпонентног система (Ca<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>), добијени корелисањем са PSO дати су у Табели 13.

**Табела 13.** Резултати конкурентног уклањања  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  у присуству ометајућег јона.

Адсорбент	Параметри	Неконкурентни услови	Конкурентни услови			
			$\text{Ca}^{2+,*}$	$\text{Al}^{3+,*}$	$\text{Fe}^{3+,*}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+**}$
$\text{Cd}^{2+}$	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	21,586	19,265	11,256	13,879	9,875
	$k_2$	0,0222	0,0182	0,0111	0,0120	0,0097
	$R^2$	0,999	0,996	0,996	0,997	0,995
$\text{Pb}^{2+}$	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	25,287	23,459	14,854	15,966	9,568
	$k_2$	0,0219	0,0218	0,0143	0,0146	0,0071
	$R^2$	0,999	0,989	0,982	0,975	0,984

\*један конкурент; \*\* систем три анјонска конкурента [ $C_{i[\text{Cd}^{2+}]}$  = 4.82  $\text{mg L}^{-1}$ , pH = 8;  $C_{i[\text{Pb}^{2+}]}$  = 5.12  $\text{mg L}^{-1}$ , pH = 6;  $m/V$  = 200  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $T$  = 25 °C]

Конкурентска студија уклањања  $\text{Cd}^{2+}$  (Табела 13) показује да је највећи утицај присутан у систему три катјона ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ ) (смањење  $k_2$  за 66%), а са једним конкурентом је  $\text{Al}^{3+}$  (50%),  $\text{Fe}^{3+}$  (46%) и  $\text{Ca}^{2+}$  (18%). Сличан тренд 72%, 44%, 43% и 15% смањења  $k_2$ , датим редоследом, добијен је за уклањање  $\text{Pb}^{2+}$ . Поред тога, прелиминарна конкурентна кинетичка студија употребе As(V) и Cr(VI) показује нешто мање смањење константи брзине у присуству једног ометајућег јона:  $\text{SiO}_4^{4-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$ . Највеће смањење постиже се у присуству оба анјона, а пад  $k_2$  је следећи: 32% за уклањање As(V) и 27% за уклањање Cr(VI) у присуству фосфата. Добијени резултати указују на малу селективност у односу на катјоне и анјоне, што значи да би се AS3-PAN могао ефикасно користити као адсорбент опште намене за преференцијалне катјоне уз истовремено уклањање анјона из вишекомпонентног система.

#### 4.7.3 Кинетика адсорпције бигар адсорбента

У споју са резултатима претходних студија [2] јасно се указује на потенцијал практичне употребе T-Cu(A-C) адсорбента. Извршена је студија у колони са фиксним пуњењем да би се размотрила могућа примена таквих адсорбената у систему за пречишћавање воде. Као први корак, брзина адсорпције одређена је на основу константи брзине и корацима контроле брзине (тј. процеси преноса масе и хемијске реакције). Избор pH = 6 у студији адсорпције заснован је на три фактора: адсорпционом капацитету, исцрпљеној стабилности адсорбента

(растварање) и техно-економским показатељима. Скуп кинетичких модела коришћен је за прилагођавање експерименталним подацима: псеудо-први ред (Лагергрен), псеудо-други ред (PSO), тј. Хо-МекКаи-ов(*Ho-McKai*) модел(једначине 33 и 34), Рогински-Зелдович-Елович-ова једначина и једначина брзине другог реда, као и модели адсорпције дифузијом, хомогени дифузијски модел чврсте фазе, параболични или Вебер-Морис-ов модел, Дунвалд-Вагнер и двоструки експоненцијални модел[165,206–208].

Једначина псеудо другог реда [170] коришћена је за описивање многих адсорпционих процеса и математички је изражена једначином (33). Интеграцијом на граничним условима при  $C_t=0$  за  $t=0$ , и  $C_t$  за одговарајуће временске интервале  $t$ , добијена је једначина (34):

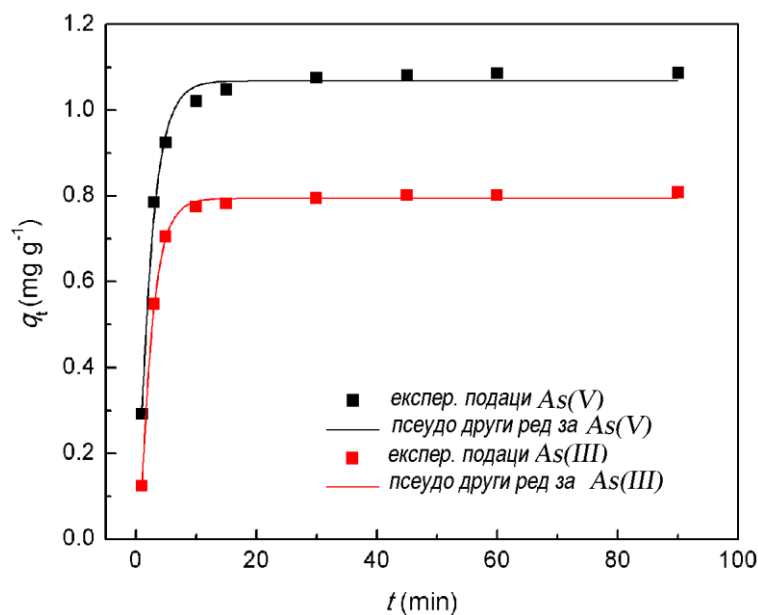
$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (33)$$

или линеаризован облик

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (34)$$

Временско зависно уклањање арсена помоћу адсорбенса Т–Cu (А) (Слика 20) показало је да стопа уклањања износи 99% за As(V) и 73% за As(III) током 30 минута. Кинетички подаци, анализирани према линеарним и нелинеарним методама најмањих квадрата [209], корелисани су у задовољавајућој сигурности са PSO једначином судећи према коефицијентима регресије. Резултати нелинеарног корелисања су дати у Табели 14.





**Слика 20.** Адсорпциона кинетика арсената на Т–Cu(A) адсорбент на рН 6,0 и за As(V) и As(III);  $C_i = 0.10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $T = 298 \text{ K}$

Брзине константе одређена на 293, 303 и 313 К коришћене су за корелацију логаритамских вредности константи брзина (Табела 14) у зависности од реципрочне температуре. Линеаризован облик Аренијусове једначине ( $\ln k = - (E_a/R)1/T + \ln A$ ) коришћен је за израчунавање енергије активације,  $E_a$ [210]. У овој једначини, параметар  $k$  је константа брзине,  $A$  је предекспоненцијални фактор или фактор фреквенције,  $R$  је гасна константа ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) и  $T$  је апсолутна температура у К (293, 303 и 313 К). Енергија активације је даље коришћена за прорачун ентропије активације,  $\Delta S^\ddagger$  (једначина 35):

$$\Delta S^\ddagger_{25} = (\ln[k_2h/KT] + E_a/RT) R \quad (35)$$

Енталпија активације,  $\Delta H^\ddagger$  (једначина 36):

$$\Delta H^\ddagger_{25} = E_a - RT \quad (36)$$

и Гибсова енергија активације,  $\Delta G^\ddagger$  (једначина 37):

$$\Delta G^\ddagger_{25} = \Delta H^\ddagger_{25} - \Delta S^\ddagger_{25}T \quad (37)$$

где је

$h$  - Планкова константа,  $K$  - Болцманова константа, и  $R$ - гасна константа ( $8.314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Добијени резултати су дати у Табели 14.

**Табела 14.** Кинетички подаци добијени коришћењем PSO једначине и израчунатих параметара активације за As(III) и As(V) адсорпције на T-Cu(A-C) ( $\text{pH} = 6$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $C_i = 0.10 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $\omega = 100 \text{ rpm}$ )

T-Cu	Temp. (K)	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$E_a^*$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H_{25}^\#$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta G_{25}^\#$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$T\Delta S_{25}^\#$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
A	293	0,509±0,021	16,42	13,92	-19,80	33,72
	303	0,522±0,022				
	313	0,532±0,022				
As(III) B	293	0,363±0,018	17,12	14,62	-25,25	39,88
	303	0,444±0,022				
	313	0,496±0,028				
C	293	0,304±0,014	17,34	14,82	-26,67	41,49
	303	0,382±0,017				
	313	0,479±0,022				
A	293	0,702±0,035	17,11	14,62	-26,88	41,51
	303	0,744±0,037				
	313	0,789±0,039				
As(V) B	293	0,682±0,029	18,23	15,72	-37,28	53,01
	303	0,699±0,030				
	313	0,712±0,031				
C	293	0,509±0,017	19,15	16,62	-45,94	62,56
	303	0,514±0,016				
	313	0,539±0,015				

Резултати низа кинетичких експеримената, Табела 14, показали су два општа тренда: веће вредности  $k_2$  за уклањање As(V) и слични трендови температурне зависности  $k_2$  у односу на  $T$  за As(V) и As(III). Енергија активације ( $E_a$ ) је квантна енергија неопходна за процес адсорпције за превазилажење енергетске баријере која је одређена најспоријим кораком адсорпције. Сличне вредности  $E_a$  такође указују на потрошњу енергије која је повезана са кораком адсорпције који ограничава брзину. Разлике у  $k$  се углавном јављају због геометрије и порозности адсорбента (тј. брзине адсорпције која је контролисана процесима дифузије). Процеси физисорпције, за  $E_a < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , указују на доминацију адсорпционих процеса у порозним медијумима контролисаних

дифузијом [211]. Добијене вредности за  $E_a$ , у области 8–22 kJ mol<sup>-1</sup>, указују на дифузију унутар честице као корак који контролише брзину адсорпције [195,212].

Утицај величине/пречника честица, што представља ефекат напона смицања на граничној површини честица зависних од величине у систему са мешањем, указује на ограничен утицај  $E_a$  и  $\Delta H^\ddagger$ , као и на нешто већи утицај на  $\Delta G^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ . Стварање више хемијских и физичких веза у структурно уређеним врстама арсена на адсорбентним површинама доприноси промени вредности  $\Delta G_{25}^\ddagger$  и  $\Delta S_{25}^\ddagger$ . Веће вредности  $\Delta G_{25}^\ddagger$  у односу на пораст температуре за све адсорбенте такође могу указивати на већу изводљивост и спонтаност процеса. Већа изводљивост уклањања As(V) и As(III) показује смањену стопу ограничења дифузије и висок допринос хемисорпције.

Уопштено, брза адсорпција арсена постигнута је коришћењем Т-Cu(A-C) адсорбента (Табела 14). Брзо постизање равнотеже је катализовано високим површинским афинитетом адсорбента према врстама арсена и специфичном расподелом пора. Поређењем текстурних својстава носећег материјала Т-Cu(A) (површина/запремина пора/просечни пречник пора од 15,54/0,074/84,47 у односу на Т-Cu (A) од 68,47/0,336/191,89)[2] указују на значајне разлике у порозности основни материјал (бигар) и бабра. Изузетна структурна својства адсорбента са правилном расподелом порозности депонованог материјала (језгрена структура са танким слојем бабра који садржи корисну порозност на спољној површини) која смањује путању кретања анализата и, самим тим, мање ограничава дифузију. Према томе, прелиминарна студија о утицају брзине мешања,  $\omega = 250$  и  $400$  о/мин на кинетику адсорпције, тј. промена  $k_2$  показала је занемарљиво повећање константе брзине у односу на дифузију филма, нпр. повећање од 15,4% за систем As(V)/Т-Cu(A) при 400 о/мин. Ови резултати показују да је отпор спољне дифузије услед дебљине слоја граничног слоја показао малу промену у односу на брзину мешања.

#### 4.8 Адсорпциона студија

Стање интеракције/везивања на површини растворених/сорбентних равнотежа описано је постављањем експерименталних података са различитим изотермама адсорпције [165, 213]. Равнотежни адсорпциони подаци се најбоље

корелишу коришћењем Лангмирових (једначина (38)) или Фројндлихових (једначина (39)) модела изотерме.

Лангмирове и Фројндлихове изотерме су најчешће коришћени модели за подешавање адсорпционих података. Лангмирова изотерма подразумева формирање монослоја на хомогеној адсорпционој површини и адсорпција сваког молекула има једнаку енергију активације адсорпције. Фројндлихова изотерма подразумева хетерогену површину са неравномерном расподелом топлоте адсорпције с могућношћу постојања вишеслојне адсорпције [140].

$$q = \frac{bq_{\max}C}{1 + bC} \text{ или линеарни облик } \frac{C}{q} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (38)$$

$$q = k_f C^n \text{ или линеарни облик } \log q = \log k_f + n \log C \quad (39)$$

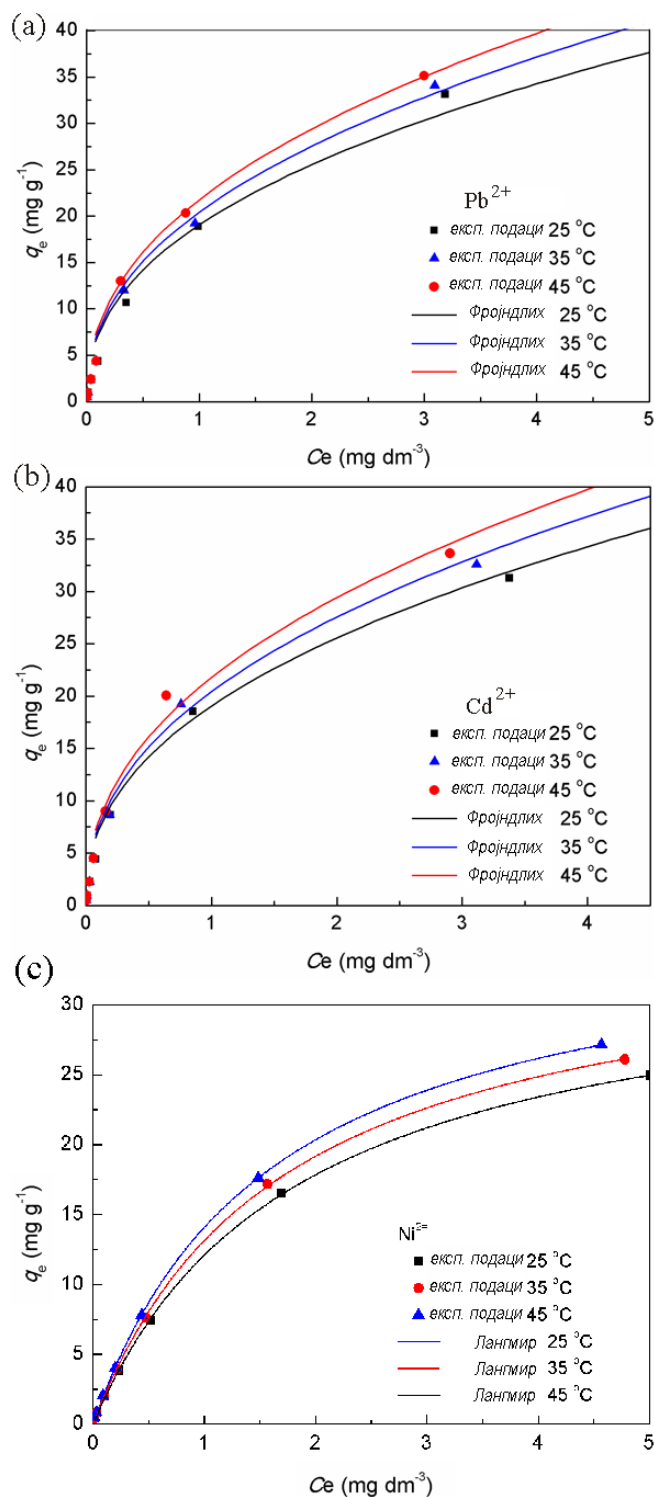
где је

$C$ - равнотежна концентрација металног јона која је преостала у раствору ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $q$ - је адсорбована количина металног јона ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $q_{\max}$  и  $b$  - су Лангмирове константе које се односе на адсорпциони капацитет и енергију. Максималан адсорпциони капацитет,  $q_{\max}$ , означава количину адсорбата, тако да се комплетна адсорпциона површина прекрива са монослојем адсорбата ( $\text{mol g}^{-1}$ ), и  $b$  ( $\text{L mol}^{-1}$ ) - је константа адсорпционе топлоте.

У Фројндлиховом моделу (једначина С17),  $k_f$  ( $\text{mol}^{1-n}\text{L}^n/\text{g}$ ) је апроксимативан индикатор адсорпционог капацитета, и  $1/n$  је Фројндлихов параметар адсорпционог интензитета, тј. дефинише јачину адсорпције. За  $n=1$  подела између две фазе је независна од концентрација, док  $1/n < 1$  указује на нормалну адсорпцију а  $1/n > 1$  на кооперативну адсорпцију.

Лангмирови и Фројндлихови параметри (Слике 21а и 21б), добијени корелацијом равнотежних адсорпционих података коришћењем модела изотерми, приказани су у Табели 16. Веће вредности за  $R^2$  Фројндлиховог модела указују на тачан опис адсорпционог процеса проучаваних полутаната на AS3-PAN. За узорак AS3-PAN, вредности  $q_{\max}$  и  $b$  се повећавају са повећањем температуре, што значи да је капацитет адсорпције  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  већи на већим температурама, док је

стандардна грешка за ове параметре скоро идентична. Адсорпционе изотерме  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  јона на AS3-PAN, на 25, 35 и 45 °C, приказани су на Слици 21.



**Слика 21.** Корелација адсорпционих података са моделима изотерми система полутант/AS3-PAN на 25, 35 и 45 °C,  $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $(C_{i[\text{Pb}^{2+}]})$ : 0,102; 0,205; 0,512; 0,963; 2,56; 5,12 и 10,24  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6 \pm 0,2$ ) (a);  $C_{i[\text{Cd}^{2+}]}$ : 0,096; 0,192; 0,481; 0,963;

1,923; 4,82 и 9,63 mg L<sup>-1</sup>, pH = 8±0,2 (б); C<sub>i[Ni<sup>2+</sup>]</sub>: 0,101; 0,201; 0,505; 1,01; 2,52;  
5,04 и 10,08 mg L<sup>-1</sup>, pH = 7±0,2)

**Табела 15.** Дубинин-Радушкевичевич параметри изотерме за уклањање полутаната коришћењем AS3-PAN.

Дубинин-Радушкевичева изотерма					
	<i>T</i> (°C)	<i>q<sub>m</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>K<sub>ad</sub></i> (mol <sup>2</sup> KJ <sup>-2</sup> )	<i>E<sub>a</sub></i> (KJmol <sup>-1</sup> )	<i>R</i> <sup>2</sup>
Cd <sup>2+</sup>	25	14,14	8,98	7,462	0,838
	35	14,40	8,96	7,469	0,839
	45	14,67	8,94	7,477	0,840
Pb <sup>2+</sup>	25	23,69	9,08	7,422	0,898
	35	24,12	9,06	7,429	0,898
	45	24,59	9,04	7,438	0,899
Ni <sup>2+</sup>	25	11,43	8,54	7,650	0,865
	35	11,86	8,51	7,666	0,863
	45	12,31	8,47	7,683	0,864
Cr(VI)	25	10,55	8,50	7,668	0,882
	35	10,79	10,79	7,678	0,880
	45	11,07	11,07	7,690	0,880
As(V)	25	12,65	8,69	7,587	0,916
	35	13,08	8,65	7,601	0,915
	45	13,52	8,62	7,616	0,914

**Табела 16.** Лангмирови и Фројндлихови параметри изотерми за уклањање полутаната са AS3-PAN.

	Лангмирова изорма				Фројндлихова изотерма			
	<i>T</i> (°C)	<i>q</i> <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>b</i> (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	<i>B</i> (L mg <sup>-1</sup> )	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>f</sub> (mol <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> /g)	<i>1/n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	25	38,98	412754	3,672	0,948	22,84	0,493	0,993
	35	40,03	426372	3,793	0,943	23,98	0,495	0,993
	45	41,07	442549	3,937	0,937	25,03	0,496	0,992
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	25	57,8	1363181	6,585	0,873	63,13	0,611	0,992
	35	58,51	1430546	6,911	0,869	66,56	0,614	0,991
	45	58,94	1517722	7,332	0,873	70,13	0,617	0,989
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	25	32,15	38886	0,663	0,983	9,95	0,724	0,990
	35	33,48	41600	0,709	0,981	10,81	0,721	0,990
	45	34,51	45007	0,767	0,980	11,66	0,715	0,991
<b>Cr(VI)</b>	25	22,56	76470	1,471	0,967	9,501	0,538	0,994
	35	23,54	77760	1,496	0,962	9,867	0,542	0,995
	45	24,55	78948	1,518	0,959	10,24	0,548	0,996
<b>As(V)</b>	25	26,50	93350	1,246	0,980	10,74	0,612	0,980
	35	28,05	94136	1,256	0,977	11,35	0,618	0,982
	45	29,61	95542	1,275	0,973	12,01	0,624	0,983

Резултати приказани у Табели 16 указују на постојање различитих утицајних фактора као што су: величина јона, афинитет и структура хидратационе љуске катјона који утичу на промену вредности капацитета. Са друге стране, моћ везивања AS3-PAN зависи од:

- (а) присутних функционалности на површини адсорбента,
- (б) афинитета/способности везивања на ове групе, и
- (в) присуства адсорбованих врста.

Први и последњи параметар су зависни од рН вредности. Дијаграм расподеле врста показује присуство  $M^{2+}$  (Слика 17), и равнотежу  $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$  и  $H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}$  јона (Слика 18), на оптималној радној рН. Адсорпција металних јона на аминоксидификован адсорбент се одиграва путем примарних и секундарних аминоксидних група [157]. Хидролиза PAN влакана узрокује различите промене

површинске функционалности, тј. хидролизу естарске/цијанидне групе и кондензацију уз формирање имино сегмената (Слика 15), што такође доприноси процесу адсорпције повећавајући њену ефикасност [214,215].

Једноставни показатељи који квантитативно описују ефикасност адсорпције су коефицијент  $b$  и фактор раздвајања  $R_L$ . Висока вредност коефицијента  $b$  указује да се AS3-PAN може користити за уклањање  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  јона из природне воде за добијање воде умерене до високе чистоће. Такође, фактор раздвајања  $R_L$ , израчунато према једначини (40), користи се за процену изводљивости адсорпције:

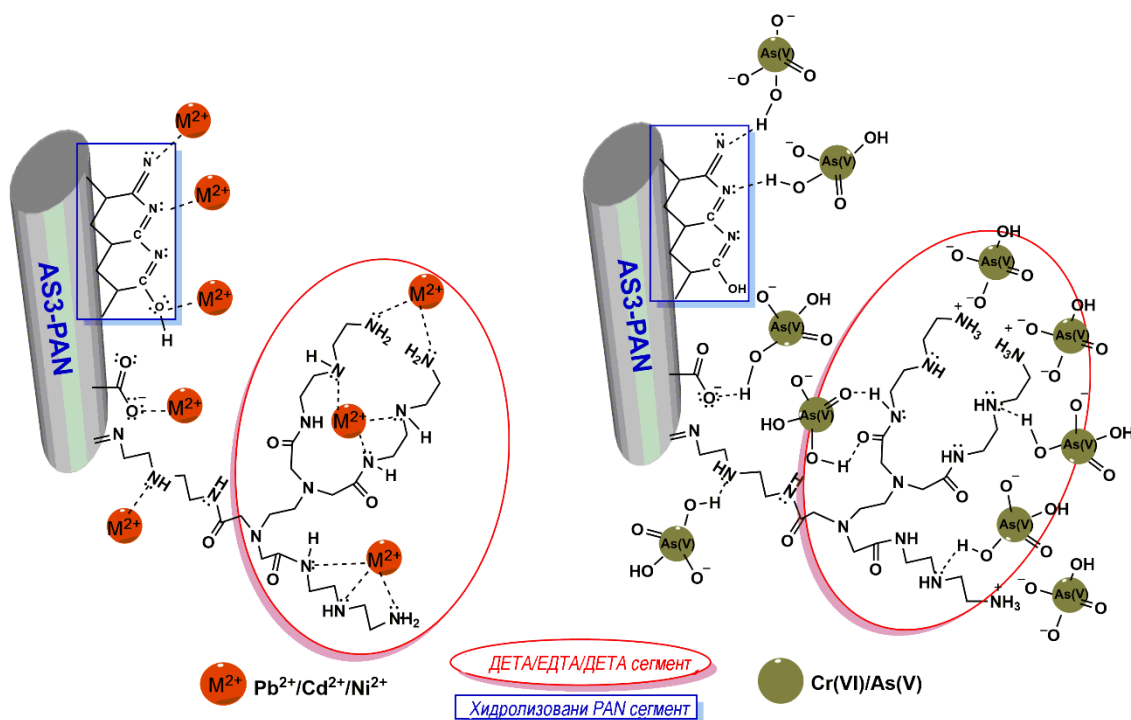
$$R_L = \frac{1}{(1+bC_i)} \quad (40)$$

где је

$C_i$  ( $mol\ dm^{-3}$ ) - почетна концентрација адсорбата, и  $b$  ( $dm^3\ mol^{-1}$ ) - је Лангмирова константа. Вредност  $R_L$  указује на тип изотерме: неповратна ( $R_L = 0$ ), повољна ( $0 < R_L < 1$ ), линеарна ( $R_L = 1$ ), неповољна ( $R_L > 1$ ).  $R_L$  за адсорпције  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr(VI)$  и  $As(V)$  са AS3-PAN је у опсегу од 0,026 до 0,739, 0,013–0,598, 0,115–0,937, 0,061–0,871 и 0,071–0,887, датим редоследом, указујући да је адсорпција проучаваних полутаната на AS3-PAN повољан процес. Ови резултати су у складу са вредностима Фројндлиховог адсорпционог параметра  $1/n$ . Добијени резултати адсорпције показују на разлике у способности везивања AS3-PAN у зависности од јонских врста проучаваних јона.

Адсорпциони и кинетички резултати указују на комплексност адсорпционих процеса и механизма везивања који се односе углавном на физичку адсорпцију, тј. углавном електростатичка привлачења и измене јона, као и хемијску сорпцију (хемисорпција), тј. хелирање/комплексација у свеукупном процесу адсорпције. Шематски приказ могућих механизма везивања су дати на Слици 22.





**Слика 22.** Шематски приказ механизма везивања катјона (општи механизам) и оксианјона (дат пример за  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$ ) са функционалностима присутним на AS3-PAN површини.

Капацитет/енергија везивања amino група је процењена на основу теоријских израчунавања потенцијалних криви за цикличне Cd-етилен диаминских (Cd/*cis*-EDA), и нецикличне (Cd/*trans*-EDA) комплексе. Енергија везе и укупна енергија су веће за цикличне комплексе, за оба стања на разматраним удаљеностима. Стабиловани ексциплекс Cd/*cis*-EDA, узрокован координацијом два N атома на делокализовани *p* електрон Cd атома, такође је био праћен одговарајућим структурним распоредом/прилагођавањем из нецикличке у цикличку структуру [216].

Комплекси кадмијум(II) EDA (*N*-донорски лиганди), анализирани су коришћењем  $^{113}\text{Cd}$  NMR спектара који показују да, осим  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , и хидратисаних *mono*, *bis* и *tris* Cd/EDA комплекса, тј.  $[\text{Cd}(\text{EDA})]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{EDA})_2]^{2+}$  и  $[\text{Cd}(\text{EDA})_3]^{2+}$ , датим редоследом, повољно се формирају на базним рН вредностима. Појачана способност координације EDA појавила се због константе јонизације  $\text{p}K_{a1}$  и  $\text{p}K_{a2}$  од 7,19, односно 9,92. Већа стабилност  $[\text{Cd}(\text{EDA})]^{2+}$  ( $\log K_1$

= 5.47) у односу на 4,55 и 2,07 за *bis* и *tris* комплексе указује да су на површини адсорбенса адсорбовани аналогни комплекси јона [217].

Адсорпциони механизам оксианјона As(V) на аминованом материјалу, припремљеним атомском радикалном полимеризацијом иницираном на површини, проучавао се на основу добијених резултата добијених путем фотоелектронске спектроскопије X зрацима (XPS). Уклањање As(V) и Cr(VI) постиже се уз помоћ електростатичких интеракција између протонисаних амино група и анјонских врста. Такође, приказан је и адсорпциони механизам Cu(II) и Pb(II), тј. интеракције са амино групом (–NH– и –NH<sub>2</sub>), формирањем хелатних структура које су потврђене резултатима XPS анализе [218]. Приказани резултати указују на то да је, главни механизам везивања металних катјона на AS3-PAN координација/комплексација од великог значаја, електростатичке интеракције имају нижи значај и да су специфичне интеракције занемарљиве. Насупрот њима, оксианјони успостављају углавном електростатичке интеракције.

Термодинамички аспект адсорпције је анализиран из Гибсове слободне енергије ( $\Delta G^0$ ), енталпије ( $\Delta H^0$ ) и ентропије ( $\Delta S^0$ ) израчунати из Вант Хофове једначине (41) и (42):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(b) \quad (41)$$

$$\ln(b) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{(RT)} \quad (42)$$

где је

$T$  - апсолутна температура у К, и  $R$ - је универзална гасна константа (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Лангмирова адсорпциона константа  $b$  израчуната је из изотермних експеримената (Табела 16).  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  су израчунати из нагиба и одсечака на дијаграму  $\ln(b)-T^{-1}$ , под претпоставком да је успостављен систем под стационарним условима. Квалитет корелисања података је потврђен високим вредностима параметра  $R$  и ниским вредностима стандардних грешака (Табела 17).

**Табела 17.** Термодинамички параметри адсорпције одабраних јона на AS3-PAN.

	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$R^2$
	298 K	308K	318K			
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	-41,30	-42,79	-44,30	2,66	149,95	0,996
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	-44,22	-45,85	-47,51	4,09	164,77	0,994
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	-35,55	-36,93	-38,35	5,57	140,24	0,996
<b>Cr(VI)</b>	-37,19	-38,51	-39,82	1,22	131,03	0,998
<b>As(V)</b>	-38,32	-39,63	-40,96	0,91	131,59	0,968

Негативне  $\Delta G^0$  вредности (Табела 17), показују да је адсорпција свих јона на AS3-PAN спонтан процес са већом спонтаношћу на вишим температурама. Познато је да катјонске/оксианјонске врсте могу бити присутне у води у форми вишеслојних хидратисаних јона који су наелектрисани или неутрални. Штавише, промену рН раствора прати и промена јонских врста која утиче на структуру/степен интеракције у хидратисаној љусци. Без обзира на својства координације, где се солватисани катјони лакше растварају на вишим температурама, дифузија кроз гранични слој и унутар поре одвија се с већом брзином дифузије. Обично, промена енергије физисорпције је између -20 и 0 kJ mol<sup>-1</sup>, физисорпције и хемисорпције између -20 и -80 kJ mol<sup>-1</sup>, док вредности између -80 и -200 kJ mol<sup>-1</sup> одговарају хемисорпцији. Стога, интеракције између одабраних јона са AS3-PAN могу се описати доприносом и физисорпције и хемисорпције.

$\Delta H^0$  не варира пуно за анализиране јоне, са одређеном тенденцијом нижих вредности за оксианјоне. Допринос могућем објашњењу ниске ендотермне природе процеса могао би бити солватирани јон  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  и амино групе на AS3-PAN површини којима је потребна енергија како би се одиграла десолватација која би омогућила њихову међусобну интеракцију. Формирање  $M^{2+}/EDA$  комплекса се одиграва раскидањем  $M^{2+}-O$  везе и формирањем  $M^{2+}-N$  везе које значајно утичу на укупну промену енталпије будући да је процес егзотерман [219]. Супротно томе, ендотермна природа процеса десолватације надмашује ову енергију, заједно са доприносом енергетског дејства других

елементарних процеса, било егзотермних или ендотермних; укратко, добијене су ниске позитивне вредности  $\Delta H^{\circ}$  [157,185,213].

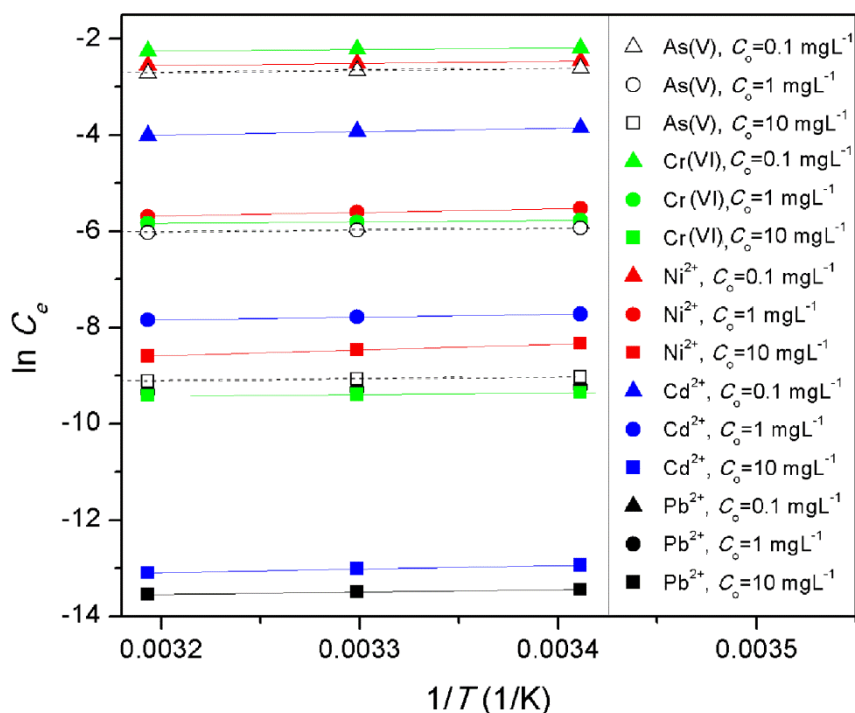
Позитивне вредности промене ентропије ( $\Delta S^{\circ}$ ) указују на пораст неуређености (насумичности) на граничној површини чврсте и течне фазе. Молекули воде у окружењу солватисане љуске металног јона су поларизовани/оријентисани на јоне који формирају међусобне водоничне везе са молекулима воде доприносећи уређености система. Амино/хидрофилне групе успостављају јаке интеракције са молекулама воде стварајући водоничне везе. Стварање комплекса  $M^{2+}$ /амино група праћено је ослобађањем молекула воде са површине адсорбента и из хидратационе катјонске љуске. Оба процеса доприносе повећању  $\Delta S^{\circ}$ . С друге стране, смањење транслационог, ротационог и вибрационог кретања услед формирања хелатног прстена огледа се у смањењу ентропије. Овај процес је значајан у почетној фази, а овај фактор се смањује током напредовања адсорпције. Према томе, већа ентропија формирања комплекса значи њихову већу стабилност, а ови резултати указују на бољу интеракцију и већу стабилност комплекса  $M^{2+}$ /амино група.

#### 4.8.1 Изостерна топлота адсорпције

Дизајн процеса адсорпције захтева мерљиве податке као што су: температура и константа равнотеже, као и податке добијене на основу експерименталних података: енергија активације, параметри активације и промена Гибсове слободне енергије, енталпија, ентропија, а потребна је и изостерна топлота адсорпције. Ови параметри су улазни параметри у процени/израчунавању перформанси, анализи механизма процеса адсорпције/раздвајања и оптимизацији процеса адсорпције. Изостерна топлота адсорпције ( $\Delta_{iso}H$ ) се дефинише као топлота одређена у константној количини адсорбованог адсорбата. Она представља један од основних захтева за карактеризацију и оптимизацију било којег процеса адсорпције.  $\Delta_{iso}H$  се израчунава користећи Клаузијус-Клапејронову једначину (43):

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = \Delta_{iso}H / (RT^2) \quad (43)$$

У ову сврху, равнотежна концентрација ( $C_e$ ) при константној количини  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr(VI)$  и  $As(V)$  адсорбованих јона добијена је из изотерминих података на различитим температурама (Слика 23), док су  $\Delta_{iso}H$  вредности добијене из нагиба криве зависности  $\ln C_e$  од  $1/T$  за различите количине адсорбата на AS3-PAN (Слика 23).



**Слика 23.** Линеаризоване криве зависности  $\ln C_e$  од  $1/T$  за адсорпцију  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr(VI)$  и  $As(V)$  јона на AS3-PAN.

Може се видети да су дијаграми зависности  $\ln C_e$  од  $1/T$  линеарни са великим вредностима параметра за дате изостере (Слика 23). Топлота физичке адсорпције, која укључује релативно слабе међумолекуларне силе као што су Ван дер Валсове и електростатичке интеракције, ниска је у поређењу са хемисорпцијом која заправо укључује формирање хемијске везе између површине адсорбента и адсорбата. Горња граница физичке адсорпције може да буде већа од  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  за адсорпцију на адсорбенту. Топлота хемисорпције је у распону од  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  па до  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  [220]. Приказани резултати показују да интеракције између површине адсорбента и молекула адсорбата представљају физичке интеракције. Вредности  $\Delta_{iso}H$  су у распонима од 3,91 до 4,62; 4,79 до 6,11; 3,51 до

9,76; и 3,63 kJ/mol и указују да су адсорпције  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , Cr(VI) и As(V) јона, истим редоследом, на AS3-PAN физички процес, тј. да су углавном електростатичке интеракције.

#### 4.9 Студија десорпције

Једно од главних питања дизајна адсорбента за практичну употребу повезано је са трошковима производње материјала, постизањем високих адсорпционих капацитета и коришћење адсорбента са дугорочном поновном употребом. Представљени приступ је посвећен минимизирању негативног утицаја на животну средину, тј. загађења воде и управљање отпадом, осигуравајући поштовање постојећих регулатива. Због тога су синтетизовани адсорбенти подвргнути испитивању поновне употребе променом параметара процеса: концентрације и типа регенерације да би се смањило испуштање загађених отпадних вода. На пример, проценат десорпције  $Cd^{2+}$  јона има стални пораст са повећањем рН вредности са максимумом од 92% на  $pH > 9$ . Слични резултати су добијени и за  $Pb^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  јоне. Таложјење металних хидроксида доприноси раздвајању десорбованих токсичних метала. Дакле, постигнута су два циља: регенерација и депротоновање амонијум групе. Резултати студије десорпције, извођени у киселим условима на  $pH < 5$ , показују високу ефикасност десорпције. На пример, AS3-PAN са адсорбованим  $Cd^{2+}$  показује капацитет отпуштања од 96% са EDTA, 94% са оксалном киселином и 96% са лимунском киселином у првом кораку регенерације. Хексадентатни комплекси показују најбоље процене испирања са EDTA и лимунском киселином. Значајан недостатак десорпције на бази киселог регенератора произлази из неопходне депротонизације амонијум-терминалне групе како би се обновио њен адсорпциони потенцијал. Стога су приказани резултати студије десорпције, користећи 2% натријум хидроксид, Табела 18.

**Табела 18.** Резултати пет циклуса адсорпције-десорпције за систем AS3-PAN/полутант [ $C_{i[Cd^{2+}]} = C_{i[Pb^{2+}]} = 0.963 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{i[Ni^{2+}]} = 1.01 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{i[As(V)]} = C_{i[Cr(VI)]} = 1.05 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m/V = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ].

Адсорбат/Корак регенерације		1	2	3	4	5
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	Адсорпција (%)	90,5	89,2	85,6	82,7	80,3
	Десорпција (%)	91,3	90,3	90,4	88,9	89,8
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	Адсорпција (%)	91,7	90,6	86,8	83,9	81,7
	Десорпција (%)	91,1	88,1	90,5	88,4	89,6
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	Адсорпција (%)	82,3	80,5	77,6	75,2	71,4
	Десорпција (%)	90,3	92,8	89,7	88,5	87,3
<b>As(V)</b>	Адсорпција (%)	84,3	80,5	78,6	75,2	72,4
	Десорпција (%)	91,3	87,8	89,7	86,5	87,3
<b>Cr(VI)</b>	Адсорпција (%)	83,3	80,5	77,6	74,2	71,4
	Десорпција (%)	89,9	90,8	91,7	92,5	88,3

Раствор десорпције: 2% NaOH и 2%NaCl

Добијени резултати показали су да се AS3-PAN може узастопно користити у процесима адсорпције/десорпције у уклањању тешких метала/оксианјона из воде. Способност адсорпције AS3-PAN показала је постепено смањење ефикасности уклањања као последица органске структуре, тј. хидролизе амидне везе. Ови процеси доводе до смањења аминокиселинске вредности (AN): добијене вредности након петог циклуса су 0,84 mmol/g ( $Cd^{2+}$ ) и 0.92 mmol/g (As(V)). Након процеса регенерације, у случају јона As(V) и Cr(VI), сакупљени отпадни раствор садржи релативно мале количине арсена/хрома, што указује на неопходност дизајнирања одговарајуће технологије за третирање сакупљених отпадних вода у материјал погодних карактеристика за депонију. Уклањање загађивача може се постићи:

а) адсорпцијом са афинитетом,

б) реакцијом са гвожђем (таложењем  $Fe(H_2AsO_4)_3$  у рН опсегу 2-7), и

в) реакцијом са калцијумом (таложење  $Ca(H_2AsO_4)_2 \cdot nH_2O$  у рН опсегу 2-7)

[221,222].

Ефикасна технологија за сигурно уклањање из раствора након десорпције и медијума за испирање може бити третман 5% раствором гвожђе(III) хлорида или

калцијум(II) хлорида са подешеном неутралном рН вредношћу коришћењем 5% хлороводоничне киселине[223]. Додатак јона гвожђа помаже у таложењу тешко растворних As(V) и Cr(VI) соли. Након 12 сати, формира се тежак, тамно браон талог који се лако филтрира коришћењем пешчаних филтера помешаних са филтрационим средством – диатоминском земљом.

#### 4.10 Утицај интерферирајућих јона

##### 4.10.1 PAN адсорбент

Студија адсорпције у неконкурентним условима не може дати реалну слику о адсорпционом потенцијалу коришћеног адсорбента. Један од главних аспеката рада адсорбента, као што су афинитет и селективност, проучава се у присуству јона који су обично присутни у природној води: анјона хлорида, сулфата, флуорида, нитрата, хромата, силицијума, фосфата, бакра, никла, цинка, кадмијума и олова. У конкурентном истраживању користи се моделна вода са додатком  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  изабраних полутаната и конкурентних јона концентрације у којима се обично налазе у природној води (Табела 37). Добијени резултати дати су у Табели 19 и Табели 20. Допустива граница је дефинисана као највећа количина страних јона који су створили грешку а која не прелази  $\pm 5\%$  у одређивању анализираног јона.

Процена AS3-PAN адсорбента за уклањање катјона/анјона из стварних узорака воде изведена је на природној води са подручја града Зрењанина (Војводина, Србија). Пре адсорпције спроведен је процес оксидације мехурићима ваздуха због оксидације As(III) и Cr(III). Ефекат интерферирајућих анјона показао је значајан утицај на смањење ефикасности уклањања свих испитиваних јона (Табела 21).



**Табела 19.** Ефикасност уклањања полутаната уз помоћ AS3-PAN из стварног узорка воде (pH ~ 6,6)

Јони	Отпадна вода пре третмана		Отпадна вода после третмана	
	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	Uklanjanje %
Pb <sup>2+</sup>	3,7	1,92	1,92	48,11
Fe <sup>3+</sup>	2,5	1,2	1,2	52,00
Al <sup>3+</sup>	0,1	0	0	100,00
Ca <sup>2+</sup>	50	38,4	38,4	23,20
Mg <sup>2+</sup>	18	6,8	6,8	62,22
Cd <sup>2+</sup>	0,02	0	0	100,00
Ni <sup>2+</sup>	0,9	0,58	0,58	35,56
Zn <sup>2+</sup>	1,16	0,9	0,9	22,55
Cr(VI)	0,07	0	0	100,00
As(V)	42	22	22	52,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	58	53,4	53,4	7,93
Cl <sup>-</sup>	33	30	30	9,10

**Табела 20.** Ефикасност уклањања полутаната са AS3-PAN у присуству интерферирајућег јона.

Систем	pH <sub>i</sub>	јон*/% уклањање	Удео интерферирајућег анјона					
			Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Моделна вода**	5,6		0,4	7,9	18,2	0,10	3,2	16,1
	8,0	Cd <sup>2+</sup> / 94	0,1	7,7	18,0	0,10	3,0	15,2
AS3- PAN/моделна вода	6,1	Pb <sup>2+</sup> / 95	BDL***	7,7	18,0	0,10	3,1	15,4
	7,0	Ni <sup>2+</sup> / 91	BDL	7,7	18,1	0,10	3,2	15,1
	6,0	As(V) / 90	BDL	7,7	18,1	0,09	3,0	15,5
	6,0	Cr(VI) / 92	BDL	7,6	18,2	0,10	3,0	15,5

\* Процент уклањања полутаната (средња вредност 3 мерења); \*\* количина анјона у води са 100 µg L<sup>-1</sup> полутаната без адсорбента; \*\*\* BDL –испод лимита детекције.

**Табела 21.** Ефикасност уклањања полутаната са AS3-PAN у присуству интерферирајућег јона.

Систем	pH <sub>i</sub>	јон*/% уклањања	Удео катјона ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )**					
			Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Si
Моделна вода**	5,5		45	20	522	28	55,4	2089
	8,0	Cd <sup>2+</sup> / 94	37	13	488	7,7***	18,9	1926
	6,1	Pb <sup>2+</sup> / 95	36	12	468	BDL	7,8***	1912
AS3-PAN/моделна вода	7,0	Ni <sup>2+</sup> / 91	34	11***	492	BDL	15,7	1889
	6,0	As(V) / 90	32	8	444	7	11,7	1893
	6,0	Cr(VI) / 92	31	10	432	8	12,8	1922

\*Процент уклањања полутанта (средња вредност три мерења); \*\*удео катјона у води са  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  полутанта од интереса; \*\*\*са додатком  $100 \mu\text{g L}^{-1}$

Истражен је утицај уобичајених интерферирајућих јона који се налазе у стварним узорцима, а који могу пратити јоне анализата, на адсорпциону ефикасност испитиваних јона. Интерферирајући јони, у различитим уделима у односу на анализат, појединачно су додавани у  $50 \text{ mL}$  раствора који садрже  $50 \text{ mg L}^{-1}$  јона олова и кадмијума, након чега је примењена горе описана метода. Значајне сметње уочене су из резултата конкурентне студије у систему са испитиваним катјонима или оксианјонима. Фосфати су показали значајан утицај као резултат стварања аминок-фосфатних комплекса. Силицијум има значајно негативан утицај на адсорпциону ефикасност, док остали катјони показују умерен до слаб ефекат. Конкурентска студија уклањања анјона/катјона из узорка стварне воде показала је малу селективност AS3-PAN у односу на катјоне. Ефикасност уклањања значајно зависи од валентног стања катјона, као и стварне концентрације. Већи афинитет тровалентних јона, тј.  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , у односу на AS3-PAN дефинисан је у конкурентној студији адсорпције под једнаком концентрацијом јона: два до три пута већа адсорпција катјона утврђена је у односу на  $\text{Ni}^{2+}$  док је у односу на  $\text{Pb}^{2+}$  нешто нижа, до два пута.

Фактор раздвајања ( $sf$ ) је коришћен за квалитативно одређивање степена селективности јона од интереса у присуству других јона [43], према једначини (44) са примером за  $\text{Cd}^{2+}$ :

$$sf_i^{Cd} = \frac{q_{e,Cd} C_{e,i}}{q_{e,i} C_{e,Cd}} \quad (44)$$

где су

$C_{e,Cd}$  и  $C_{e,i}$ , као и  $q_{e,Cd}$  и  $q_{e,i}$ , - равнотежне концентрације, односно капацитети  $Cd^{2+}$  и присутног јона  $i$ , изражени у  $mmol\ g^{-1}$ . За  $sf = 1$  селективност за  $Cd^{2+}$  и јона  $i$  су једнаке, док је за  $sf > 1$  повољна адсорпција  $Cd^{2+}$  у односу на јон  $i$  са AS3-PAN.

Изречунате  $sf_{Pb}^{Cd}$  и  $sf_{Ni}^{Cd}$  вредности су 0,54 и 2,21 показују нешто већи афинитет ка јонима  $Pb^{2+}$  а нижи ка  $Ni^{2+}$  у поређењу са  $Cd^{2+}$ . Вредност за  $sf_{Ni}^{Pb}$  од 3,4 указују на већи афинитет јона  $Pb^{2+}$  у односу на  $Ni^{2+}$ . Ниска селективност AS3-PAN према катјонима потиче од кисело-базних својстава конкурентних јона (тврдоћа и атомски радијус) и усамљеног електронског пара хетероатома на површинским функционалностима AS3-PAN. Они садрже слабе базе, N и O атома, који су способни да створе чврсте интеракције са тешким металним јонима као што су  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  [184]. Вишеструки ефекат ових фактора уз допринос и стања валенције и радијуса јона диктира способност комплексирања, а сви ти фактори утичу на добијену селективност. Добијени резултати указују на могућу употребу AS3-PAN у процесима адсорпције без контроле селективног уклањања загађивача.

#### 4.10. 2 Бигар адсорбент

Поред постизања капацитета и брзине адсорпције, T-Cu адсорбенти морају да поседују и високи афинитет/селективност у складу са уобичајеним полутантом који се адсорбује. Због тога су спроведени конкурентни експерименти адсорпције (Табела 22 и Табела 23) да би се проценила ефикасност уклањања арсена. Кинетички подаци добијени конкурентном студијом уклањања As(V) и As(III) у присуству једног ометајућег јона, силиката, фосфата и хромата успешно су обрађени коришћењем PSO једначине. Стога су резултати моделовања PSO из  $t/q_t - t$  дати у Табели 22 и Табели 23.

**Табела 22.** Резултати PSO моделовања уклањања As(V) у присуству ометајућих јона

		Неконкурентни	Конкурентни услови		
			SiO <sub>4</sub> <sup>4-*</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-*</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-*</sup>
T-Cu(A)	$q_e^{**}$	1,087±0,036	0,974±0,031	0,859±0,027	0,769±0,032
	$k_2^{***}$	0,702±0,035	0,622±0,0312	0,568±0,0322	0,489±0,0286
	$R^2$	0,988	0,987	0,990	0,986
T-Cu(B)	$q_e$	0,968±0,022	0,907±0,051	0,815±0,032	0,728±0,025
	$k_2$	0,682±0,029	0,616±0,024	0,574±0,027	0,502±0,028
	$R^2$	0,995	0,989	0,987	0,996
T-Cu(C)	$q_e$	0,937±0,019	0,897±0,019	0,796±0,033	0,672±0,022
	$k_2$	0,569±0,027	0,516±0,022	0,465±0,021	0,416±0,021
	$R^2$	0,987	0,991	0,985	0,994

\*  $C_i = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 90 \text{ min}$ ; \*\*  $\text{mg g}^{-1}$ ; \*\*\*  $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$

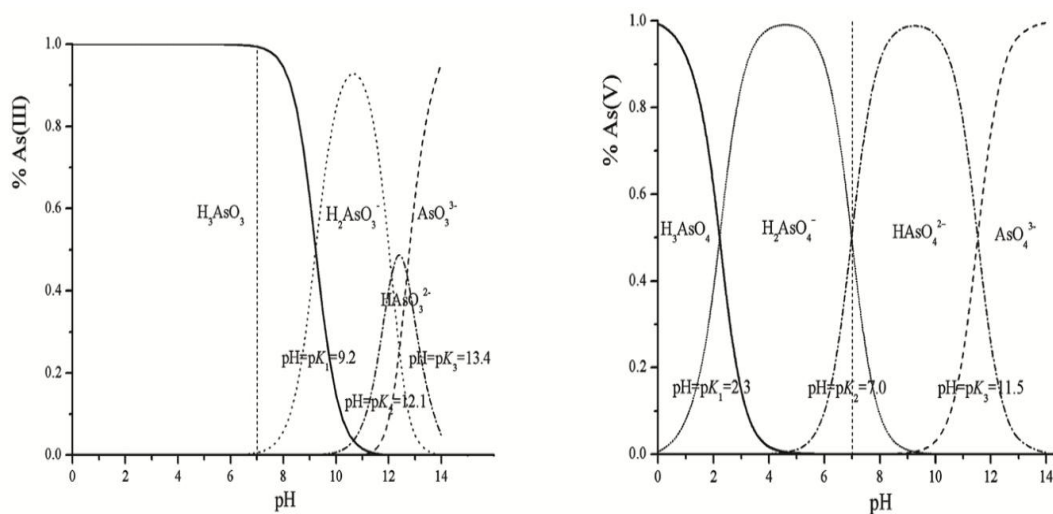
**Табела 23.** Резултати PSO моделовања уклањања As(III) у присуству ометајућих јона

		Неконкурентни	Конкурентни услови		
			SiO <sub>4</sub> <sup>4-*</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-*</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-*</sup>
T-Cu(A)	$q_e^{**}$	0,808±0,031	0,785±0,022	0,736±0,031	0,682±0,029
	$k_2^{***}$	0,508±0,0212	0,487±0,0204	0,436±0,0214	0,402±0,0278
	$R^2$	0,989	0,988	0,992	0,989
T-Cu(B)	$q_e$	0,741±0,046	0,703±0,023	0,686±0,029	0,651±0,032
	$k_2$	0,363±0,0178	0,322±0,0188	0,298±0,0221	0,268±0,0175
	$R^2$	0,997	0,990	0,988	0,993
T-Cu(C)	$q_e$	0,706±0,022	0,682±0,023	0,635±0,021	0,601±0,016
	$k_2$	0,304±0,0137	0,289±0,0122	0,275±0,0122	0,256±0,0112
	$R^2$	0,989	0,994	0,989	0,995

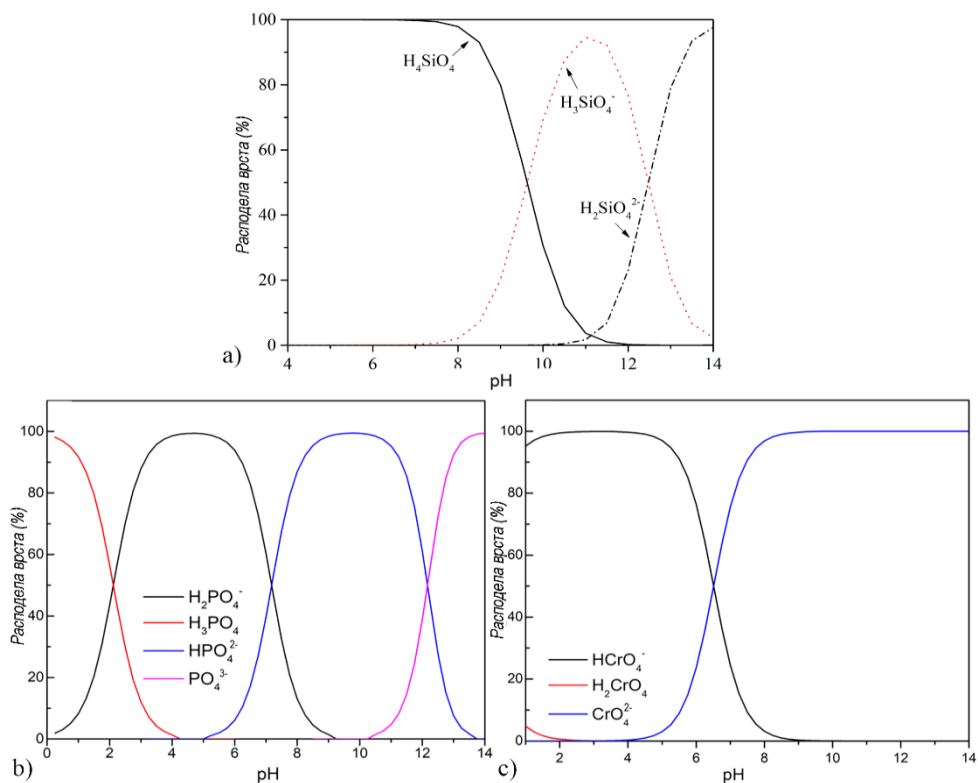
\*  $C_i = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 90 \text{ min}$ ; \*\*  $\text{mg g}^{-1}$ ; \*\*\*  $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Резултати из Табеле 22 и Табеле 23 указују на одговарајуће односе између кинетичких резултата у комбинацији са величином зрна адсорбента и присутним ометајућим јоном. Појединачна конкурентна адсорпција As(V) и As(III) показала је да је утицај силиката ограничен, 11,4% смањење  $k_2$ , 19,0% за хромате и 30,3% за силикате у односу на адсорбент T-Cu(A). Сличан тренд је нађен и за As(III): 4,13% за силикате, 14,2% за хромате и 20,9% за фосфате. Фосфати су имали

најзначајнији ефекат ометања везивања на површини адсорбента услед сличних хемијских својстава као арсен и других сличних врста. Сличан тренд је примећен за Т-Сu (В и С) адсорбенте. Резултати из Табеле 22 и Табеле 23 показују ефекте неколико фактора: геометрију/порозност адсорбента, хемијску структуру/својства ометајућих јона и површинска својства Т-Сu(А-С) адсорбента као и врсту адсорпције/интеракције конкурентне кинетичке адсорпције. Сличност хемијских својстава ометајућих јона, углавном фосфата, изазива највећи негативан ефекат приликом уклањања арсена (дијаграм врста је дат на Слици 24).



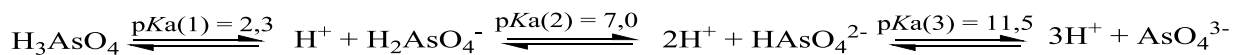
Слика 24. pH зависне врсте As(III) и As(V) [1]



**Слика 25.** pH зависне врсте силиката а) фосфата, и б) хромата, ц) коришћењем *MINTEQ*. 3.0 софтвера ( $C = 25 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $t = 308 \text{ K}$ )

Константе дисоцијације фосфорне киселине ( $pK_{a1} 2,16$ ,  $pK_{a2} 7,21$  и  $pK_{a3} 12,32$ ) указују да су моно и дивалентни фосфатни јон ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ) доминантне конкурентне врсте на  $\text{pH} \sim 6$  [224]. Слично се може наћи и код хромата, где  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$  јони учествују док силикати  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  доминирају на  $\text{pH} < 8$ . Дијаграм врста силиката, фосфата и хромата је дат на Слици 25.

Јонизација тропротонске арсенове киселине је представљена узастопним корацима јонизације:



и показују слично понашање као фосфати. Најефективнија адсорпција се дешава на  $pK_a$  [140], што снажно потврђује истодобност фосфата у односу на арсенат за иста адсорпциона места. Дијаграм спецификације  $\text{As(V)}$  и  $\text{As(III)}$  дат је на Слици 24. Негативно наелектрисане  $\text{As(V)}$  врсте учествују у разноврсним електростатичким интеракцијама комплексирања (привлачења или одбијања) са површинским/јонским наелектрисањима[2]. Позитивно наелектрисана површина

T-Cu адсорбента при  $pH < pH_{PZC}(8,1)$ , различито привлачи негативно наелектрисане арсенатне и фосфатне јоне. Већи проток анјонске врсте арсената ( $H_2AsO_4^-$ ) према површини адсорбента рефлектује се у већим константама брзине. Нижи адсорпциони капацитет фосфата при нижој pH вредности (у опсегу 5-7) нуди конкурентску корист у односу на арсенат. Сулфат не делује као конкурентна врста у датим радним условима.

За потребе даљег испитивања утицаја на адсорпцију, адсорпциони експерименти су изведени у присуству натријум хлорида и натријум нитрата (концентрација 0,5 и 2,0  $mg\ dm^{-3}$ ) са масом адсорбента T-Cu(A) од 100  $mg\ dm^{-3}$ . Након 30 минута уклоњено је 97% As(V) и 71% As(III), као и 94% As(V) и 70% As(III) при почетној концентрацији натријум хлорида од 0,5  $mg\ dm^{-3}$  и 2  $mg\ dm^{-3}$ , редом. Слични резултати добијени су и за натријум нитрат. Присуство ових соли током везивања јона доприноси надокнади негативних површинских наелектрисања нагомиланих током адсорпције [225]. Такве сличности у адсорпцији арсената наспрам повећању јонске снаге указују на формирање комплекса унутрашње сфере у главном адсорпционом механизму [2].

Добијена је брза адсорпција арсена и укупна концентрација арсена била је испод 10  $\mu g\ dm^{-3}$ , што представља прописану границу од стране *WHO* за арсен у пијаћој води. Ови резултати показују ефикасност адсорбента на бази T-Cu (Табеле 22 и 23), не само за моделе без ометања јона у испитиваној води, већ и за уобичајене ометајуће јоне који су присутни и у стварној води. Добијени резултати указују на висок потенцијал порозног T-Cu који садржи висок афинитет арсена када се примењује у динамичном систему уклањања загађивача.

#### 4.11 Поређење адсорпционих својстава са литературним подацима

##### 4.11.1 AS3-PAN

Поређење литературних података о адсорбентима на бази PAN са AS3-PAN даје драгоцене информације о предностима и недостацима њихове адсорпције и њиховој могућој примени. Вредности  $q_{max}$  адсорбената од интереса су дате у Табели 24.

**Табела 24.** Поређење адсорбената на бази PAN и њихових аминоксидних модификација за уклањање Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr(VI) и As(V) адсорпцијом.

Адсорбент	Јон	C <sub>i</sub> , mg l <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> , mg g <sup>-1</sup>	Ref.
Макропорозан PAN /хидроксиапатитни композит	Cd <sup>2+</sup>	50,0	6,12 <sup>*</sup>	[226]
DR-EDTA <sup>**</sup> модификована PAN мембрана	Cu <sup>2+</sup>	20,0	47,6 <sup>*</sup>	[227]
Тио-функционализована PAN влакна	Cd <sup>2+</sup>	20,0-500,0	368,8 <sup>*</sup>	[228]
PAN/магнетитна нановлакна	Pb <sup>2+</sup>	50,0	156,25 <sup>*</sup>	[229]
Хидролизованa оксидована PAN нановлакна	Pb <sup>2+</sup>	100,0	116,2	[230]
Хидролизованa оксидована PAN нановлакна	Cd <sup>2+</sup>	100,0	85,7	[230]
Хидролизованa оксидована PAN нановлакна	Ni <sup>2+</sup>	100,0	21,0	[230]
Аминована PAN нановлакна	Pb <sup>2+</sup>	40,0-1000,0	60,6 <sup>*</sup>	[116]
PAN/органобентонитни композит	Cd <sup>2+</sup>	10,0-75,0	52,6 <sup>*</sup>	[231]
PAN нановлакна са наночестицама гвожђе-оксида	As(V)	5,0	851,7	[232]
Амино функционaлизована PAN влакна	As(V)	50,0-100,0	327,26 <sup>*</sup>	[233]
MoS <sub>2</sub> @PANI/PAN нанокомпозит <sup>***</sup>	Cr(VI)	2,0	6,57 <sup>***</sup>	[234]
Аминована отпадна PAN влакна	Pb <sup>2+</sup>	0,1-10,0	58,94 <sup>*</sup>	Представљена истраживања
Аминована отпадна PAN влакна	Cd <sup>2+</sup>	0,1-10,0	41,07 <sup>*</sup>	
Аминована отпадна PAN влакна	Ni <sup>2+</sup>	0,1-10,0	32,15 <sup>*</sup>	
Аминована отпадна PAN влакна	As(V)	0,1-10,0	26,50 <sup>*</sup>	
Аминована отпадна PAN влакна	Cr(VI)	0,1-10,0	24,54 <sup>*</sup>	

<sup>\*</sup> одређен из Лангмировог модела; <sup>\*\*</sup> DR-EDTA - *diazoresinethylenediaminetetraacetic acid*; <sup>\*\*\*</sup> Молибден дисулфид на хибридном полианилину допираном киселином имобилизованом на порозним полиакрилонитрилним нановлакнима и q<sub>e</sub> је дат у mmol g<sup>-1</sup>

Поређење адсорпционих капацитета не може бити једини обавезни параметар који се користи за оцену перформанси адсорбента. Афинитет је такође важан критеријум неопходан за разматрање током дефинисања радних услова. Параметри економичне адсорпционе технологије, са захтевима за умереном чистоћом воде, требало би да буду дизајнирани тако да делују близу тачке засићења. Адсорпциони капацитет се одређује као главни одлучујући параметар. У случају потребе за високом чистоћом воде, постројење треба да ради "на левој страни адсорпционе изотерме" где је афинитет адсорпције најважнији критеријум.



Поређење вредности  $q_{\max}$  показује да тио-функционализована PAN влакна ( $368,8 \text{ mg g}^{-1}$ ) [228], хидролизована и оксидирана PAN нановлакна ( $85,7 \text{ mg g}^{-1}$ ) [230] и PAN/органо бентонитни композит ( $52,6 \text{ mg g}^{-1}$ ) [231] достижу високе вредности  $q_{\max}$  за уклањање  $\text{Cd}^{2+}$  при врло великим почетним концентрацијама  $\text{Cd}^{2+}$  јона ( $20,0\text{-}500,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) у поређењу са синтетисаним аминок-функционализованим отпадним PAN адсорбентом ( $41,07 \text{ mg g}^{-1}$ ). Макропорозни PAN/хидроксиапатитни композит показује ниски адсорпциони капацитет ( $6,12 \text{ mg g}^{-1}$ ) при високим концентрацијама  $\text{Cd}^{2+}$  ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) [226]. Такође, хидролизована и оксидована PAN нановлакна показују висок адсорпциони капацитет за уклањање  $\text{Pb}^{2+}$  ( $116,2 \text{ mg g}^{-1}$ ) при високим концентрацијама  $\text{Pb}^{2+}$  јона ( $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) [230]. Са друге стране, уклањање  $\text{Ni}^{2+}$  на хидролизована и оксидована PAN нановлакна је ниско ( $21,0 \text{ mg g}^{-1}$ ) [230] у поређењу са AS3-PAN влакнима. Код уклањања As(V) јона, највеће вредности  $q_{\max}$  се достижу у случају PAN нановлакна са наночестицама гвожђе оксида ( $851,7 \text{ mg g}^{-1}$ ), при почетној концентрацији As(V) јона од  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  [232]. Порозна PAN нановлакна/полианилин допиран/а са киселином модификованом молибден-дисулфидом достиже  $q_{\max}$  на  $6,57 \text{ mmol g}^{-1}$  за уклањање Cr(VI) при ниским концентрацијама Cr(VI) јона ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) [234]. Упоредивање максималних адсорпционих капацитета за уклањање јона/оксианјона тешких метала сличних PAN адсорбентата из литературе са адсорпционим капацитетима тешких метала/оксианјона добијених за AS3-PAN, указују на добре адсорпционе перформансе у примењеним радним/експерименталним условима. Према томе, у тростепеном поступку који је примењен на отпадним PAN влакнима, добијен је изборни материјал за уклањање катјона у  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  и оксианјона, As(V) и Cr(VI).

#### 4.11.2 Бигар

Перформансе адсорбента T–Cu(A–C) могу се извести ако их упоредимо са адсорпционим карактеристикама других адсорбената на бази бакра [235–240]. Разлике у експерименталним условима омогућавају само општи квалитативни преглед адсорпционих и кинетичких података који се односе на адсорпцију арсената дате у литератури. Ипак, изведена је кратка упоредна анализа доступних резултата за адсорбенте на бази бакра, као што је дато у Табели 25, у погледу података о адсорпционој кинетици (Табеле 14 и 15) и максималном адсорпционом капацитету T–Cu(A–C) адсорбената [2].

**Табела 25.** Кинетички параметри корелације PSO за As(III) и As(V) адсорпцију на различите адсорбенте модификоване бакром

Адсорбент	$q_m^*$ (mg g <sup>-1</sup> )	Спец. површ. (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$C_i$ (µg dm <sup>-3</sup> )	As врсте	$q_e^{**}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Реф.
CuO наночестице	1,086	52,11	100	As(III)	0,101	1,37	[236]
			200	As(III)	0,203	0,41	
			500	As(III)	0,513	0,09	
			1000	As(III)	1,01	0,03	
Нано алум. допиран манган CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> полим. Композит	0,053		20-200	As(III)	0,0288	0,015	[237]
CuO/мезопорозн и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16	189,25	1000	As(III)	0,191	0,011	[235]
	2,02			As(V)	0,556	0,4047	
CuO наночестице		86,51	100	Total As	0,0240 (4,0 g L <sup>-1</sup> )	36,18	[238]
					0,420 (0,2 g L <sup>-1</sup> )	0,26	
Отпадни метал(хидр)- оксид	77,4	168 ±6	5000 – 5 × 10 <sup>5</sup>	As(III)	7,2 ±0,2	0,023±0,005	[239]
	26,8			As(V)	11,9±0,2	0,018±0,003	
Пољопривредни отпад (пиринач)	139	452,0	100-1000	As(III)	58,82	9,27 × 10 <sup>-4</sup>	[240]
	147			As(V)	73,52	6,88 × 10 <sup>-4</sup>	
T-Cu(A)		65,47	100- 10000	As(III)	67,83	0,509±0,021	Пре дста вље на
				As(V)	104,62	0,702±0,035	

\*Максимални адсорпциони капацитети израчунати према Лангмировом моделу; \*\*адсорпциони капацитет добијен прорачунима равнотежних података

Временски зависан адсорпциони поступак на наночестицама на бази бакра је поступак у више корака који се контролише дифузијом граничног слоја у првом брзом кораку и дифузијом унутар честица у наредна два, а његове могућности преноса масе одговарају мезо и микропорама (Табела 25). Наночестице бакра и бакар-оксида уграђене у мезопорозни алуминијум оксид (Табела 25) су адсорбенти значајно веће специфичне површине и нижег пречника пора, при чему дифузије унутар честица доприносе већој укупној отпорности на пренос масе адсорбата. Ова открића просветљавају начин како се адсорпциони механизам може приписати текстуралним параметрима и природном полутанту.

Параметри адсорпционих изотерми за уклањање As(III) и As(V) са T-Cu(A-C), добијени у претходној студији [2], су приказани у Табелама C2-C4. Поређење  $q_e$  вредности показују то да CuO наночестице ( $0,101 - 1,01 \text{ mg g}^{-1}$  са повећањем  $C_i$  од  $100$  до  $1000 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ ) показују супротан тренд смањења брзине адсорпције  $k_2$ , од  $1,37$  до  $0,03$  [236,240]. Слично, ниске вредности капацитета адсорпције су уочени за манган допиран нано алуминијумом  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  полимерног композита [237], CuO/мезопорозни алуминијум оксид [235] и CuO наночестице [238].

**Табела 26.** Параметри адсорпционих изотерми за уклањање As(III) и As(V) са T-Cu(A) [2]

Изотерма	линеарни метод			нелинеарни метод		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
<b>Лангмир</b>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$			$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$		
$q_m$	As(III) 68,65	72,19	71,27	<b>67,83</b>	70,49	69,96
<b>(mg/g)</b>	As(V) 92,92	93,09	93,43	<b>104,62</b>	105,4	106,5
$K_L$ (L/g)	As(III) 1,663	1,727	2,081	2,009	2,178	2,570
	As(V) 4,580	4,988	5,370	2,422	2,524	2,605
$R^2$	As(III) 0,997	0,997	0,998	0,996	0,995	0,995
	As(V) 0,973	0,972	0,969	0,996	0,995	0,995

**Табела 27.** Параметри адсорпционих изотерми за уклањање As(III) и As(V) са T-Cu(B) [2]

Изотерма	линеарни метод			нелинеарни метод			
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	
<b>Лангмир</b>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$			$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			
<b><math>q_m</math> (mg/g)</b>	As(III)	60,15	63,58	62,42	60,06	62,936	62,182
	As(V)	89,41	90,73	90,49	99,38	102,74	102,55
<b><math>K_L</math> (L/g)</b>	As(III)	1,696	1,749	2,138	2,110	2,262	2,716
	As(V)	4,172	4,445	4,823	2,270	2,246	2,358
<b><math>R^2</math></b>	As(III)	0,996	0,996	0,997	0,990	0,991	0,991
	As(V)	0,977	0,972	0,971	0,995	0,993	0,993

**Табела 28.** Параметри адсорпционих изотерми за уклањање As(III) и As(V) са T-Cu(C) [2]

Изотерма	линеарни метод			нелинеарни метод			
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C	
<b>Лангмир</b>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$			$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$			
<b><math>q_m</math> (mg/g)</b>	As(III)	54,18	57,96	57,09	55,01	57,76	<b>58,13</b>
	As(V)	82,41	83,33	85,04	88,46	92,13	96,35
<b><math>K_L</math> (L/g)</b>	As(III)	1,782	1,804	2,189	2,225	2,764	2,355
	As(V)	3,674	4,053	4,533	2,456	2,728	2,885
<b><math>R^2</math></b>	As(III)	0,995	0,995	0,996	0,983	0,986	0,986
	As(V)	0,972	0,971	0,970	0,993	0,992	0,991

Отпадни метал(хидр)-оксид показује висок адсорпциони капацитет по Лангмиру од 77,4 и 26,8 mg g<sup>-1</sup> у односу на As(III) и As(V) при веома великим почетним концентрацијама јона As(III) и As(V) (5 и 500 mg dm<sup>-3</sup>, истим редоследом) [239] у поређењу са синтетисаним T-Cu(A) адсорбентом (67,83 и 104,62mg g<sup>-1</sup>, истим редоследом). Такође, пољопривредни отпад (при полирању пиринча) достиже веома високе адсорпционе капацитете (139 и 147 mg g<sup>-1</sup>) при ниским почетним концентрацијама арсена (0,1 - 1 mg L<sup>-1</sup>), али при ниским брзинама адсорпције [240]. Упоредивање максималних адсорпционих капацитета за уклањање јона/оксијона тешких метала са адсорбентима на бази бакра и

отпадних материјала показује да T-Cu има веома добре адсорпционе перформансе у свим примењеним оперативним/експерименталним условима. Затим је извршено испитивање адсорпције на колони како би се добили релевантни подаци о могућој реалној примени проучаваних материјала.

#### 4.12 Предвиђање уклањања Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> јона коришћењем AS3-PAN

За оптимизацију адсорпционог капацитета,  $q$ , користећи одабране независне параметре, коришћен је дизајн са четири променљиве. Кодирани и стварне вредности независних променљивих сумиране су у Табели 5. Коефицијенти функције одговора и њихова статистичка значајност процењују се методом најмањих квадрата помоћу *Design-Expert v.9.0 softvera, Stat-Ease, Inc.* Тачан избор једначина које се користе за опис понашања система има значајан утицај на тачност процене. Добијене функције/једначине обезбеђују целу површину одзива што је тачније могуће, а што је најважније треба да важе у подручју дизајнерског простора који се назива „регион од интереса“. Дакле, међу бројним подацима који су потребни за добијање адекватног одговора, експериментални дизајн се састојао од само 25 извођења.

Оптимална тачка за адсорпциони капацитет предвиђа се линеарном функцијом с природном логаритамском трансформацијом. Коришћена функција је прилагођена за корелацију односа између предвиђеног излаза и независних варијабли  $X_i$ . Адекватност модела линеарне регресије доказана је ANOVA тестом, значај коефицијената модела тестиран је Студентовим тестом. Експериментални подаци анализирају се поступком регресије површинског одговора како би се прилагодио следећем линеарном моделу. Потпуни модел коришћен у одговору (I) описан је у даљем тексту једначином (45):

$$\ln(Y) = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 [\beta_i x_i] \quad (45)$$

где су

$\beta_0$  и  $\beta_i$  - коефицијенти регресије за одсечак, односно линеарност, и  $x_i$  - је независна променљива. ANOVA резултати указују да је линеарни модел од значаја (F вредност = 60,01) са стандардном девијацијом 0,45 и p-вредношћу <0.0001.

Вредност  $R^2$  од 0,9231 показује да је дизајн података у доброј сагласности са експерименталним подацима. Предвиђене вредности  $R^2$  од 0,8769 у прихватљивој су сагласности са прилагођеном вредношћу  $R^2$  од 0,9077, са односом сигнала и шума од 25,8. Све променљиве показују значајан утицај на излазне податке.

За добијање резултата *RSM* модела, развијен је математички модел у облику полиномске функције применом регресионе анализе између одговарајућих четири улазних (кодираних независних) променљивих вредности и одзива, зависно од променљивих у облику полинома. На тај начин добијене су једначине модела за уклањање  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  јона, тј једначине (46) и (47):

$$\ln(q) = -4.2436 + 0.0068367T + 0.64195pH + 0.21371C_i + 0.011432t \quad (46)$$

$$\ln(q) = -3.19736 + 0.0068687T + 0.42811pH + 0.28363 C_i + 0.016389 \quad (47)$$

*RSM* корелација адсорпционог капацитета уз помоћ *ANOVA* теста за адсорпцију  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на AS3-PAN дата је у Табелама 29 и 30, датим редоследом.

**Табела 29.** *RSM* корелација адсорпционог капацитета *ANOVA* тестом за адсорпцију  $Cd^{2+}$  на AS3-PAN.

$Q$	Збир квадрата	Степен слободe	Средњи квадрат	Средња вредност	C.V.%
Модел	47,71	4	11,93	1,43	31,10
Остатак	3,97	20	0,20		
Укупно	51,68	24			

\* C.V. – коефицијент варијације

**Табела 30.** *RSM* корелација адсорпционог капацитета тестом за адсорпцију  $Pb^{2+}$  на AS3-PAN.

$Q$	Збир квадрата	Степен слободe	Средњи квадрат	Средња вредност	C.V.%
Модел	32,30	4	8,08	1,77	44,90
Остатак	12,66	20	0,63		
Укупно	44,96	24			

\*C.V. – коефицијент варијације

Анализа података се одвија коришћењем функције хибридне фракцијске грешке (HIBRID); Маркуартове процентуалне девијације (MPSD); Просечна релативна стандардна грешка (ARS); Просечна релативна грешка (ARE); стандардна грешка и COD. Додатак који се налази у *Microsoft Excel* програму - "Алати за анализу података" користи се за израчунавање функција грешака за доступне податке. Вредности грешке за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на AS3-PAN дате су у Табелама 31 и 32.

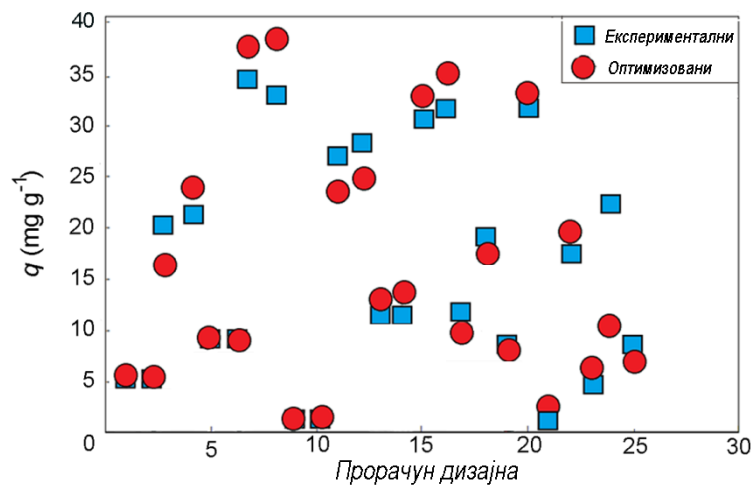
**Табела 31.** Вредности анализе података о грешкама за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  јона на AS3-PAN.

Грешке	$\text{Cd}^{2+}$
HYBRID	68,88
MPSD	50,24
ARS	0,470
ARE	28,27
Стандардна грешка	2,647
COD	0,9311

**Табела 32.** Вредности из анализе података о грешкама за  $\text{Pb}^{2+}$  на AS3-PAN.

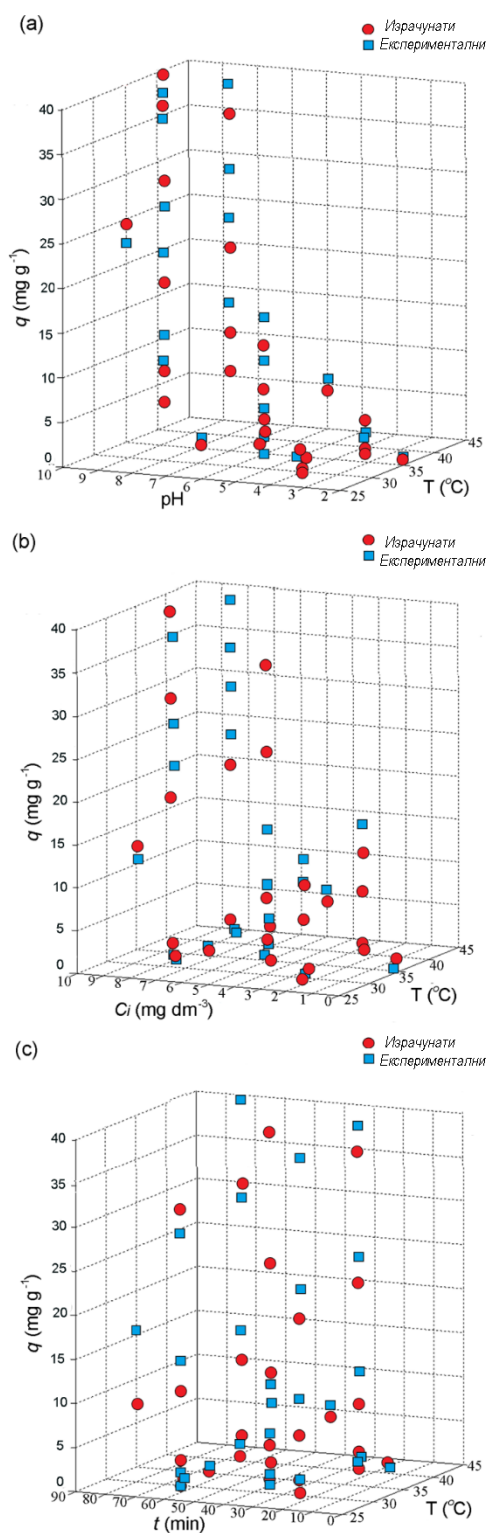
Грешка	$\text{Pb}^{2+}$
HYBRID	183,94
MPSD	148,62
ARS	1,390
ARE	71,26
Стандардна грешка	8,487
COD	0,4968

Показано је да дизајн сета експеримената (Табела 6) има значајан утицај на квалитет корелације (Табеле 29 и 30). Корелације између експерименталних и дизајнираних података за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  на AS3-PAN дате су на Сликама 26 и 27, као и оне које су се добиле за адсорпцију  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  на AS3-PAN дате су на Сликама 28 – 31.



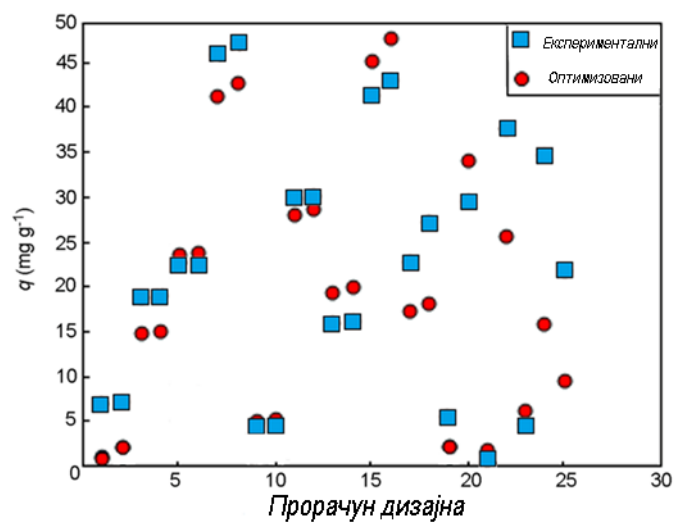
Слика 26. Експериментални и оптимизовани подаци за адсорпцију Cd<sup>2+</sup> на AS3-PAN.



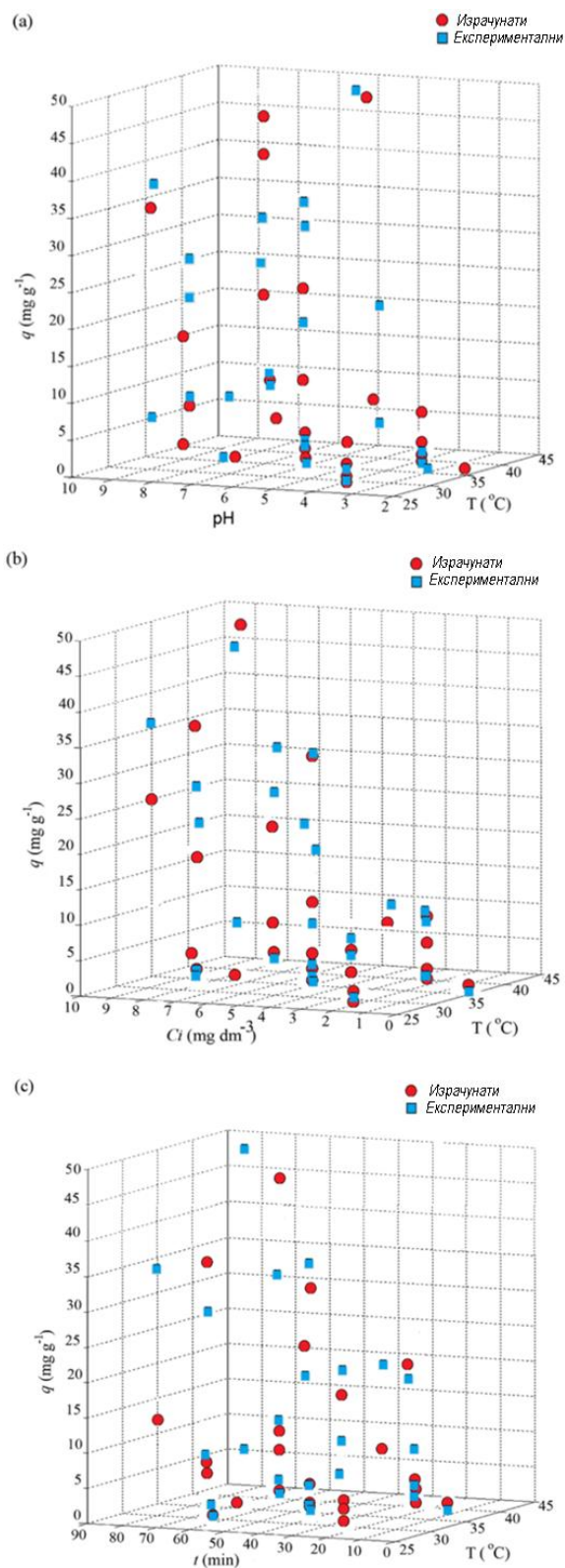


Слика 27. Корелација између експерименталних и дизајнираних података у зависности од променљивих параметара, рН вредности (а), почетне концентрације (б), и времена (ц) у зависности од температуре за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  јона.

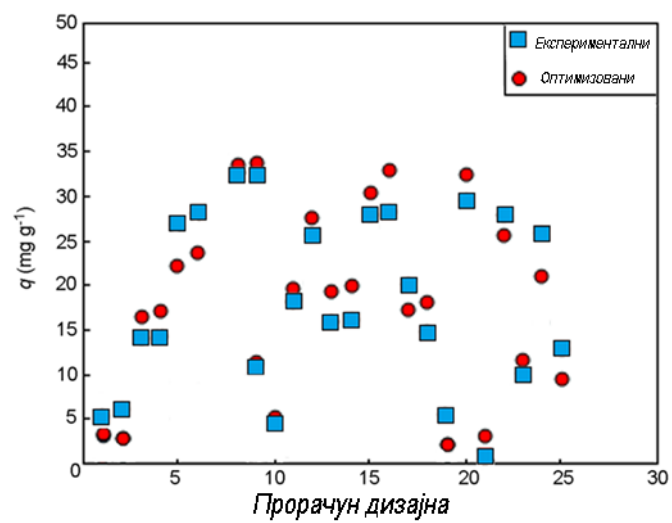
Корелација између експерименталних и дизајнираних (теоретских) података је дата на Сликама 28 и 29 за  $Pb^{2+}$  на AS3-PAN, док је на Сликама 30 и 31 дата за  $Ni^{2+}$  на AS3-PAN.



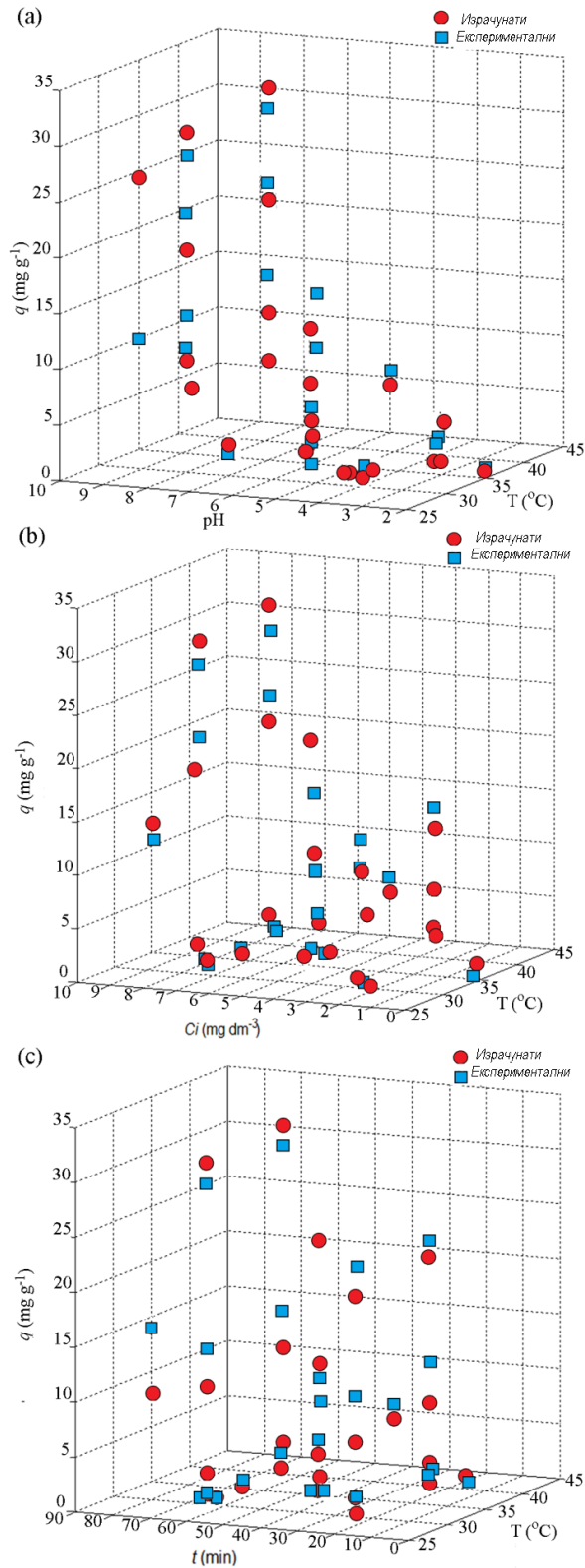
**Слика 28.** Експериментални и оптимизовани подаци за адсорпцију  $Pb^{2+}$  на AS3-PAN.



Слика 29. Корелација између експерименталних и дизајнираних података у зависности од променљивих фактора, рН вредности (а), почетне концентрације (б), и времена (ц) у зависности од температуре адсорпције  $\text{Pb}^{2+}$  на AS3-PAN.

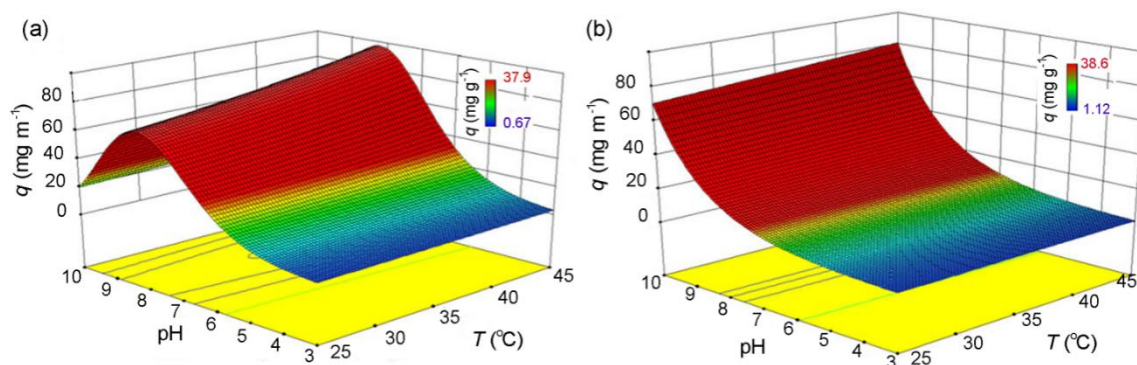


**Слика 30.** Експериментални и оптимизовани подаци за адсорпцију Ni<sup>2+</sup> на AS3-PAN.



**Слика 31.** Корелација између експерименталних и дизајнираних података у зависности од променљивих фактора, pH вредности (а), почетне концентрације (б), и времена (ц) у зависности од температуре за адсорпцију  $\text{Ni}^{2+}$  на AS3-PAN.

Упоредивањем података који приказују експерименталне и предвиђене резултате, добијена је добра корелација (Слика 32) за средње вредности адсорпционих променљивих. Веће одступање предвиђених вредности адсорпционих капацитета може се приметити на крају изабраног распона независних променљивих (кодираних вредности) због њиховог малог учешћа у плану дизајна.



**Слика 32.** Упоредни приказ адсорпционог капацитета у зависности од рН вредности и температуре за: површински модел експерименталних података (а), и површински модел предвиђених података (б) за адсорпцију  $\text{Cd}^{2+}$  јона.

Представљени резултати и њихова дискусија указују на то да је предвиђање резултата адсорпције применљивије у средњем интервалу променљивих вредности, док се на крајњим тачкама стварају веће грешке. Дакле, једна од пожељних алтернатива која је повезана са решавањем ове недоследности је коришћење смањених распона променљивих вредности за вишепараметарску анализу адсорпционог процеса. С друге стране, велика тачност предвиђених резултата могла би се добити укључивањем више података у експериментални план у региону од интереса. Штавише, добијени резултати (Слика 32) дају добро предвиђање у региону променљиве од највишег интереса која одговара стању који се углавном налази у природној води, тј. рН и радној температури. Стога је прва корист повезана са смањењем великог броја потребних експеримената, као и уобичајени приступ дизајнирању адсорпционих експеримената, а са друге стране, таква методологија даје поуздане адсорпционе податке који на тај начин

доприносе заштити животне средине. Ова метода је поуздана у случајевима где је за брзо добијање резултата адсорпције потребан брзи преглед новог адсорбенса.

#### 4.13 Анализа дифузионих процеса

Корелација кинетичких података у PSO једначини даје свеобухватно разумевање временски зависног процеса адсорпције. Добијени кинетички закон и параметри перформанси уклањања арсена не могу описати и пренос масе. Ове врсте кинетичких информација постају важне када се размотри ограничење дифузије у шаржи и фиксним пуњењима. Да би се проценио корак ограничења брзине у укупном процесу, коришћени су модели дифузије унутар честица [2,212,241].

Адсорпција се обично одвија кроз неколико узастопних корака: спољашњи пренос масе (дифузија кроз масу течности), дифузија преко граничног слоја који окружује честицу (дифузија филма), дифузијски транспорт унутар унутрашње структуре адсорбента (дифузија унутар честица) и адсорпција на чврстој површини. Генерално, укупни пренос масе се може контролисати са више од једног корака у различитим фазама процеса адсорпције. Прва два корака су високо котирали, док дифузија пора и адсорпција могу да буду контролни фактори целокупног процеса. Први стрми линеарни део демонстрира пренос масе из раствора на најрасположивија адсорпциона места на спољној површини адсорбента. Други и трећи део процеса адсорпције значајно зависе од порозности адсорбента, тј. структуре пора, геометрије и густине мреже. Због градијента концентрације, јони дифундирају кроз масу раствора и систем макро-, мезо- и микропора, простирући се у унутрашњост адсорбента, стижу до свих доступних површински активних места. Отпор унутар честица успорава пренос адсорбата, тј. нето транспорт у смеру променљивог временски зависног градијента концентрације. У завршној фази процеса, адсорпција се одвија малом брзином све док се не постигне засићење свих расположивих места на површини.

Динволд-Вагнер [242] (Д-В) су извели једначине за анализу реакције у чврстом стању на основу другог Фиковог закона и закона дифузије у/из сфере. Дијаграм

$\log(1-(q/q_t)^2) \sim t$  (једначине 49–50) даје константу  $K$  као меру корака ограничавања брзине.

Динвалд-Вагнер-ова једначина је у почетку пројектована за проучавање реакција између чврсте и гасовите фазе, с обзиром на најспорији корак у процесу - дифузију у, или из чврстих честица. Поред тога, он се такође често користио за реакције између чврстих супстанци како би се утврдило да ли је дифузија унутар честица примарни корак контроле брзине или не. Д-В релације се могу представити једначинама (48) и (49):

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp[-n^2 Kt] \quad (48)$$

$$\log \left( 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{K}{2.303} t \quad (49)$$

Дијаграм зависности  $\log(1-(q/q_t)^2) \sim t$  треба да прикаже линеарну зависност одакле би се константа брзине израчунала из нагиба корелационе линије. Д-В се са разлогом користе за описивање различитих врста адсорпционих система и процена кинетике адсорпције. Серин и Еликсон [243] су изразили Динвалд-Вагнерову једначину у облику парцијалног одигравања реакције (једначина (50)):

$$k_{D-w}t = \frac{\pi^2}{r^2} Dt = \ln \frac{6}{\pi^2(1-\alpha)} = -\log \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) \quad (50)$$

где је

$r$  - почетни радијус реакционе честице,  $\alpha$  - је фракциони завршетак реакције за време  $t$ ,  $D$  - је коефицијент дифузије за мигрирајуће врсте, и  $k_{D-w}$  - је Динвалд-Вагнерова константа изотермне реакције,  $q_e$  и  $q_t$  - су адсорпциони капацитети адсорбента ( $\text{mg g}^{-1}$ ) у равнотежи и при одговарајућем времену  $t$ .

Типични модел дифузије унутар честица је модел хомогене дифузије чврсте фазе (HSDM), који може описати пренос масе у аморфној и хомогеној сфери. HSDM модел дефинише тростепени процес:

(1) адсорбат дифундује кроз слој течног филма који окружује честицу адсорбента;

(2) адсорбат се адсорбује из течне фазе на површину честице адсорбента и



(3) адсорбат дифундује унутар површине честице адсорбента док не достигне адсорпциона места [244,245].

Кранк (*Crank*) и Скеланд (*Skeland*)[246] су дали решење диференцијалне једначине (51) представљено једначинама (52-54). Генерално, HSDM предвиђа дифузију молекула са спољне површине честице адсорбента кроз површину пора до места адсорпције и претпоставља да је унутрашњи пренос масе последица површинске дифузије и да је отпорност на дифузију запремине пора занемарљива [165,247].

Хомогени модел чврсте дифузије (HSDM) је представљен једначином (51) [202] у диференцијалној форми. Помоћу модела HSDM може се описати пренос масе на аморфној и хомогеној сфери. Године 1956., Кранк (*Crank*) је случај сфере која је слободна у раствору, при константној концентрацији раствора на површини, и уз занемаривање отпора спољног филма, приказао једначином (52). По други пут дата је једначина (53) чија је линеарна форма представљена једначином (54). У последњих неколико година HSDM се примењује на разне адсорпционе системе, као што је уклањање салицилне киселине из водених раствора умреженим полимерним адсорбентима или пентакlorофенолом(-има) на активном угљенику.

HSDM модел се може описати помоћу следећих једначина:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (51)$$

где је

$D_s$  - коефицијент дифузије унутар честица,  $r$  - радијални положај, и  $q$  - је временски зависан адсорпциони капацитет. Тачно решење једначине (51) за дефинисане адсорпционе услове (занемарљив отпор спољашњег филма) дао је Кранк [202]:

$$\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp \left[ \frac{-D_s t \pi^2 n^2}{R^2} \right] \quad (52)$$

$$\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \left( \frac{-D_s \pi^2 t}{R^2} \right) \quad (53)$$

Слично, вредност  $D_s$  из дугорочних података се могу одредити из дијаграма

$\ln(q / q_s) - t$ .

$$\ln\left(1 - \frac{\bar{q}}{q_\infty}\right) = \frac{-D_s \pi^2}{R^2} t + \ln \frac{6}{\pi^2} \quad (54)$$

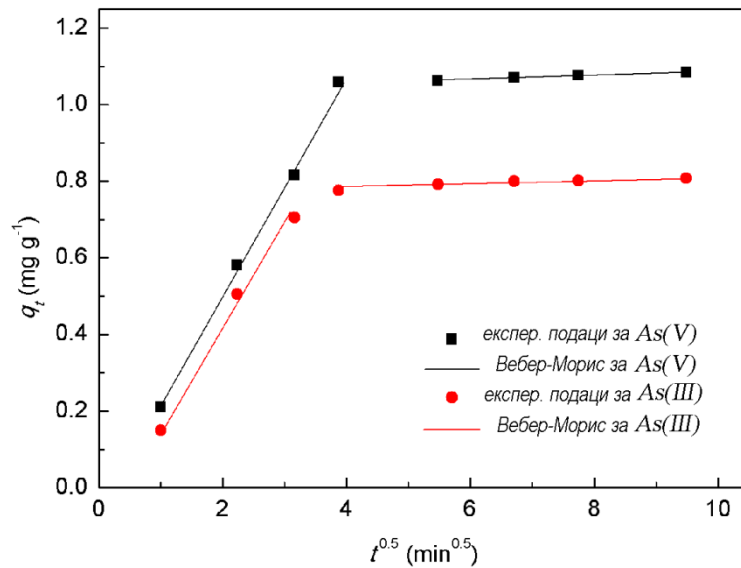
Једначина (54) описује промену брзине површинске концентрације  $q$  са временом  $t$  на било којој удаљености  $r$  од центра честице адсорбента током процеса адсорпције за константне граничне услове, и развијену нелинеарну једначину за укупну масу адсорбата присутну на површини по јединици тежине адсорбента  $q_t$  за одређено време контакта  $t$ . Без ограничења дифузије филма, ова нелинеарна једначина може се генерализовати у не-димензионалну. Једначине модела HSDM решавају се нумерички, за једно решење са униформном величином адсорбента (једначина (49)). Међутим, вероватно ће се обарати претпоставка о константној површинској концентрацији за HSDM за дужа времена. Стога једначина која је горе разматрана углавном важи у одређено време.

Вебер и Морис (В-М) су пронашли да у многим случајевима адсорпције, количина растворене супстанце варира пропорционално у зависности од вредности  $t^{1/2}$ . Ово се може представити изразом једначине (55) [248]:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (55)$$

Према датој једначини, зависност  $q_t$  од  $t^{1/2}$  је стварна линија са нагибом  $k_{int}$  и пролази кроз координатни почетак када је дифузија унутар честица ограничавајући реакциони корак. Ако то није случај, адсорпциона кинетика може се истовремено контролисати дифузијом филма и дифузијом унутар честица.

Резултати корелације кинетичких података са Д-В и HSDM су дати у Табели 33. Поједностављена анализа доприноса дифузионог процеса може се добити коришћењем Вебер-Морисове једначине (55) (В-М). Резултати по моделу В-М показују две линеарне праве (Слика 33), са брзом кинетиком у првој фази и спорим постизањем равнотеже у другој.



**Слика 33.** Модел дифузије унутар честице за кинетику As(III) и As(V) на T–Cu(A) адсорбенту ( $C_i = 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $m/V = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ , pH = 6, T = 298 K)

Због градијента концентрације адсорбат путује од масе аксијалном конвекцијом и Брауновом дифузијом, на површину честица. Високи нагиб корелационе линије указује на брзи пренос спољне масе са рутинског раствора на најдоступнију површину адсорбента и лако доступну површину макропора. Боља кинетика, тј. брже засићење спољашњих и лако доступних површинских адсорпционих места, добијено је за мање честице T–Cu(A) адсорбента (Табела 33) због развијене површине [2] и пожељног односа броја површински активних места и масе адсорбента. Линије корелације не пролазе кроз почетак што упућује на допринос других процеса укупном отпору на пренос масе, тј. доприносу дифузије филма.

Након засићења спољне површине уследио је пренос раствора унутар честице. Раствор се преноси у унутрашњост честица дифузијом пора, а коначни корак се успоставља адсорпционом/десорпционом равнотежом. Други део корелационе линије указује на веома велику зависност адсорпције од порозности адсорбента (геометрија/структура пора) [165,247]. Временски зависни пренос масе опада услед отпорности на дифузију унутар честица што успорава транспорт адсорбата до тачке засићења успостављањем адсорпционе/десорпционе равнотеже. Резултати В-М корелације кинетичких података дати су у Табели 33.

**Табела 33.** Константе брзине дифузионе кинетике Д-В, HSDM и В-М модела за адсорпцију As(V) и As(III) на Т-Сu(А-С)

Кинетички модел	Константе	As(V)			As(III)		
		Т-Сu(А)	Т-Сu(В)	Т-Сu(С)	Т-Сu(А)	Т-Сu(В)	Т-Сu(С)
D-V	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0268	0,0235	0,0222	0,024	0,0256	0,0191
	$R^2$	0,676	0,667	0,672	0,698	0,678	0,535
HSDM	$D_s$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	$2,86\text{E}^{-11}$	$2,62\text{E}^{-11}$	$2,52\text{E}^{-11}$	$2,69\text{E}^{-11}$	$2,77\text{E}^{-11}$	$2,10\text{E}^{-11}$
	$R^2$	0,669	0,664	0,700	0,697	0,672	0,532
В-М (Корак 1)	$k_{p1}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ )	0,152	0,148	0,122	0,146	0,141	0,135
	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,418	0,293	0,468	0,279	0,336	0,263
	$R^2$	0,998	0,997	0,986	0,967	0,995	0,997
В-М (Корак 2)	$k_{p2}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ )	0,0015	0,0075	0,0037	0,0205	0,0122	0,0004
	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	1,067	1,076	1,077	0,989	0,991	0,996
	$R^2$	0,974	0,974	0,993	0,933	0,989	0,920

Резултати корелације Д-В и HSDM методом нису статистички валидни, што указује на мању зависност од својстава адсорбента. Међутим, примећене су одговарајуће разлике у односу на анализе. Резултати корелација В-М указују на зависност од дифузионих процеса као функције величине наночестица и текстурних својстава адсорбента, где је у првој фази постојала опадајућа брзина адсорпције ( $k_{p1}$  у Табели 33), а затим пад површине за Т-Сu(А) и Т-Сu(С), од  $65.47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  до  $46.89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , истим редоследом. Разлике у специфичној површини адсорбената Т-Сu(А-С), запремина мезопора ( $0,336$  наспрам  $0,285 \text{ cm}^3$ ) и пречник мезопора ( $191,96$  наспрам  $189,22 \text{ nm}$ ) [2], додатни су фактор који регулише варијације вредности  $k_{p1}$  и  $k_{p2}$  адсорпционих процеса (Табела 33).

Да би се одредио степен дифузионих процеса, спољни и унутрашњи допринос преносу масе анализирани су према кинетичким подацима путем јединственог модела преноса масе. Када се раствор интензивно меша ( $100 - 400$  о/мин), у додиру са површином адсорбента, установљено је да ће доћи до продора граничног слоја. Сходно томе, очекује се одговарајуће смањење отпора граничног слоја [235].

У погледу ефикасности поступка, додатно је анализиран утицај брзине мешања на пренос масе Т-Сu(А-С) честица на кинетику. Да би се проценио опсег спољашњег преноса масе, примењена је методологија за кинетичко моделовање моновалентно-јонске адсорпције на зеолит [249] према једначини (56):

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = k_f a t \quad (56)$$

где је

$q_t$  (mmol g<sup>-1</sup>) - адсорпција за одговарајући прираштај времена, и  $q_e$  (mmol g<sup>-1</sup>) - је адсорбована количина у равнотежи, док је  $k_f a$  (min<sup>-1</sup>) - волуметријски коефицијент преноса масе. Аналогна методологија је коришћена за моделовање адсорпције арсена на Т-Сu.

Коефицијенти преноса масе  $k_f$  су добијени према димензионој анализи коришћењем бездимензионих квантитативних критеријума као што је Шервуд ( $Sh$ ), једначине (8) и (9), Рејнолдс ( $Re$ ), једначина (C22), Шмидов број ( $Sc$ ), једначина (C23), и сви важе за изоловане сфере [250]:

$$Sh = 2 + 1.58 Re^{0.4} Sc^{1/3} \quad (57)$$

$$Sh = 2 + 1.21 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (58)$$

где је

$Sh = k_f \cdot d_p / D_m$ ;  $Sc = \nu / D_m$ ;  $Re = v \cdot d_{imp} / \nu$  ( $Re = \rho_1 v \cdot d_{imp} / \mu$ ), - периферна брзина дата једначином  $v = d_{imp} N$  као брзина течности (m s<sup>-1</sup>). Где је  $d_p$  (m) - пречник честице (вредност је дата у фусноти Табеле 34),  $\nu$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) - је кинематичка вискозност течности (1,004×10<sup>-6</sup> на 20 °C),  $d_{imp}$  - је пречник ротора (m),  $D_m$  (m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) - је дифузивност арсената у води ( $D_m = 9,05 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), и  $N$ - је брзина мешања (о/мин). Једначине (57) и (58) су применљиве за следећа ограничења:  $0 \leq Sc \leq 250$ ;  $0,001 \leq Re < 5,8$ ;  $0 \leq Re < 200$ .

Дифузија унутар пора такође може успорити транспорт анализата па тако их треба и оценити. Бојд је развио дифузиони модел за линеарне изотерме. Рајхенберг [251], је применио Фуријеову трансформацију и интеграцију на изворну једначину, и добио следећу апроксимацију:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{4D_{\text{eff}}\pi^2}{d_p^2} t, \text{ for } \frac{q_t}{q_e} > 0,85 \quad (59)$$

за сферне честице,  $D_{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ) - је ефективни коефицијент дифузије, и  $d_p$  (m) - је средњи пречник честице. Усвојене су следеће променљиве:  $q_t/q_e = F$  као фракционо постигнуће равнотеже и  $B = (4D_{\text{eff}}\pi^2)/(d_p^2)$ . Добијено је да сви експериментални подаци везани за адсорпцију на Т-Cu(A-C) за  $t > 5 \text{ min}$  задовољавају критеријум  $q_t/q_e > 0,85$ , омогућавајући примену једначине (59). Израчунати параметри су дати у Табели 34.

**Табела 34.** Израчунати коефицијенти преноса масе  $k_{fa}$ ,  $D_{\text{eff}}$  и  $B$  за As(V) на Т-Cu(A-C)

адсорбент	$N$ (o/min)	$d_p^*$ (mm)	$k_{fa}^{**}$ (min <sup>-1</sup> )	$Re$	$Sh$	$k_f$ (m min <sup>-1</sup> )	$D_{\text{eff}}^X$ $10^{11}$ (m <sup>2</sup> mi)	$B$
Т-Cu(A)	100	≤ 0,020	0,0270	0,199	3,770	0,01032	5,475	0,1081
	250		0,0265	0,498	4,798	0,01314	4,332	0,0855
	400		0,0226	0,797	5,540	0,01516	3,740	0,0738
Т-Cu(B)	100	0,020	0,0205	1,494	4,729	0,00984	31,20	0,0821
	250	0,250	0,0189	3,735	6,316	0,01313	27,61	0,0727
	400		0,0161	5,976	7,459	0,01551	24,14	0,0635
Т-Cu(C)	100	0,250	0,0202	6,225	5,497	0,01125	127,9	0,0808
	250	1,500	0,0178	15,563	7,530	0,01541	104,2	0,0658
	400		0,0158	24,900	8,995	0,01841	95,36	0,0602

\*Т-Cu(A-C) пречник честица у рангу (средњи пречник честица ( $d_p = 6,40 \pm 2,2 \times 10^{-6} \text{ m}$  за Т-Cu(A),  $64,6 \pm 14,8 \times 10^{-6} \text{ m}$  за Т-Cu(B) и  $780 \pm 187,6 \times 10^{-6} \text{ m}$  за Т-Cu(C); \*\*једначина (8) је коришћена за Т-Cu(A) и Т-Cu(B) (100 и 250 o/min)

Са повећањем брзине мешања од 100 до 400 o/min,  $k_f$  вредности за Т-Cu(A) се повећавају од 8,01 до  $9,16 \times 10^{-3} \text{ m min}^{-1}$  за As(III), и од 1,03 до  $1,51 \times 10^{-2} \text{ m min}^{-1}$  за As(V) (Табела 34). Сличан тренд резултата добијен је за Т-Cu(B и C) адсорбенте. Ове мале промене повећања  $k_f$  указују на то да је отпор због дифузије спољног филма мала зависно од брзине мешања. Укупан отпор преносу масе у првом интервалу је такође повезан са дифузионим својствима јона унутар пора близу површине адсорбента. Вредност  $k_f$  била је обрнуто пропорционална дебљини филма. Низак утицај брзине мешања на промене вредности  $k_{fa}$  указује на занемарљив отпор околног спољашњег течног филма на одговарајући адсорбент, док су разлике између самих адсорбената умерене до ниске. Слични резултати

раније су објављени у студији о хидроксиапатиту у погледу његове брзине преноса масе при коришћењу  $\text{Cu}^{2+}$  јона [252].

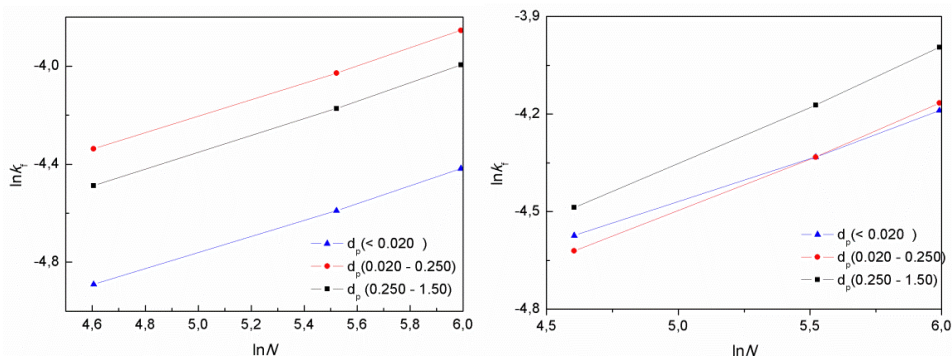
Веродостојност таквог закључка потврђује се израчунавањем  $q_t$  за  $>15$  min коришћењем једначине (56) и израчунавањем  $k_f$  вредности (Табела 34). За  $t = 20$  min, добијена је вредност  $q_t = 0,78 \text{ mg g}^{-1}$  и  $1,04 \text{ mg g}^{-1}$  за арсените и арсенате, истим редоследом (Слика 20), док је израчуната вредност значајно већа, указујући да је очекивана дифузија филма унутар пора значајан фактор за  $t > 15$  min. Показало се да је гранични отпор филма низак током адсорпције. Добијене су мале вредности и промене у поређењу са употребљеним адсорбентима.

Добијене су корелације спољашњих (запреминских) коефицијената преноса масе и брзине мешања из наредних једначина:

$$\text{za As(III): } k_f = 2,01 \times 10^{-3} \times N^{0.25} \quad (R^2=0,991) \quad (60)$$

$$\text{za As(V): } k_f = 3,93 \times 10^{-3} \times N^{0.22} \quad (R^2=0,992) \quad (61)$$

Кинетички подаци добијени интерполацијом су приказани на Сlici 34, показујући линеарну корелацију  $\ln k_f$  од  $\ln N$ .



Слика 34. Зависнот  $\ln k_f$  од фунцкије брзине мешања  $\ln N$

Линерана корелација  $\ln k_f$  у зависности од  $\ln N$  (Слика 34) добијена на основу једначина (60) и (61) може се користити за предвиђање  $k_f$ , у зависности од брзине мешања како би се избегао додатан експериментални рад.

Процена отпора на унутрашњу дифузију се изводи преко једначине (59) из линеарне корелације  $\ln(1 - q_t/q_e)$  у зависности од  $t$  како би се добио нагиб  $B$  који потиче од  $D_{\text{eff}}$  (Табела 34). Вредности  $D_{\text{eff}}$  су добијени у опсегу  $5,475 - 3,740 \times 10^{-7}$

$11 \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$  за T–Cu(A), узимају у обзир брзине обртаја од 100 до 400 о/мин. Ове вредности су скоро шест пута веће за T–Cu(B) и 24 пута веће за T–Cu(C). Занемарив допринос дифузије Кнудсена (вредност нижа четири реда величине) у односу на  $D_{\text{eff}}$  је последица: кратког средњег слободног пута и великог пречника пора ( $r_{\text{pore}}$  је у опсегу 102-122 nm) који доприносе нередовном судару са зидом пора. Генерално, може се претпоставити да Фицикијева дифузија контролише ефикасан ток адсорбата унутар поре из правца опадања градијента концентрације. Добијене су ниже вредности за сличан тренд промене  $D_{\text{eff}}$  за уклањање As(III). Висок отпор дифузије унутар честица T–Cu(A), тј. ниже вредности  $D_{\text{eff}}$  за арсенате (Табела 34), настао је услед текстурних карактеристика и порозне структуре адсорбента.

Генерално, степен дифузије раствора регулише се величином молекула/геометријом, наелектрисањем (степеном јонизације) и расподелом наелектрисања у молекулу (степен поларизације). Спецификације арсенита и арсената су зависне од рН вредности система (Слика 24). Оне указују да концентрације неутралних и депротонваних облика, тј. наелектрисаних оксианјона, због различитих дифузијских способности, утичу на укупну вредност коефицијента дифузије. Њихова мобилност зависи од повезаности/интеракција са околним молекулима воде (хидратацијска љуска) који се састоје од више или мање уређених молекула воде. Штавише, својство дифузије раствора (Табела 34) у маси кроз површину филма углавном зависи од брзине мешања и величине честица. Неочекивано је примећено и повећање ефективне дифузивности у односу на величину честица (Табела 34), при чему су, како је већ објављено, слични резултати одговарали текстуралним својствима испитиваних адсорбената [253]. Забележен је тренд пада  $B$  и са брзином мешања и са пречником честица (Табела 34). Сличан тренд смањења вредности  $B$  уочен је у опсегу од 12 до 28% за T–Cu (A–C) када је почетна концентрација метала повећана са  $C_i = 0,10$  на  $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ . Такви се феномени могу приписати супротном правцу дифузије површински ослобођених катјона/водоника [254]. Израчуната вредност  $B$  била је значајно већа од  $k_{\text{f}}$  (Табела 34), што указује на постојање отпорности на дифузију филма у почетном периоду ( $t < 15 \text{ min}$ ), док је дифузија унутар пора допринела почетним и управљачким дифузионим процесима у наредном периоду адсорпције. Може се



рећи да се нагиб платоа за  $t > 15 \text{ min}$  односи на дифузиони транспорт унутар пречника са најмањим пречником пора (микропоре). Мала зависност параметра  $B$  од брзине мешања (Табела 34) одражава значај турбулентног тока (напона смицања на површини честица) који утичу на перформансе јона кроз гранични слој и систем поре. Овај резултат је сличан ономе добијеном В-М корелацијом.

#### 4.14 Адсорпциона студија у колони са фиксираним пуњењем

Недавно су тестирани Т-Си адсорбенти за уклањање арсена у шаржном систему [2]. Погодне карактеристике Т-Си адсорбента као што су: добра механичка својства, висок адсорпциони капацитет и ефикасна поновна употреба чине их перспективним кандидатом за употребу у проточном адсорпционом систему.

Генерално, моделовање криве пробоја захтева свеобухватни математички прорачун који укључује различите феномене транспорта дифузије, као што је аксијална дисперзија, спољашњи отпор филма и дифузију унутар честица. Укључивање свих ових оперативних фактора захтева дуготрајну процедуру која ће произвести резултате мање или више прихватљивијег нивоа неизвесности. Стога се поједностављење поступка моделовања може постићи претпостављајући идеалан систем: правилна промена линеарне погонске силе и локална равнотежа, што пружа једноставан опис процеса адсорпције. На тај се начин може избећи диференцијална једначина која сегментно описује било који степен адсорпције.

Капацитет колоне,  $q_{\text{exp}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), за дату улазну концентрацију и проток, може се израчунати из експерименталних података, тј. као површина испод криве пробоја [255, 256]. Сложени поступак математичког прорачуна у одређивању капацитета адсорбента може се решити коришћењем различитих комерцијалних софтвера. Атрактивна алтернатива представља поједностављени модел моделовања, који се користи за предвиђање динамичког понашања колоне, а који не узима у обзир предвиђање пробојних криви. Више-параметарско прилагођавање експерименталних тачака коришћењем одговарајућих модела даје резултате који приближно описују перформансе адсорбента. Богатство теоријских модела, који се баве феноменима преноса масе у систему колоне са паковањем,

користе се за моделовање адсорпционог система у различитим радним условима. Да би се превазишле тешкоће математичког моделовања процеса адсорпције у систему са фиксним паковањем [257], користе се полуемпиријски модели: Јун-Нелсон [258], Бохарт-Адамс [259], Томас [260], Кларк [261], модификован одговор дозе (*MDR*) [256,262], и модел Волборска [260].

Опис динамичког понашања раствора у фиксираном паковању тешко је описати јер се процес не дешава у стабилном стању. Због потешкоћа које су повезане са одговарајућим математичким моделом адсорпционог процеса у проточном систему фиксног пуњења, поједностављено је моделовање [257] експерименталних података коришћењем пет математичких модела: Бохарт-Адамс [259], Томас [260], Јун-Нелсон [258], и модификован модел одговора дозе [256,262].

Бохарт-Адамсов модел [259] је широко у употреби за описивање адсорпције у динамичким условима. Поједностављена верзија модела је дата једначином (62):

$$\frac{c_0}{c} = \frac{1}{1 + \exp[k_{BA}(N_0 \frac{Z}{F} - C_0 t)]} \quad (62)$$

и његова линеаризована форма је (једначина (63)):

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = k_{BA} \left(N_0 \frac{Z}{F} - C_0 t\right) \quad (63)$$

где су

$C_0$  и  $C$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) - концентрације арсена улазних и излазних флуида,  $k_{BA}$  ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) - је кинетичка константа,  $F$  ( $\text{cm min}^{-1}$ ) - је линеарна брзина (однос брзине протока и површине попречног колоне),  $Z$  ( $\text{cm}$ ) - је дубина пуњења колоне,  $N_0$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) - је време потребно за пробој 50% адсорбата, и  $t$  ( $\text{min}$ ) - је време узорковања или пробоја.

Томасов модел је дат једначином (64):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{Th}\left(\frac{q_0 m}{Q} - C_0 t\right)]} \quad (64)$$

где је

$k_{Th}$  - Томасова константа брзине ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $q_0$  - је адсорбована количина у равнотежи по  $g$  адсорбента ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $m$  - је количина адсорбента у колони ( $g$ ), и  $Q$  - је брзина протока раствора који пролази кроз колону ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ). Вредност  $t$  је време протока ( $\text{min}$ ).

Јун-Нелсонов модел [258] се базира на вероватноћи смањења адсорпције за сваки молекул адсорбата и вероватноћи тачке пробоја адсорбата [258]. Једначина модела указује да нема карактеристичних података адсорбата, врсте адсорбента и физичких својстава адсорпционог слоја. Поједностављена интерпретација модела је следећа (једначина 65):

$$\frac{c_0}{c} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YN}(\theta - t)]} \quad (65)$$

и његов линеаризован облик је (једначина 66):

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = k_{YN}(\theta - t) \quad (66)$$

где је

$C$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) - излазна концентрација адсорбованих врста испуштене запремине  $V$ ,  $C_0$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) - улазна концентрација,  $k_{YN}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) - Јун-Нелсонова константа брзине,  $\theta$  ( $\text{min}$ ) - концентрација засићења. Она осликава криву пробоја где је дата зависност  $C/C_0$  од броја запремине пуњења.

Модификован модел одговора дозе, једначина (67):

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b}\right)^a}, \quad q_0 = \frac{bC_0}{m} \quad (67)$$

Параметри  $a$  и  $b$  су из модела модификованог одговора дозе.

Волборска модел, једначина (68) [263] дефинисан је из анализе адсорпције *p*-нитрофенола на АС. Утврђено је да је, почетни део криве пробијања углавном контролисан дифузијом филма (други кинетички коефицијент је константан), а профил концентрације почетне фазе се креће аксијално у колони константном брзином. На основу добијених резултата развијен је модел за описивање криве пробоја према једначини (68):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\beta\left(\frac{c_0}{N_0}t - \frac{Z}{U_0}\right)\right]} \quad (68)$$

Параметар Волборска модела  $\beta$  ( $\text{min}^{-1}$ ) - је кинетичка константа (дифузивност филма),  $U_0$  ( $\text{cm min}^{-1}$ ) - је линеарна брзина,  $Z$  (cm) - је дубина пуњења колоне, и  $N_0$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) - је концентрација засићења. Они се могу одредити из почетног линеарног пресека криве пробоја у полу-логаритамском систему кроз експерименте или корелације.

Кларков модел дат је једначином (69):

$$\frac{c}{C_0} = \left(\frac{1}{1+A\exp(-rt)}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (69)$$

$A$  и  $r$  - су Кларкови параметри, и  $n$  - је Фројндлихов параметар.

Томасов модел се често користи за процену капацитета адсорбента и предвиђања пробојних кривих, претпостављајући повратну кинетику реакције другог реда и Лангмирову изотерму [264]. Теоретски, погодно је проценити процес адсорпције тамо где су отпори спољашње и унутрашње дифузије мали [265]. Томасов модел је дат једначином (70):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{k_{Th}qm}{Q} - k_{Th}Ct \quad (70)$$

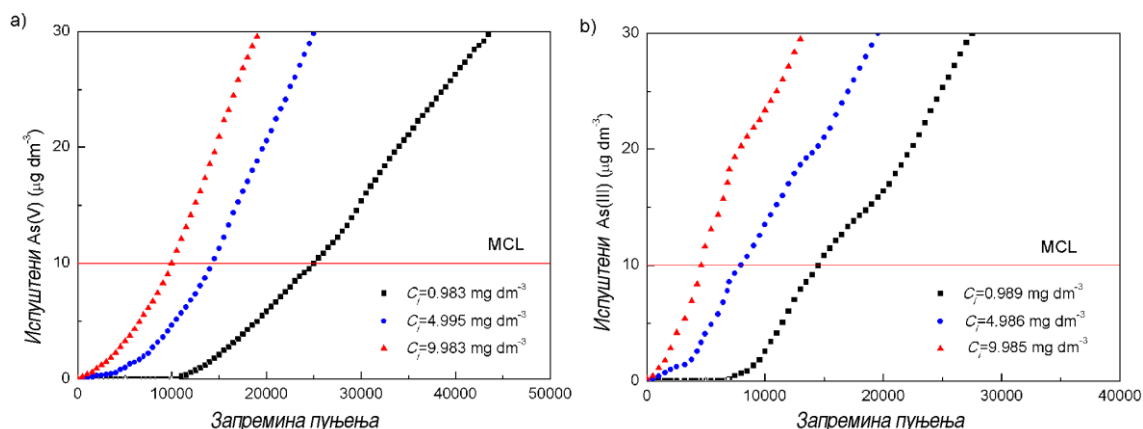
где је

$k_{Th}$  - Томасова константа брзине,  $m$  - маса адсорбента колоне. Са различитим паровима  $m$  и  $Q$ ,  $k_{Th}$  и  $q$  вредности су изведене из дијаграма  $\ln[(C/C_0)-1]$  у зависности од  $t$ .

Испитивање перформанси адсорбента у експериментима са колоном са фиксираним пуњењем захтевало је додатну оптимизацију различитих оперативних параметара: протока, концентрације адсорбата, температуре итд. Процена перформанси адсорбенса Т-Cu(A-C) извршена је помоћу моделне воде са  $C_i = 0,983, 4,995$  и  $9,983 \text{ mg dm}^{-3}$  за As(V), и  $C_i = 0,989, 4,986$  и  $9,985 \text{ mg dm}^{-3}$  за As(III), подешена на рН  $\sim 6,0$  која је пропуштена кроз колону контролисаним протоком:  $Q = 1-10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (са кораком од  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Отпадне течности су сакупљане у одређеним временским интервалима и коришћене су, након подешавања рН, за одређивање арсена помоћ *ICP-MS*. Капацитет адсорпције Т-

Cu(A-C) израчунат је према тачки пробоја, тј. броју запремине пуњења док излазна вода не постигне концентрацију арсена већу од  $10 \mu\text{g dm}^{-3}$  (максимални ниво нечистоће - MCL) у отпадној води.

Дакле, резултати перформанси T-Cu(A) у колони са фиксираним пуњењем, добијени нелинераном корелацијом са подацима адсорпције у колони, према Бохарт-Адамс, Јун-Нелсон, Томас, Кларк, MDR и Волборска моделу, коришћењем једначина (62-70), дати су у Табели 35 и Табели 36.



**Слика 35.** Крива пробоја арсена за T-Cu(A) адсорбент са моделном водом варирањем улазних концентрација за As(V) (а), и As(III) (б);  $Q = 2,26 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; ЕВСТ = 2,67 min)

Добијено је да је оптимална брзина протока  $2,26 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  за T-Cu(A),  $1,90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  за T-Cu(B) и  $1,50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  за T-Cu(C) адсорбент. Пример динамичких проточних експеримената коришћених за прорачуне капацитета адсорбената дати су на Слици 35.

**Табела 35.** Резултати корелације података колоне са фиксним пуњењем коришћењем различитих модела за уклањање As(V) са T-Cu(A) (EBCST = 2,67 min,  $Z^* = 12$  cm,  $F^{**} = 4,5$  cm min<sup>-1</sup>,  $Q = 2,26$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, pH 6,0 ± 0,2)

<b>Модел C<sub>i</sub></b>		mg dm <sup>-3</sup>	0,983	4,995	9,983
<b>Бохарт–Адамс</b>	$k_{BA}$	dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,04349	0,04201	0,04422
	$N_0$	mg dm <sup>-3</sup>	53,93	37,11	35,76
	$R^2$		0,9999	0,9999	0,9999
<b>Јун–Нелсон</b>	$k_{YN}$	min <sup>-1</sup>	0,0435	0,2101	0,4422
	$\theta_{cal}$	Min	143,8	19,79	9,538
	$\theta_{exp}$	Min	138,6	21,34	8,610
	$R^2$		0,9999	0,9999	0,9999
<b>Томасов</b>	$k_{Th}$	dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,0435	0,0440	0,0441
	$q_0$	mg g <sup>-1</sup>	86,29	75,40	57,24
	$R^2$		0,999	0,999	0,999
<b>Кларков</b>	$A$		8,193	1,747	1,472
	$r$	min <sup>-1</sup>	0,02631	0,1333	0,2960
	$n$		0,651	0,782	0,854
	$R^2$		0,9999	0,9999	0,9999
<b>MDR</b>	$a$		6,199	4,235	4,399
	$b$	mg g <sup>-1</sup>	28,20	19,11	18,54
	$R^2$		0,9999	0,9999	0,9999
<b>Волборска</b>	$\beta$	min <sup>-1</sup>	0,7817	0,5198	0,5272
	$N_0$	mg dm <sup>-3</sup>	53,93	37,11	35,76
	$R^2$		0,9999	0,9999	0,9999

\*  $Z = H$ ; \*\*  $F \equiv \gamma$

**Табела 36.** Резултати корелације података колоне са фиксним пуњењем коришћењем различитих модела за уклањање As(III) на T-Cu(A) (ЕВСТ = 2,67 min,  $Z^* = 12$  cm,  $F^{**} = 4,5$  cm min<sup>-1</sup>,  $Q = 2,26$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, pH 6,0 ± 0.2)

Модел	$C_i$	$\text{mg dm}^{-3}$	0,989	4,986	9,985
Бохарт–Адамс	$k_{BA}$	$\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,0369	0,0463	0,0479
	$N_0$	$\text{mg dm}^{-3}$	48,39	32,97	32,43
	$R^2$		0,998	0,997	0,999
Јун–Нелсон	$k_{YN}$	min <sup>-1</sup>	0,0369	0,2317	0,4789
	$\theta_{cal}$	Min	129,0	17,59	8,648
	$\theta_{exp}$	Min	131,2	19,11	7,940
	$R^2$		0,999	0,999	0,999
Томасов	$k_{Th}$	$\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,0451	0,0476	0,0509
	$q_0$	$\text{mg g}^{-1}$	55,40	48,66	39,88
	$R^2$		0,998	0,999	0,998
Кларков	A		2,763	1,547	0,2120
	r	min <sup>-1</sup>	0,0235	0,1502	0,3334
	n		0,761	0,809	0,981
	$R^2$		0,999	0,997	0,998
MDR	a		4,839	4,151	4,278
	b	$\text{mg g}^{-1}$	25,02	16,92	16,73
	$R^2$		0,999	0,999	0,999
Волборска	$\beta$	min <sup>-1</sup>	3,216	0,5094	0,5177
	$N_0$	$\text{mg dm}^{-3}$	48,39	32,97	32,43
	$R^2$		0,999	0,999	0,999

\*  $Z = H$ ; \*\*  $F \equiv \gamma$

Аналогна истраживања су изведена и за  $Q = 3$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>,  $C_i = 0,983$ ; 4,995 и 9,983 mg dm<sup>-3</sup> за As(V) и  $C_i = 0,989$ ; 4,986 и 9,985 mg dm<sup>-3</sup> за As(III) ( $F = 6$  cm min<sup>-1</sup>, ЕВСТ = 2 min). Моделовање експерименталних података коришћењем Томасовог модела дало је 40,23; 36,44 и 32,88 mg g<sup>-1</sup> за As(III) и 72,54; 66,86 и 58,78 mg g<sup>-1</sup> за As(V), истим редоследом, за T-Cu(B). Додатно повећање  $Q = 4,0$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> ( $F = 8$  cm min<sup>-1</sup>, ЕВСТ = 1.5 min) за T-Cu(B) дало је следеће резултате: 37,44; 32,29 и 29,45 mg g<sup>-1</sup> за As(III), и 66,56; 60,33 и 54,22 mg g<sup>-1</sup> за As(V). Прелиминарно истраживање изведено за T-Cu(C) дало је ниже капацитете за 15-32 % што указује на развијенију површину са више доступних адсорпционих места. Добијени резултати јасно указују да брзина протока узрокује смањење капацитета уклањања. При већим брзинама протока, спољашњи пренос масе има доминантну улогу и постиже се брзо засићење доступних места. Кратко време

задржавања у колони, тј. брзи пренос масе и спори дифузијски процеси унутар пора, изазивају засићење спољне и мезопоре површине. Смањење брзине протока, тј. повећање *ЕВСТ-а* имало је супротан ефекат на адсорпциони капацитет. Уобичајена прихватљива вредност *ЕВСТ-а* за стварну примену треба да буде у распону 8–15 min. Подешавање система проточног слоја са T–Cu(V), потенцијално применљивим адсорбентима у стварном систему за проčiшћавање воде, користећи колону од  $0,8 \times 22$  cm на  $0,85 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $ЕВСТ \approx 13 \text{ min}$ ;  $F = 0,85 \text{ cm min}^{-1}$ ;  $C_i = 0,989$  за As (V) и  $0,983 \text{ mg dm}^{-3}$  за As (III)) открило је повећање адсорпционих капацитета на  $57,26 \text{ mg g}^{-1}$  за As (III) и  $89,98 \text{ mg g}^{-1}$  за As (V) (поређење са резултатима из Табела 35 и 36), добијених помоћу модела Томас. Већа дубина пуњења при истој брзини значи функционалнија активна места за адсорпцију, а тиме је постигнута и већа ефикасност уклањања (веће време исцрпљивања). Добијено повећање капацитета одговара одговарајућој промени *ЕВСТ-а*, па ће избор параметара оперативних колона бити подвргнут додатној техно-економској анализи/обрачуна која би требала да оправда одлуку о оперативном и капиталном трошку. Добијени резултати показали су да подешавање нижег *ЕВСТ* утиче на смањење оперативних и капиталних трошкова, доприносе повећању учесталости регенерације уз истовремено мало смањење адсорпционог капацитета.

Требало би решити два важна корака у успешној оперативној примени ефикасног проточног система, дизајна и материјала и процеса. Својства материјала су дефинисана у претходном раду[2], док се у овом истраживању најважнији задатак односио на подешавање протока воде и концентрације адсорбата. Одређивање тачке пробоја важан је фактор јер дефинише капацитет медија и време потребно за регенерацију. Утицаји различитих процесних променљивих, тј. брзине протока и утицајне концентрације арсена (Табела 5) на одабрани системски одговор (време пробоја) у режиму колона, су истражени узимајући у обзир најважније променљиве процеса помоћу *RSM* методе.

Резултати указују на широк распон времена пробоја (од 8,3 до 69,4 дана) за предвиђене одговоре, што значи да су одабрани одговори веома повезани са разматраним варијаблима. Предвиђено време пробоја израчунато је помоћу две променљиве и представљено је помоћу контурних цртежа (пројекција површине



одзива као 2D раван) као на Слици 36. Квадратни модел *ANOVA* одзива површине дао је пробој времена дат у Табелама 37 и 38, а који су показали статистичку значајност квадратног модела *RSM*-а за време пробоја са *F*-вредностима 108,86, *p*-вредност <0,0001, недостатак корелације 1,25, *R*<sup>2</sup> је 0,9917, подешено *R*<sup>2</sup> било 0,9826 и предвиђено *R*<sup>2</sup> је био 0.9127. Даље, Слика 34 показује добро слагање стварних и предвиђених вредности времена пробоја. У складу са тим, потврђена је статистичка валидност модела.

**Табела 37.** *ANOVA* тест за модел одговора површине времена пробоја

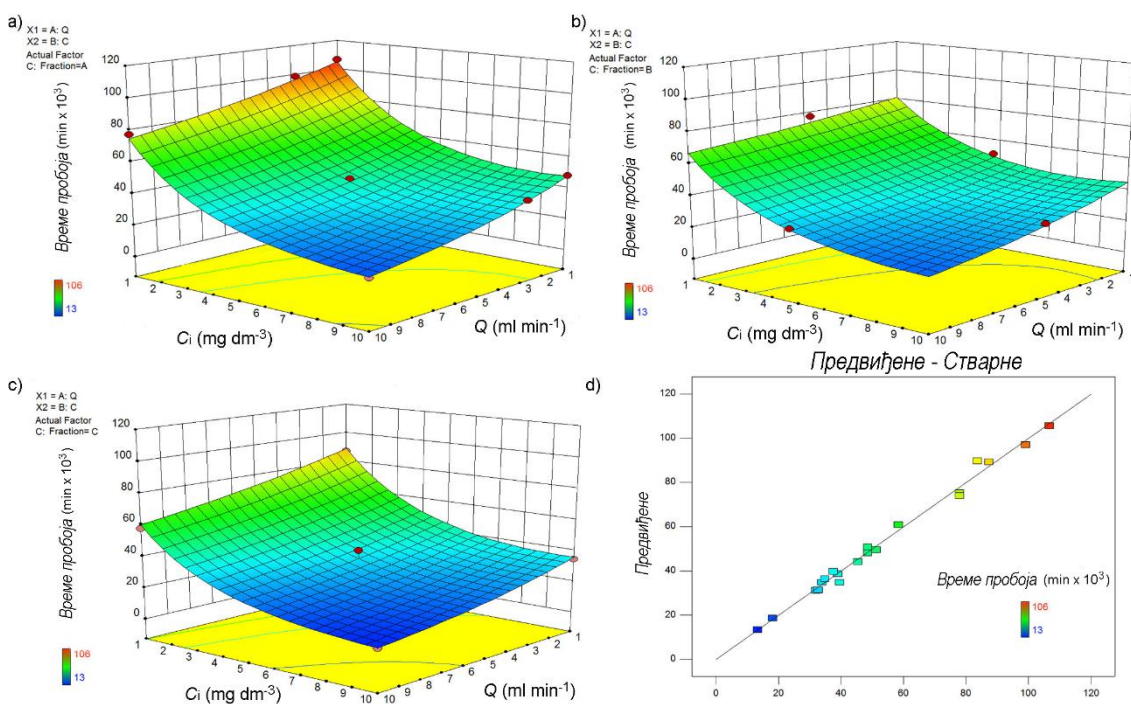
Извор	Сума квадрата	df	Средњи квадрат	F вредност	p-вредност Ver. > F	
<b>Модел</b>	5,64	11	0,51	108,86	< 0,0001	Значајан
<b>A-Q</b>	1,03	1	1,03	218,94	< 0,0001	
<b>B-Co</b>	3,59	1	3,59	763,44	< 0,0001	
<b>C-Fraction</b>	0,20	2	0,10	21,75	0,0002	
<b>AB</b>	0,20	1	0,20	42,09	< 0,0001	
<b>AC</b>	0,012	2	5,958E-3	1,27	0,3236	
<b>BC</b>	0,033	2	0,016	3,46	0,0719	
<b>A^2</b>	5,724E-4	1	5,724E-4	0,12	0,7345	
<b>B^2</b>	0,21	1	0,21	45,42	< 0,0001	
<b>Residual</b>	0,047	10	4,707E-3			
<b>Lack of Fit</b>	0,035	7	5,009E-3	1,25	0,4675	безначајан
<b>Pure Error</b>	0,012	3	4,003E-3			
<b>Cor Total</b>	5,68	21				

Модел *F*-вредности од 96,05 подразумева да је модел значајан. Постоји само 0,01% шансе да се ова велика *F*-вредност може догодити због шума. Вредности „Verov. >F“ мање од 0,0500 указује да су изрази модела значајни. У овом случају *A*, *B*, *C*, *B*<sup>2</sup> су значајни појмови модела. Вредности веће од 0,1000 говоре да изрази модела нису значајни. Ако постоји много безначајних изрази модела (не рачунајући оне потребне за подршку хијерархије), смањење модела може побољшати ваш модел. "Недостатак корелације *F*-вредности " од 1,25 значи да недостатак корелације није значајан у односу на чисту грешку. Постоји 46,75% шансе да би се „недостатак корелације *F*-вредности“ ове величине могла догодити због шума.

Табела 38. ANOVA тест квадратног модела одговора површине, анализа табеле варијанси

<b>Стд.Дев.</b>	0,69
<b>Сред. вр.</b>	3,83
<b>С.V. %</b>	1,79
<b>PRESS</b>	0,50
<b>R-квадрат</b>	0,9917
<b>Прилаг. R-квадрат</b>	0,9826
<b>Пред. R-квадрат</b>	0,9127
<b>Адекватна прецизност</b>	40,664

"Пред R-квадрат" од 0,9127 је у разумној сагласности са "Прилаг. R-квадрат" од 0,9826; тј. разлика је мања од 0,2 ."Адекватна прецизност" мери однос сигнала према шуму. Пожељан је однос већи од 4. Однос од 40,664 указује на адекватан сигнал. Овај модел се може користити за навигацију дизајна простора.



Слика 36. Дијаграми одговора површине за криве пробоја од  $C_i$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) и брзине протока  $Q$  ( $\text{cm}^{-3} \text{min}$ ) (а-ц), и међукорелације предвиђених и експерименталних вредности

Предвиђени резултати су у доброј сагласности са експерименталним резултатима (Слика 36д). Са Сlike 36б-ц, може се приметити општи тренд: крива времена пробоја се повећава са смањењем брзине протока и повећањем  $C_i$ . Ови резултати указују на добро познату чињеницу да нижи проток омогућава бољу/ефикаснију интеракцију адсорбата и адсорбента (веће време боравка) и самим тим боље перформансе колоне захваљујући ефикасној употреби адсорпционих места смештених у унутрашњој порозној мрежи (максимално исцрпљивање унутрашњих адсорпционих места). Анализом укупне везе између времена пробоја и брзине протока и  $C_i$  за повећање величине адсорбента, тј. T-Cu(A-C), могло се приметити да повећање пречника честица утиче на смањење времена у коме је постигнуто време пробоја. Према томе, Слика 36ц приказује изглед нижих времена пробијања T-Cu(C) у односу на адсорбенте T-Cu(A и B) (Сlike 36а и б). Упоредо са мањим бројем функционалних адсорпционих места, на бржу засићеност адсорпције утицала је нижа порозност, тј. мање ограничење дифузијског транспорта (с обзиром на степен развијене структуре пора). Према добијеним резултатима, већа брзина адсорпције са већим капацитетом може се добити коришћењем T-Cu(A) адсорбента, а широк опсег оперативног стања може се применити за све адсорбенте. Генерално, додатна техно-економска анализа требало би да допринесе сужавању оптималних перформанси оперативног система ради прилагођавања/оптимизације технологије која би могла бити применљива у реалном стању.

#### 4.15 PSDM моделовање резултата адсорпције у колони

Циљ постизања кратких зона преноса масе у проточном систему са фиксним пуњењем неопходан је за постизање ефикасног уклањања арсена под високим брзинама хидрауличног оптерећења, и кратким временима контакта са празним пуњењем. Адсорпциони експерименти су изведени и у малом паковању са T-Cu медијумом и резултати су обрађени коришћењем Дифузивног модела површинских пора (PSDM). На тај начин изведено је предвиђање перформанси колоне кратког пуњења како би се добили валидни резултати без наставка експерименталног рада на пилот скали. Израчунавање коефицијента спољног

преноса масе засновано је на корелацији Гниелинског са следећим ограничењима:  $Re \times Sc > 500$ ;  $0,6 \leq Sc \leq 104$ ;  $1 \leq Re < 100$ ;  $0,26 < \varepsilon < 0,935$  [266]. Математичке једначине коришћене за PSDM моделовање су дате једначинама (71)-(77).

Прорачуни коефицијента спољашњег преноса масе су засновани на Гниелински једначини (71):

$$k_f = \frac{(1+1,5(1-\varepsilon)) \times D_l}{d_p} \times (2 + 0,644 \times Re^{1/2} \times Sc^{1/3}) \quad (71)$$

где је

$Re$  - Рејнолдсов број (безјединична вредност) дата једначином (72):

$$Re = \frac{\rho_l \times \Phi \times d_p \times v_l}{\varepsilon \times \mu_l} \quad (72)$$

и  $Sc$  - Шмидов број (безјединична вредност) дата једначином (73):

$$Sc = \frac{\mu_l}{\rho_l \times D_l} \quad (73)$$

Коришћени параметри у једначинама су следећи:

$k_f$  - је коефицијент спољашњег преноса масе (израчунат за  $As(V)$  адсорпцију  $k_f = 6,52 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ),  $d_p$  - је средњи пречник честице адсорбента (средњи пречник је одређен према мерењима на уређају *MIRA TESCAN*:  $d_p = 6,40 \pm 2,2 \times 10^{-6} \text{ m}$  за T-Cu(A),  $64,6 \pm 14,8 \times 10^{-6} \text{ m}$  за T-Cu(B) и  $780 \pm 187,6 \times 10^{-6} \text{ m}$  за T-Cu(C) [2]),  $D_l$  - је дифузивност слободне течности за  $As(V)$  ( $D_l = 9,05 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  - је удео празнина пуњења ( $\varepsilon \approx 0,4$ , безјединице),  $\mu_l$  - је динамичка вискозност воде на  $20^\circ\text{C}$  ( $\mu_l = 1,002 \times 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$ ),  $\rho_l$  - је густина воде на  $20^\circ\text{C}$  ( $\rho_l = 0,9982 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ),  $\Phi$  - је фактор облика честице ( $\Phi = 1$ ), и  $v_l$  - је површна брзина течности ( $v_l = 2,65 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ).

Према порозности честица  $\varepsilon_p \approx 0,36$ , и на основу закључака о ниском ефекту површинске дифузије, коефицијент дифузије пора ( $D_p$ ) може се израчунати коришћењем једначине (74) [266]:

$$D_p = \frac{\varepsilon_p \times D_l}{\tau} \quad (74)$$

где је

$\tau$  - фактор тортуосности. Тортуосност се израчунава према једначини (75) [267]:

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (75)$$

Релативан значај унутрашњег и спољашњег отпора преноса масе може се проценити израчунавањем Биотског броја пора ( $Bi_p$ ) (једначина 76) [266]:

$$Bi_p = \frac{k_f \times d_p}{2 \times D_p} \quad (76)$$

Процена максималног третираног броја запремине пуњења ( $BV_{MAX}$ ) може се добити коришћењем једначине (77)[160]:

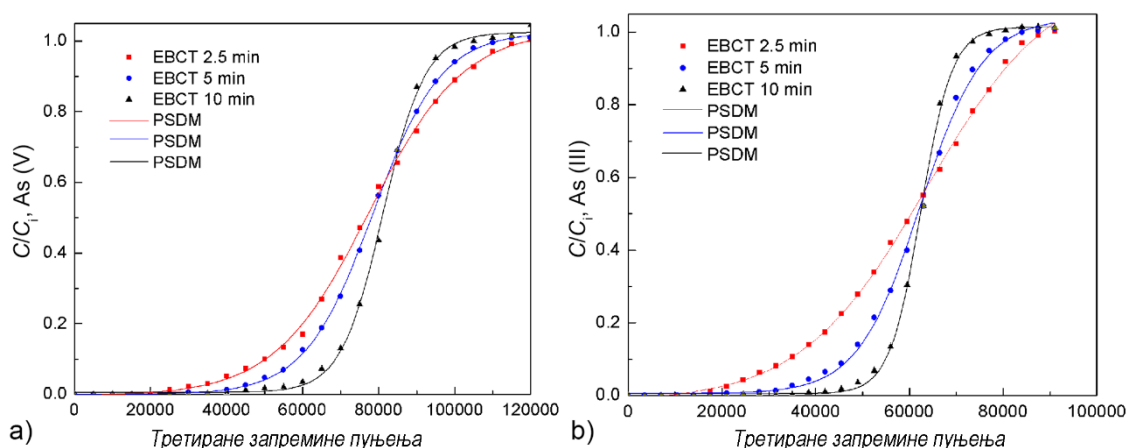
$$BV_{MAX} = (q_i \times \rho_{VED} \times 1000) / C_i \quad (77)$$

где је

$\rho_{VED}$  - густина паковања пуњења ( $\rho_{VED} \approx 1,081; 1,092$  и  $1,12 \text{ g cm}^{-3}$  за T-Cu(A-C)),  $q_i$  - адсорпциони капацитет за одговарајуће  $C_i$  и множи се са 1000 због конверзије јединице.

Порозност медијума T-Cu(A) са 4 % нанесеног бакра ( $\approx 5$  % израчунато као CuO) показује следеће адсорпционе параметре, израчунате према Фројндлиховом моделу изотерми: параметар адсорпционог капацитета  $K \approx 87,7$  и  $32,5$  ( $\mu\text{g g}^{-1})(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$  и Фројндлиховог параметра интензитета  $1/n \approx 0,62$  и  $0,65$  за As(V) и As(III), истим редоследом.

Процењена тортуосност је 7,5, што резултира коефицијентом дифузије пора ( $D_p$ ) (једначина (74)) од  $4,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Релативни значај отпорности на унутрашњи и спољни пренос масе процењен је израчунавањем биотског броја пора ( $Bi_p$ ) (једначина (76)), за који је утврђено да је за T-Cu (A-C) 4,7; 47,8 и 578,1. Вебер и остали [266] дефинисали су да за  $Bi_p > 20$ , дифузија унутар честица контролише укупни пренос масе система. Такође, израчунати коефицијент дифузије пора значајно је мањи од слободне дифузивности арсена у води. Дифузност неутралног облика арсенске киселине је  $(11,6 \pm 0,10) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (при pH <7), моновалентни арсенатни јони  $(8,12 \pm 0,10) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (при pH 4,75) и двовалентни арсенатни јони  $(7,27 \pm 0,03) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (при pH 9,2) показали су мале промене и смањење коефицијента дифузије на супрот стању јонизације. Упоредивање са  $D_p$  сугерише да дифузија пора одређује интензитет процеса преноса масе. Добијени резултати представљени су на слици 37.



**Слика 37.** Експериментални подаци и *PSDM* предикције система у пуној скали паковани са Т–Cu(A) медијумом за третман воде само са арсеном на 20 °C ( $C_i \sim 1 \text{ mg dm}^{-3}$ , pH  $6,0 \pm 0,2$ )

Као што је приказано на Слици 37, број запремина пуњења који се могу третирати до максималног нивоа нечистоћа (*MCL*) од  $10 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  директно је повезан са *BV* бројевима. *PSDM* је предвидео да се 24700 *BV* раствора As(V) може третирати на *EBCT* од 2,5 min ( $C/C_i \approx 0,01$ ). Овај број се повећава на 37900 и 52700 са порастом *EBCT* на 5, односно 10 min, истим редоследом. Слично томе, 14100, 24000 и 39500 *BV* раствора As (III) се могу третирати на *EBCT* од 2,5, 5, и 10 min, истим редоследом. Добијени резултати показали су да се више *BV* може третирати на вишим *EBCT*. Генерално, без експерименталних испитивања на пилот скали, *PSDM* моделовање је било корисно у пружању реалних капацитета медија под примењеним брзинама хидрауличног оптерећења. Штавише, максимални број третираног броја запремина пуњења ( $BV_{\text{MAX}}$ ) може се проценити коришћењем једначине (77) [160]. Највећи број запремина пуњења који се може третирати је процењен на  $\sim 95170 \text{ BV}$  за As(V) при  $C_i = 0,983 \text{ mg dm}^{-3}$ . На тај начин, без извођења експерименталног рада на пилот скали, добијени резултати дају корисне информације потребне за одлучивање о применљивости материјала у поступцима прочишћавања воде.

#### **4.16 Будући изазови**

Ови резултати представљају моделовање процеса у колони који се користе за описивање процеса динамичке адсорпције и процене употребе адсорбента. Перформансе адсорпције Т-Си адсорбента, упоредиве/веће од научно представљених/комерцијалних материјала, посматране за синтетизоване/добро окарактерисане/применљиве адсорбенте на бази бакра, могу се препознати као допринос два фактора:

(а) употреба бигра као природног материјала са високим афинитетом према редукованим врстама бакра, и

(б) развој контролне методе за таложење бакарних наноматеријала.

Намера представљеног истраживања била је посвећена раду да се постигне дубље разумевање основних принципа везаних за утицај својстава медија и морфологије/геометрије на перформансе адсорпције Т-Си адсорбента. Очигледно је да кристално паковање исталожених врста оксида бакра, изложене површине и кристалне равни показују изванредне ефекте на својства адсорбента. Према добијеним резултатима, добре адсорпционе перформансе Т-Си адсорбента биле су повезане са контролисаним таложењем врста бакра што узрокује стварање пожељних равни. Као резултат тога добија се висок афинитет, добра кинетика и ефикасно уклањање As(V) и As(III) са Т-Си. Добија се могућност вишеструке употребе у процесима третмана природних вода чак и у присуству конкурентских јона.

У претходном истраживању [2] техно-економска анализа адсорбента Т-Си указала је на повољна својства/трошкове Т–Си(А) за примену у стварном систему за пречишћавање воде. Стога су у овој студији синтетизовани адсорбенти високог капацитета и доброг афинитета који се користе за уклањање арсената из природне воде. Ефикасно уклањање арсена постигнуто је чак и при високим концентрацијама ометајућих јона. Висок капацитет уклањања са ефикасном кинетичком и предвиђеном применом у проточном систему дао је позитиван кружни показатељ у поређењу са комерцијалним адсорбентима. Добијени резултати показују да би Т-Си могао бити прихватљива алтернатива комерцијалним скупим адсорбентима који се тренутно користе.

## 5. ЗАКЉУЧАК

Модификација отпадних PAN влакана довела је до производње новог материјала применљивог за адсорпцију тешких метала из воде у циљу заштите животне средине. У овом истраживању, аминована полиакрилнитрилна влакна (AS3-PAN) успешно су припремљена у три узастопна корака аминавања отпадних PAN влакана. Резултати адсорпције и кинетичке студије доказују велику применљивост синтетизованог адсорбента. Адсорпција катјона на AS3-PAN је комплексан процес и састоји се углавном од физисорпције са доприносом хемисорпционих механизма. Капацитет адсорпције металних јона/оксианјона и афинитет AS3-PAN влакана зависе више од површинских група, рН вредности и температуре него од специфичне површине, запремине и пречника пора. Ендотермна природа адсорпционих процеса указује на то да се адсорпциони капацитет истовремено повећава с повећањем температуре.

Примена софтвера *Design expert 9* са правилним дизајном експерименталног плана показала је да се *RSM* може успешно користити за предвиђање резултата адсорпције. Ова метода омогућава добијање задовољавајућих резултата уз смањење броја експеримената, тј. 25 уместо 210 експеримената, што доводи и до финансијске користи, као и смањења отпадних материја као важне чињенице везане за заштиту животне средине. Велико преклапање експерименталних података и израчунатих резултата доказује да се ова метода може успешно користити за предвиђање резултата адсорпције.

Сигурност предвиђених резултата се може побољшати укључивањем више података у експериментални план у регији од интереса, јер је то стање које се обично налази у природној води (рН и радна температура). Дакле, главни резултати ове студије односе се на употребу отпадног PAN за производњу адсорбента високих перформанси који се користи у ограниченом броју статистички валидних експеримената који пружају свеобухватан приступ у области заштите животне средине. Трансформација отпада, користећи га као сировину за синтезу адсорбента високих перформанси, с посебном пажњом на смањење додатног стварања отпада, задовољава потребе за очувањем и побољшањем квалитета животне средине.



Високо ефикасни, јефтине адсорбенти за уклањање арсена добијени су таложењем редукованих врста бакра на природно распрострањени минерал бигар. Извршена је свеобухватна кинетичка студија која укључује процену опште кинетичког закона брзине, једначина дифузије и допринос спољне и унутрашње дифузије целокупном уклањању. Најбоље прилагођавање кинетичких података добијено је коришћењем псеудо-другог реда и кинетичких Вебер-Морис-ових модела. Дифузиони процеси унутар честица били су главни контролни фактори изузетно брзих процеса адсорпције.

Добра сагласност између  $q_{\text{exp}}$  и  $q_{\text{cal}}$  указује на повољну употребу модела Бохарт-Адамс, Јун-Нелсон и Томас за подешавање података о адсорпцији у колони, што се манифестује кроз једноставност примене и доследност у предвиђању пробојних криви и адсорпционог капацитета. Експериментални кинетички резултати показали су да су тестирани (Т-Си (А-С)) адсорбенти ефикасни и поново употребљиви за уклањање арсена из природне воде, тј. у присуству конкурентних јона фосфата, хромата и силиката, у шаржном режиму рада. На тај начин би се могла дефинисати два главна циља у овом истраживању:

1. једноставна и продуктивна валоризација Т-Си адсорбента, и
2. употреба *RSM* методе за одређивање времена пробоја како би се смањио број експеримената.

Сви решени задаци у складу су са тренутном политиком заштите животне средине и дефинисаном потребом за развијањем нових ефикасних адсорбената који се примењују у поступцима уклањања загађивача из воде.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Issa N Ben, Rajaković-Ognjanović VN, Marinković AD, Rajaković L V. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. *Anal Chim Acta* 2011;706:191–8. doi:10.1016/j.aca.2011.08.015.
- [2] Bajić ZJ, Veličković ZS, Djokić VR, Perić-Grujić AA, Ersen O, Uskoković PS, et al. Adsorption Study of Arsenic Removal by Novel Hybrid Copper Impregnated Tufa Adsorbents in a Batch System. *CLEAN - Soil, Air, Water* 2016;44:1477–88. doi:10.1002/clen.201500765.
- [3] Božo D, Milena B-T, Jasmina A. *Kontrola kvaliteta vode za piće od izvorišta do potrošača*. Novi Sad: 2015.
- [4] Gavrilović L, Gavrilović D. *Geografija 1*. Beograd: ZUNS. 2007.
- [5] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. n.d.
- [6] Wynne B. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Encycl. Glob. Heal.*, 2455 Teller Road, Thousand Oaks California 91320 United States: SAGE Publications, Inc.; n.d. doi:10.4135/9781412963855.n24.
- [7] Duruibe JO, Ogwuegbu MOC, Egwurugwu JN. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Int J Phys Sci* 2007;2:112–8.
- [8] Stožinić S, Mikić M. *Zagađenje radne sredine u metalurgiji olova TREPČA*. 1978.
- [9] Ram MS, Singh L, Suryanarayana MV, Alam ST. Effect of Iron, Nickel and Cobalt on Bacterial Activity and Dynamics During Anaerobic Oxidation of Organic Matter. *Water Air Soil Pollut* 2000;117:305–12.
- [10] Goyer RA. Factors Influencing Metal Toxicity. *Met. Toxicol.*, Elsevier; 1995, p. 31–45. doi:10.1016/B978-0-12-294375-1.50006-4.
- [11] Goyer RA. Toxic and essential metal interactions. *Annu Rev Nutr* 1997;17:37–50. doi:10.1146/annurev.nutr.17.1.37.
- [12] Glotzer DE. Management of Childhood Lead Poisoning: Strategies for Chelation. *Pediatr Ann* 1994;23:606–15. doi:10.3928/0090-4481-19941101-09.

- [13] Flora SJS, Flora G, Saxena G. Environmental occurrence, health effects and management of lead poisoning. *Lead*, Elsevier; 2006, p. 158–228. doi:10.1016/B978-044452945-9/50004-X.
- [14] Järup L. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull* 2003;68:167–82. doi:10.1093/bmb/ldg032.
- [15] Stoeppler M. *Cadmium*. Wiley; 1991.
- [16] Muñoz E, Palmero S. Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. *Food Chem* 2006;94:478–83. doi:10.1016/j.foodchem.2005.01.022.
- [17] Godt J, Scheidig F, Grosse-Siestrup C, Esche V, Brandenburg P, Reich A, et al. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol* 2006;1:22. doi:10.1186/1745-6673-1-22.
- [18] Jin T, Nordberg M, Frech W, Dumont X, Bernard A, Ye T, et al. Cadmium biomonitoring and renal dysfunction among a population environmentally exposed to cadmium from smelting in China (ChinaCad). *Biometals* 2002;15:397–410. doi:10.1023/A:1020229923095.
- [19] Gaurav D, Preet S, Dua KK. Chronic Cadmium Toxicity in Rats: Treatment with Combined Administration of Vitamins, Amino Acids, Antioxidants and Essential Metals. *J Food Drug Anal* 2010;18:464–70.
- [20] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* 2011;92:407–18. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [21] Alyüz B, Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J Hazard Mater* 2009;167:482–8. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.006.
- [22] Zhao X, Höll WH, Yun G. Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water. *Water Res* 2002;36:851–8. doi:10.1016/S0043-1354(01)00289-5.
- [23] Kurniawan TA, Chan GYS, Lo W-H, Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem Eng J* 2006;118:83–98. doi:10.1016/j.cej.2006.01.015.
- [24] Hankins NP, Lu N, Hilal N. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Sep Purif Technol* 2006;51:48–56. doi:10.1016/j.seppur.2005.12.022.

- [25] Beltrán Heredia J, Sánchez Martín J. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. *J Hazard Mater* 2009;165:1215–8. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.104.
- [26] Chang Q, Wang G. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chem Eng Sci* 2007;62:4636–43. doi:10.1016/j.ces.2007.05.002.
- [27] Sharma S, editor. *Heavy Metals In Water*. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2014. doi:10.1039/9781782620174.
- [28] Pavasant P, Apiratikul R, Sungkhum V, Suthiparinyanont P, Wattanachira S, Marhaba TF. Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour Technol* 2006;97:2321–9. doi:10.1016/j.biortech.2005.10.032.
- [29] Mohanty K, Das D, Biswas MN. Preparation and characterization of activated carbons from *Sterculia alata* nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater. *Adsorption* 2006;12:119–32. doi:10.1007/s10450-006-0374-2.
- [30] Rashed MN, editor. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*. InTech; 2013. doi:10.5772/55953.
- [31] Hernandez-Ramirez O, Holmes SM. Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *J Mater Chem* 2008;18:2751. doi:10.1039/b716941h.
- [32] Guo Y, Yang L, Wang X. The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *J Environ Anal Toxicol* 2012;02. doi:10.4172/2161-0525.1000150.
- [33] Ayotamuno MJ, Kogbara RB, Ogaji SOT, Probert SD. Bioremediation of a crude-oil polluted agricultural-soil at Port Harcourt, Nigeria. *Appl Energy* 2006;83:1249–57. doi:10.1016/j.apenergy.2006.01.003.
- [34] Panday KK, Prasad G, Singh VN. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Res* 1985;19:869–73. doi:10.1016/0043-1354(85)90145-9.
- [35] Khraisheh M, Aldeges Y, Mcminn W. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chem Eng J* 2004;99:177–84. doi:10.1016/j.cej.2003.11.029.
- [36] Montinaro S, Concas A, Pisu M, Cao G. Immobilization of heavy metals in

- contaminated soils through ball milling with and without additives. *Chem Eng J* 2008;142:271–84. doi:10.1016/j.cej.2007.12.003.
- [37] Macch G, Marani D, Tiravanti G. Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environ Technol Lett* 1986;7:431–44. doi:10.1080/09593338609384430.
- [38] Renge VC, Khedkar S V, Pande S V. Removal of heavy metals from wastewaters using low cost adsorbents: A review. *Sci Rev Chem Commun* 2012;2:580. doi:10.1002/nadc.201290211.
- [39] Đukić A. Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmotionit/kaolinit/glina-titan(IV)dioksid. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2015.
- [40] Phan NH, Rio S, Faur C, Le Coq L, Le Cloirec P, Nguyen TH. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon N Y* 2006;44:2569–77. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.048.
- [41] Lu C, Xu S, Wang M, Wei L, Liu S, Liu C. Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke. *Carbon N Y* 2007;45:206–9. doi:10.1016/j.carbon.2006.10.003.
- [42] Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Sep Purif Technol* 2002;26:137–46. doi:10.1016/S1383-5866(01)00155-1.
- [43] Malik DJ, Strelko V, Streat M, Puziy AM. Characterisation of novel modified active carbons and marine algal biomass for the selective adsorption of lead. *Water Res* 2002;36:1527–38. doi:10.1016/S0043-1354(01)00348-7.
- [44] Shim J-W, Park S-J, Ryu S-K. Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon N Y* 2001;39:1635–42. doi:10.1016/S0008-6223(00)00290-6.
- [45] Rangel-Mendez JR, Streat M. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Res* 2002;36:1244–52. doi:10.1016/S0043-1354(01)00343-8.
- [46] Masoudian SK, Sadighi S, Abbasi A. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bull Chem React Eng*

- Catal 2013;8. doi:10.9767/bcrec.8.1.4321.54-60.
- [47] Vaca Mier M, López Callejas R, Gehr R, Jiménez Cisneros BE, Alvarez PJ. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Water Res 2001;35:373–8. doi:10.1016/S0043-1354(00)00270-0.
- [48] Babel S. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J Hazard Mater 2003;97:219–43. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- [49] Bose P, Aparna Bose M, Kumar S. Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide. Adv Environ Res 2002;7:179–95. doi:10.1016/S1093-0191(01)00125-3.
- [50] Nah IW, Hwang K-Y, Jeon C, Choi HB. Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite. Miner Eng 2006;19:1452–5. doi:10.1016/j.mineng.2005.12.006.
- [51] Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. J Hazard Mater 2012;211–212:317–31. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.016.
- [52] Nassar NN. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. J Hazard Mater 2010;184:538–46. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.069.
- [53] Xu M, Wang H, Lei D, Qu D, Zhai Y, Wang Y. Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior and mechanism. J Environ Sci 2013;25:479–86. doi:10.1016/S1001-0742(12)60100-4.
- [54] Guo J, Liu J-H, Wang L-Y, Liu H. Modification of ultrafiltration membranes with carbon nanotube buckypaper for fouling alleviation. Membr Water Treat 2015;6:1–13. doi:10.12989/mwt.2015.6.1.001.
- [55] Tripathy SS, Bersillon J-L, Gopal K. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions. Desalination 2006;194:11–21. doi:10.1016/j.desal.2005.10.023.
- [56] Su Q, Pan B, Wan S, Zhang W, Lv L. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water. J Colloid Interface Sci 2010;349:607–12. doi:10.1016/j.jcis.2010.05.052.
- [57] Sen TK, Sarzali MV. Removal of cadmium metal ion (Cd<sup>2+</sup>) from its aqueous solution by aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): A kinetic and equilibrium study. Chem

- Eng J 2008;142:256–62. doi:10.1016/j.cej.2007.12.001.
- [58] Liang P, Shi T, Li J. Nanometer-size titanium dioxide separation/preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample. *Int J Environ Anal Chem* 2004;84:315–21. doi:10.1080/03067310310001640456.
- [59] Engates KE, Shipley HJ. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. *Environ Sci Pollut Res* 2011;18:386–95. doi:10.1007/s11356-010-0382-3.
- [60] Shipley HJ, Engates KE, Grover VA. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion. *Environ Sci Pollut Res* 2013;20:1727–36. doi:10.1007/s11356-012-0984-z.
- [61] Eren E. Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms. *J Hazard Mater* 2009;165:63–70. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.066.
- [62] Amin MN, Kaneco S, Kitagawa T, Begum A, Katsumata H, Suzuki T, et al. Removal of Arsenic in Aqueous Solutions by Adsorption onto Waste Rice Husk. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:8105–10. doi:10.1021/ie060344j.
- [63] Allen SJ, Whitten LJ, Murray M, Duggan O, Brown P. The Adsorption of Pollutants by Peat, Lignite and Activated Chars. *J Chem Technol Biotechnol* 1997;68:442–52. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<442::AID-JCTB643>3.0.CO;2-2.
- [64] Sneddon IR, Garelick H, Valsami-Jones E. An investigation into arsenic(V) removal from aqueous solutions by hydroxylapatite and bone-char. *Mineral Mag* 2005;69:769–80. doi:10.1180/0026461056950287.
- [65] Gräfe M, Power G, Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy* 2011;108:60–79. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.004.
- [66] Gräfe M, Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. *Hydrometallurgy* 2011;108:46–59. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.005.
- [67] Pradhan J, Das SN, Das J, Rao SB, Thakur RS. Characterization of Indian red

- muds and recovery of their metal values. *Light Met* 1996:87–92.
- [68] Roach G, Jamieson E, Pearson N, Yu AB. Effect of Particle Characteristics on the Solids Density of Bayer Mud Slurries. *Essent. Readings Light Met.*, Cham: Springer International Publishing; 2016, p. 417–24. doi:10.1007/978-3-319-48176-0\_56.
- [69] Paramguru RK, Rath PC, Misra VN. Trends in red mud utilization – A review. *Miner Process Extr Metall Rev* 2004;26:1–29. doi:10.1080/08827500490477603.
- [70] Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G. Chapter 7 Modified Clays and Clay Minerals, 2006, p. 261. doi:10.1016/S1572-4352(05)01007-X.
- [71] Uddin F. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals. *Metall Mater Trans A* 2008;39:2804–14. doi:10.1007/s11661-008-9603-5.
- [72] Mitić A. Priprema sorbenata na bazi montmorionita za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz vode. 2013.
- [73] Ullmann F, Gerhartz W, Yamamoto YS, Campbell FT, Pfefferkorn R, Rounsaville JF. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons; 1986.
- [74] Bhattacharyya KG, Gupta S Sen. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination* 2011;272:66–75. doi:10.1016/j.desal.2011.01.001.
- [75] Chaari I, Fakhfakh E, Chakroun S, Bouzid J, Boujelben N, Feki M, et al. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *J Hazard Mater* 2008;156:545–51. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.080.
- [76] Eloussaief M, Benzina M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2010;178:753–7. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.004.
- [77] Gupta S Sen, Bhattacharyya KG. Treatment of water contaminated with Pb(II) and Cd(II) by adsorption on kaolinite, montmorillonite and their acid-activated forms. *Indian J Chem Technol* 2009;16:457–70.
- [78] Hongo T, Yoshino S, Yamazaki A, Yamasaki A, Satokawa S. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Appl Clay Sci* 2012;70:74–8. doi:10.1016/j.clay.2012.09.016.
- [79] Oubagaranadin JUK, Murthy ZVP, Mallapur VP. Removal of Cu(II) and Zn(II)



- from industrial wastewater by acid-activated montmorillonite-illite type of clay. *Comptes Rendus Chim* 2010;13:1359–63. doi:10.1016/j.crci.2010.05.024.
- [80] Suraj G, Iyer CSP, Rugmini S, Lalithambika M. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour. *Appl Clay Sci* 1997;12:111–30. doi:10.1016/S0169-1317(96)00044-0.
- [81] Guerra DL, Airoidi C, Lemos VP, Angélica RS. Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *J Hazard Mater* 2008;155:230–42. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.054.
- [82] Vieira MGA, Neto AFA, Gimenes ML, da Silva MGC. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J Hazard Mater* 2010;177:362–71. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.040.
- [83] Carvalho W, Vignado C, Fontana J. Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays. *J Hazard Mater* 2008;153:1240–7. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.083.
- [84] Ding Y, Zhang X, Liu X, Guo R. Retraction notice to “Studies on interactions of thionine with gold nanoparticles” [*Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 290 (2006) 82–88]. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2008;317:768. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.12.021.
- [85] Bhattacharyya KG, Sen Gupta S. Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution. *Appl Clay Sci* 2009;46:216–21. doi:10.1016/j.clay.2009.08.006.
- [86] Bhattacharyya K. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Appl Clay Sci* 2008;41:1–9. doi:10.1016/j.clay.2007.09.005.
- [87] Guerra DL, Airoidi C. Anchored thiol smectite clay—kinetic and thermodynamic studies of divalent copper and cobalt adsorption. *J Solid State Chem* 2008;181:2507–15. doi:10.1016/j.jssc.2008.06.028.
- [88] Sdiri A, Higashi T, Hatta T, Jamoussi F, Tase N. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chem Eng J* 2011;172:37–46.

- doi:10.1016/j.cej.2011.05.015.
- [89] Mockovčiaková A, Orolínová Z, Škvarla J. Enhancement of the bentonite sorption properties. *J Hazard Mater* 2010;180:274–81. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.027.
- [90] Sen Gupta S, Bhattacharyya KG. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:6698. doi:10.1039/c2cp40093f.
- [91] Jovic-Jovicic N, Milutinovic-Nikolic A, Grzetic I, Bankovic P, Markovic B, Jovanovic D. The influence of modification on structural, textural and adsorption properties of bentonite. *Hem Ind* 2008;62:131–7. doi:10.2298/HEMIND0803131J.
- [92] Zhao G. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review. *Open Colloid Sci J* 2011;4:19–31. doi:10.2174/1876530001104010019.
- [93] Shattar SFA, Zakaria NA, Foo KY. Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides. *Desalin Water Treat* 2016;57:13645–77. doi:10.1080/19443994.2015.1065439.
- [94] Liu T, Wang R, Lu X, Li J, Hu H. Highly Zn, Mn-rich calcite in calcareous tufa from the Qixiashan Pb-Zn Mine, Nanjing: a possible candidate for Zn-Mn removal from mining impacted waters. *Sci Bull* 2009;54:1376–83. doi:10.1007/s11434-009-0011-z.
- [95] Pantić K, Bajić ZJ, Veličković ZS, Nešić JZ, Đolić MB, Tomić NZ, et al. Arsenic removal by copper-impregnated natural mineral tufa part II: a kinetics and column adsorption study. *Environ Sci Pollut Res* 2019;26:24143–61. doi:10.1007/s11356-019-05547-7.
- [96] Bajić ZJ. Primena materijala na bazi kalcita i apatita za uklanjanje teških metala iz površinskih voda sa lokacija na kojima se vrši aktiviranje ubojnih sredstava, doktorska disertacija. Univerzitet odbrane, Vojna akademija, 2016.
- [97] Martinčić D, Kwokal Ž, Branica M. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments II. The Krka River Estuary and the Kornati Islands (Central Adriatic Sea). *Sci Total Environ* 1990;95:217–25. doi:10.1016/0048-9697(90)90066-4.
- [98] Kampouroglou E, Economou-Eliopoulos M. Natural contamination by As and

- heavy metals in soil, their bio-accumulation and potential sources: the case of a travertine limestone quarry, Greece. *Open Geosci* 2013;5. doi:10.2478/s13533-012-0122-y.
- [99] Mohan D, Pittman CU. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J Hazard Mater* 2007;142:1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [100] Saleh TA, Agarwal S, Gupta VK. Synthesis of MWCNT/MnO<sub>2</sub> and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate. *Appl Catal B Environ* 2011;106:46–53. doi:10.1016/j.apcatb.2011.05.003.
- [101] Vaiano V, Iervolino G, Sannino D, Rizzo L, Sarno G, Farina A. Enhanced photocatalytic oxidation of arsenite to arsenate in water solutions by a new catalyst based on MoO<sub>x</sub> supported on TiO<sub>2</sub>. *Appl Catal B Environ* 2014;160–161:247–53. doi:10.1016/j.apcatb.2014.05.034.
- [102] Đorđević V, Đorđević P, Milovanović D. *Osnovi petrologije*. Nauka, Beograd; 1991.
- [103] [www.ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/alpha/alpha3.html](http://www.ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/alpha/alpha3.html) n.d.
- [104] Colella C, Mumpton FA, editors. *Natural Zeolites for the Third Millennium*. Napoli: De Frede-Editore; 2000.
- [105] Martinson CA, Reddy KJ. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 2009;336:406–11. doi:10.1016/j.jcis.2009.04.075.
- [106] Nataraj SK, Yang KS, Aminabhavi TM. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. *Prog Polym Sci* 2012;37:487–513. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.
- [107] Feng Q, Wang X, Wei A, Wei Q, Hou D, Luo W, et al. Surface modified polyacrylonitrile nanofibers and application for metal ions chelation. *Fibers Polym* 2011;12:1025–9. doi:10.1007/s12221-011-1025-0.
- [108] Neghlani PK, Rafizadeh M, Taromi FA. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: Comparison with microfibers. *J Hazard Mater* 2011;186:182–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.121.
- [109] Chigome S, Darko G, Torto N. Electrospun nanofibers as sorbent material for

- solid phase extraction. *Analyst* 2011;136:2879. doi:10.1039/c1an15228a.
- [110] Ko YG, Choi US. Observation of metal ions adsorption on novel polymeric chelating fiber and activated carbon fiber. *Sep Purif Technol* 2007;57:338–47. doi:10.1016/j.seppur.2007.03.028.
- [111] Ma N, Yang Y, Chen S, Zhang Q. Preparation of amine group-containing chelating fiber for thorough removal of mercury ions. *J Hazard Mater* 2009;171:288–93. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.001.
- [112] Kiani GR, Sheikhloie H, Arsalani N. Heavy metal ion removal from aqueous solutions by functionalized polyacrylonitrile. *Desalination* 2011;269:266–70. doi:10.1016/j.desal.2010.11.012.
- [113] Deng S. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms. *Water Res* 2004;38:2424–32. doi:10.1016/S0043-1354(04)00122-8.
- [114] Deng S, Bai R. Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers. *J Colloid Interface Sci* 2004;280:36–43. doi:10.1016/j.jcis.2004.07.007.
- [115] Zhang L, Zhang X, Li P, Zhang W. Effective Cd<sup>2+</sup> chelating fiber based on polyacrylonitrile. *React Funct Polym* 2009;69:48–54. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2008.10.008.
- [116] Kampalanonwat P, Supaphol P. Preparation and Adsorption Behavior of Aminated Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Mats for Heavy Metal Ion Removal. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2:3619–27. doi:10.1021/am1008024.
- [117] Ko YG, Choi US, Kim TY, Ahn DJ, Chun YJ. FT-IR and Isotherm Study on Anion Adsorption onto Novel Chelating Fibers. *Macromol Rapid Commun* 2002;23:535. doi:10.1002/1521-3927(20020601)23:9<535::AID-MARC535>3.0.CO;2-S.
- [118] Ko YG, Choi US, Park YS, Woo JW. Fourier transform infrared spectroscopy study of the effect of pH on anion and cation adsorption onto poly(acrylamidino diethylenediamine). *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2004;42:2010–8. doi:10.1002/pola.20057.
- [119] Shin DH, Ko YG, Choi US, Kim WN. Synthesis and characteristics of novel chelate fiber containing amine and amidine groups. *Polym Adv Technol*

- 2004;15:459–66. doi:10.1002/pat.496.
- [120] Shin DH, Ko YG, Choi US, Kim WN. Design of High Efficiency Chelate Fibers with an Amine Group To Remove Heavy Metal Ions and pH-Related FT-IR Analysis. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:2060–6. doi:10.1021/ie030696f.
- [121] Todorov NG, Valkov EN, Stoyanova MG. Chemical modification of poly(acrylonitrile) with amines. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1996;34:863–8. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19960415)34:5<863::AID-POLA15>3.0.CO;2-G.
- [122] Saeed K, Haider S, Oh T-J, Park S-Y. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. *J Memb Sci* 2008;322:400–5. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.062.
- [123] McComb ME, Gesser HD. Passive monitoring of trace metals in water by in situ sample preconcentration via chelation on a textile based solid sorbent. *Anal Chim Acta* 1997;341:229–39. doi:10.1016/S0003-2670(96)00491-6.
- [124] Horzum N, Shahwan T, Parlak O, Demir MM. Synthesis of amidoximated polyacrylonitrile fibers and its application for sorption of aqueous uranyl ions under continuous flow. *Chem Eng J* 2012;213:41–9. doi:10.1016/j.cej.2012.09.114.
- [125] Lin W, Lu Y, Zeng H. Studies of the preparation, structure, and properties of an acrylic chelating fiber containing amidoxime groups. *J Appl Polym Sci* 1993;47:45–52. doi:10.1002/app.1993.070470107.
- [126] Han Z, Dong Y, Dong S. Comparative study on the mechanical and thermal properties of two different modified PAN fibers and their Fe complexes. *Mater Des* 2010;31:2784–9. doi:10.1016/j.matdes.2010.01.015.
- [127] Deng S, Bai R, Chen JP. Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers. *J Colloid Interface Sci* 2003;260:265–72. doi:10.1016/S0021-9797(02)00243-6.
- [128] Bagheri B, Abdouss M, Aslzadeh MM, Shoushtari AM. Efficient removal of Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions from industrial effluents by hydrolyzed/thioamidated polyacrylonitrile fibres. *Iran Polym J* 2010;19:911–25.
- [129] Gong B. Synthesis of polyacrylaminoimidazole chelating fiber and properties of concentration and separation of trace Au, Hg and Pd from samples. *Talanta* 2002;57:89–95. doi:10.1016/S0039-9140(02)00005-X.

- [130] Gong B, Li X, Wang F, Xu H, Chang X. Synthesis of polyacrylamidamine chelating fiber and properties of concentration and separation of trace metal ions from samples. *Anal Chim Acta* 2001;427:287–91. doi:10.1016/S0003-2670(00)01198-3.
- [131] Liu R, Li Y, Tang H. Synthesis and characteristics of chelating fibers containing imidazoline group or thioamide group. *J Appl Polym Sci* 2002;83:1608–16. doi:10.1002/app.10156.abs.
- [132] Godjevargova T, Simeonova A, Dimov A. Adsorption of lead and copper on modified polyacrylonitrile bead. *J Appl Polym Sci* 2001;79:283–8. doi:10.1002/1097-4628(20010110)79:2<283::AID-APP90>3.3.CO;2-U.
- [133] Lian N, Chang X, Zheng H, Wang S, Dong Y, Lai S. Synthesis and Efficiency of a Chelating Fiber for Preconcentration and Separation of Trace Au(III) and Pd(IV) from Solution Samples. *Ann Chim* 2005;95:677–83. doi:10.1002/adic.200590078.
- [134] Chang X, Yang X, Wei X, Wu K. Efficiency and mechanism of new poly(acrylamidamine phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution. *Anal Chim Acta* 2001;450:231–8. doi:10.1016/S0003-2670(01)01387-3.
- [135] Zhang BW, Fischer K, Bieniek D, Kettrup A. Synthesis of carboxyl group containing hydrazine-modified polyacrylonitrile fibres and application for the removal of heavy metals. *React Polym* 1994;24:49–58. doi:10.1016/0923-1137(94)90136-8.
- [136] Liu R, Li Y, Tang H. Application of the modified polyacrylonitrile fiber with amino-carboxyl-tetrazine groups for the preconcentration of trace heavy metal ions. *J Appl Polym Sci* 1999;74:2631–6. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2631::AID-APP10>3.0.CO;2-3.
- [137] Liu R., Zhang B., Tang H. Synthesis and characterization of poly(acrylamidamine phosphonic-carboxyl-hydrazide) chelating fibre. *React Funct Polym* 1999;39:71–81. doi:10.1016/S1381-5148(97)00174-0.
- [138] Liu R, Zhang B, Tang H. Adsorption properties of poly(acrylamidamine phosphonic-carboxyl-hydrazide) type chelating fiber for heavy metal ions. *J Appl Polym Sci* 1998;70:7–14. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19981003)70:1<7::AID-

APP2>3.0.CO;2-V.

- [139] Milosavljević S. *Strukturne instrumentalne metode*. Beograd: 1996.
- [140] Veličković Z, Vuković GD, Marinković AD, Moldovan M-S, Perić-Grujić AA, Uskoković PS, et al. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2012;181–182:174–81. doi:10.1016/j.cej.2011.11.052.
- [141] *Elektronska mikroskopija, Centar za mikroanalizu i ispitivanje površine*. Beograd: INN „Vinča“; n.d.
- [142] Robinson DG, Ehlers U, Herken R, Herrmann B, Mayer F, Schürmann F-W. *An Introduction to Electron Microscopy (EM)*. *Methods Prep. Electron Microsc.*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1987, p. 1–21. doi:10.1007/978-3-642-48848-1\_1.
- [143] Bodzioch S, Ogiela MR. New approach to gallbladder ultrasonic images analysis and lesions recognition. *Comput Med Imaging Graph* 2009;33:154–70. doi:10.1016/j.compmedimag.2008.11.003.
- [144] Jovanović S, Jeremić K, Djonlagic J. *Karakterisanje polimera*. Beograd: Tehnološko metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu; 2007. doi:10.2298/HEMIND0706376D.
- [145] Nermut M V. *Techniques for Electron Microscopy (2nd edition)*. vol. 7. 2007. doi:10.1002/jobm.19670070222.
- [146] Hubisz JL. *Principles of Physical Optics*: C.A. Bennett. *Phys Teach* 2010;48:495–495. doi:10.1119/1.3488211.
- [147] Larkin PJ. *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier; 2011. doi:10.1016/C2010-0-68479-3.
- [148] Brandon D, Kaplan WD. *Microstructural Characterization of Materials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2008. doi:10.1002/9780470727133.
- [149] Zhang Y, He H, Gao C, Wu J. Covalent Layer-by-Layer Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Click Chemistry. *Langmuir* 2009;25:5814–24. doi:10.1021/la803906s.
- [150] Gode F, Pehlivan E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *J Hazard Mater* 2006;136:330–7. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.021.

- [151] Annadurai G, Ling LY, Lee J-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J Hazard Mater* 2008;152:337–46. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.002.
- [152] W.J. Weber Jr. JCM. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J Sanit Eng Div* 1963;89:31–59.
- [153] Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 2010;156:2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [154] Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharaei A, Chao H-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res* 2017;120:88–116. doi:10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [155] Weber TW, Chakravorti RK. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J* 1974;20:228–38. doi:10.1002/aic.690200204.
- [156] Badinand A, Boucherle A, Charbonnier C. *Bulletin de la Societe Chimique de France*. 1958.
- [157] Vuković GD, Marinković AD, Škapin SD, Ristić MĐ, Aleksić R, Perić-Grujić AA, et al. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2011;173:855–65. doi:10.1016/j.cej.2011.08.036.
- [158] American Society for Testing and Materials. ASTM D1617-07, Standard Test Method for Ester Value of Solvents and Thinners 2007.
- [159] American Society for Testing and Materials. ASTM D3644, Standard Test Method for Acid Number of Styrene-Maleic Anhydride Resins 2015.
- [160] Sontheimer H, Crittenden J, Summers S. *Activated Carbon for Water Treatment*. Karlsruhe: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte Institut; 1988.
- [161] Hristovski KD, Westerhoff PK, Crittenden JC, Olson LW. Arsenate Removal by Nanostructured ZrO<sub>2</sub> Spheres. *Environ Sci Technol* 2008;42:3786–90. doi:10.1021/es702952p.
- [162] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem* 1985;57:603–19. doi:10.1351/pac198557040603.
- [163] Jafari SA, Cheraghi S, Mirbakhsh M, Mirza R, Maryamabadi A. Employing Response Surface Methodology for Optimization of Mercury Bioremediation by



- Vibrio parahaemolyticus* PG02 in Coastal Sediments of Bushehr, Iran. *CLEAN - Soil, Air, Water* 2015;43:118–26. doi:10.1002/clen.201300616.
- [164] Milonjić SK, Čerović LS, Čokeša DM, Zec S. The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge. *J Colloid Interface Sci* 2007;309:155–9. doi:10.1016/j.jcis.2006.12.033.
- [165] Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 2010;156:2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [166] Freundlich HM. Over the Adsorption in Solution. *J Phys Chem* 1906;57A:385470.
- [167] Adamson A, Gast A. *Physical chemistry of surfaces*. 6th ed. 1997.
- [168] Zeldowitsch J. Adsorption site energy distribution. *Acta Phys Chim* 1934;URSS 1:961–973.
- [169] Haghseresht F, Lu GQ. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy & Fuels* 1998;12:1100–7. doi:10.1021/ef9801165.
- [170] Xu G, Shi Z, Deng J. Adsorption of antimony on IOCS: kinetics and mechanisms. *Acta Sci Circumstantiae* 2006;26:607–12.
- [171] Mertz KA, Gobin F, Hand DW, Hokanson DR, Crittenden JC. *Manual: Adsorption Design Software for Windows (Ad-DesignS)* 1999.
- [172] Hristovski K, Westerhoff P, Crittenden J. An approach for evaluating nanomaterials for use as packed bed adsorber media: A case study of arsenate removal by titanate nanofibers. *J Hazard Mater* 2008;156:604–11. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.073.
- [173] Athanasaki G, Sherrill L, Hristovski KD. The pore surface diffusion model as a tool for rapid screening of novel nanomaterial-enhanced hybrid ion-exchange media. *Environ Sci Water Res Technol* 2015;1:448–56. doi:10.1039/C5EW00108K.
- [174] Crittenden JC, Hutzler NJ, Geyer DG, Oravitz JL, Friedman G. Transport of Organic Compounds With Saturated Groundwater Flow: Model Development and Parameter Sensitivity. *Water Resour Res* 1986;22:271–84. doi:10.1029/WR022i003p00271.
- [175] Hand DW, Crittenden JC, Hokanson DR, Bulloch JL. Predicting the performance

- of fixed-bed granular activated carbon adsorbers. *Water Sci Technol* 1997;35. doi:10.1016/S0273-1223(97)00136-4.
- [176] Magnuson ML, Speth TF. Quantitative Structure–Property Relationships for Enhancing Predictions of Synthetic Organic Chemical Removal from Drinking Water by Granular Activated Carbon. *Environ Sci Technol* 2005;39:7706–11. doi:10.1021/es0508018.
- [177] Yan D, Gang DD, Zhang N, Lin L. Adsorptive Selenite Removal Using Iron-Coated GAC: Modeling Selenite Breakthrough with the Pore Surface Diffusion Model. *J Environ Eng* 2013;139:213–9. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000633.
- [178] Smith EH, Weber WJ. Modeling activated carbon adsorption of target organic compounds from leachate-contaminated groundwaters. *Environ Sci Technol* 1988;22:313–21. doi:10.1021/es00168a012.
- [179] Armenante PM. Adsorption with Granular Activated Carbon (GAC). New Jersey: New Jersey Institute of Technology; 2012.
- [180] Rout PR, Bhunia P, Dash RR. Effective utilization of a sponge iron industry by-product for phosphate removal from aqueous solution: A statistical and kinetic modelling approach. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;46:98–108. doi:10.1016/j.jtice.2014.09.006.
- [181] Iqbal M, Iqbal N, Bhatti IA, Ahmad N, Zahid M. Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste. *Ecol Eng* 2016;88:265–75. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.12.041.
- [182] Witek-Krowiak A, Chojnacka K, Podstawczyk D, Dawiec A, Pokomeda K. Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process. *Bioresour Technol* 2014;160:150–60. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.021.
- [183] Deng S, Bai RB. Aminated Polyacrylonitrile Fibers for Humic Acid Adsorption: Behaviors and Mechanisms. *Environ Sci Technol* 2003;37:5799–805. doi:10.1021/es034399d.
- [184] Cabaniss SE. Forward Modeling of Metal Complexation by NOM: II. Prediction of Binding Site Properties. *Environ Sci Technol* 2011;45:3202–9.

doi:10.1021/es102408w.

- [185] Vuković GD, Marinković AD, Čolić M, Ristić MĐ, Aleksić R, Perić-Grujić AA, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2010;157:238–48. doi:10.1016/j.cej.2009.11.026.
- [186] Wang J, Lv X-H, Zhao L, Li J-P. Removal of Chromium from Electroplating Wastewater by Aminated Polyacrylonitrile Fibers. *Environ Eng Sci* 2011;28:585–9. doi:10.1089/ees.2010.0428.
- [187] Mandal S, Sahu MK, Patel RK. Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43). *Water Resour Ind* 2013;4:51–67. doi:10.1016/j.wri.2013.09.003.
- [188] Abdouss M, Shoushtari M, Haji A, Moshref B. Fabrication of chelating diethylenetriaminated pan micro and nano fibers for heavy metal removal. *Chem Ind Chem Eng Q* 2012;18:27–34. doi:10.2298/CICEQ110719043A.
- [189] Markovski JS, Marković DD, Dokić VR, Mitrić M, Ristić MD, Onjia AE, et al. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and goethite/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. *Chem Eng J* 2014;237:430–42. doi:10.1016/j.cej.2013.10.031.
- [190] Gorobinskii L V., Efimova NN, Fattakhova ZT, Korchak VN. Preparation of CaO-CaCO<sub>3</sub> pillared clay. *Inorg Mater* 2005;41:203–5. doi:10.1007/s10789-005-0045-9.
- [191] Geng G, Myers RJ, Qomi MJA, Monteiro PJM. Densification of the interlayer spacing governs the nanomechanical properties of calcium-silicate-hydrate. *Sci Rep* 2017;7:10986. doi:10.1038/s41598-017-11146-8.
- [192] Geckeler KE, Nishide H, editors. *Advanced Nanomaterials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009. doi:10.1002/9783527628940.
- [193] Zhang Y, Zhou Y, Peng C, Shi J, Wang Q, He L, et al. Enhanced activity and stability of copper oxide/ $\gamma$ -alumina catalyst in catalytic wet-air oxidation: Critical roles of cerium incorporation. *Appl Surf Sci* 2018;436:981–8. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.036.
- [194] Lei J, Peng B, Liang Y-J, Min X-B, Chai L-Y, Ke Y, et al. Effects of anions on calcium arsenate crystalline structure and arsenic stability. *Hydrometallurgy*

- 2018;177:123–31. doi:10.1016/j.hydromet.2018.03.007.
- [195] Haring MM. The Theory of Rate Processes (Glasstone, Samuel; Laidler, Keith J.; Eyring, Henry). *J Chem Educ* 1942;19:249. doi:10.1021/ed019p249.1.
- [196] Veličković Z, Vuković GD, Marinković AD, Moldovan M-S, Perić-Grujić AA, Uskoković PS, et al. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2012;181–182:174–81. doi:10.1016/j.cej.2011.11.052.
- [197] Markovski JS, Marković DD, Đokić VR, Mitrić M, Ristić MĐ, Onjia AE, et al. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and goethite/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. *Chem Eng J* 2014;237:430–42. doi:10.1016/j.cej.2013.10.031.
- [198] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K Sven Vetenskapsakademiens* 1898;24:1–39.
- [199] Ren Z, Zhang G, Paul Chen J. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent. *J Colloid Interface Sci* 2011;358:230–7. doi:10.1016/j.jcis.2011.01.013.
- [200] Low MJD. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chem Rev* 1960;60:267–312. doi:10.1021/cr60205a003.
- [201] Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem Eng J* 2009;150:366–73. doi:10.1016/j.cej.2009.01.014.
- [202] Crank J. *Mathematics of Diffusion*. London, UK: Oxford at the Clarendon Press; 1956.
- [203] Cantu Y, Remes A, Reyna A, Martinez D, Villarreal J, Ramos H, et al. Thermodynamics, kinetics, and activation energy studies of the sorption of chromium(III) and chromium(VI) to a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial. *Chem Eng J* 2014;254:374–83. doi:10.1016/j.cej.2014.05.110.
- [204] Ho YS, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem Eng J* 1998;70:115–24. doi:10.1016/S0923-0467(98)00076-1.
- [205] Glasstone S, Laidler KJ, Eyring H. *The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*. New York: McGraw-Hill Book Company, Incorporated; 1941.
- [206] Yadanaparthi SKR, Graybill D, von Wandruszka R. Adsorbents for the removal

- of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *J Hazard Mater* 2009;171:1–15. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.103.
- [207] Maliyekkal SM, Philip L, Pradeep T. As(III) removal from drinking water using manganese oxide-coated-alumina: Performance evaluation and mechanistic details of surface binding. *Chem Eng J* 2009;153:101–7. doi:10.1016/j.cej.2009.06.026.
- [208] Sahiner N, Demirci S, Sahiner M, Yilmaz S, Al-Lohedan H. The use of superporous p(3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride cryogels for removal of toxic arsenate anions. *J Environ Manage* 2015;152:66–74. doi:10.1016/j.jenvman.2015.01.023.
- [209] Kaygusuz H, Uzaşçı S, Erim FB. Removal of Fluoride from Aqueous Solution Using Aluminum Alginate Beads. *CLEAN - Soil, Air, Water* 2015;43:724–30. doi:10.1002/clen.201300632.
- [210] Ho Y. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 2006;136:681–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- [211] Inglezakis VJ, Zorpas AA. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalin Water Treat* 2012;39:149–57. doi:10.1080/19443994.2012.669169.
- [212] Arrhenius S. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. *Zeitschrift Für Phys Chemie* 1889;4. doi:10.1515/zpch-1889-0108.
- [213] Budimirović D, Veličković ZS, Djokić VR, Milosavljević M, Markovski J, Lević S, et al. Efficient As(V) removal by  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -FeOOH/  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem Eng Res Des* 2017;119:75–86. doi:10.1016/j.cherd.2017.01.010.
- [214] Litmanovich AD, Platé NA. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism. *Macromol Chem Phys* 2000;201:2176–80. doi:10.1002/1521-3935(20001101)201:16<2176::AID-MACP2176>3.0.CO;2-5.
- [215] Ermakov I V., Rebrov AI, Litmanovich AD, Platé NA. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile, 1. Structure of the reaction products. *Macromol Chem Phys* 2000;201:1415–8. doi:10.1002/1521-3935(20000801)201:13<1415::AID-MACP1415>3.0.CO;2-R.

- [216] Takahashi O, Saito K, Yamamoto S, Nishimura N. A theoretical study of cadmium—ethylenediamine and —ammonia exciplexes. Comparison with experiments. *Chem Phys Lett* 1993;207:379–83. doi:10.1016/0009-2614(93)89017-C.
- [217] Ma G, Fischer A, Nieuwendaal R, Ramaswamy K, Hayes SE. Cd(II)–ethylenediamine mono- and bimetallic complexes – Synthesis and characterization by <sup>113</sup>Cd NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. *Inorganica Chim Acta* 2005;358:3165–73. doi:10.1016/j.ica.2005.04.029.
- [218] Niu L, Deng S, Yu G, Huang J. Efficient removal of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) and As(V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Chem Eng J* 2010;165:751–7. doi:10.1016/j.cej.2010.08.053.
- [219] Paoletti P. Formation of metal complexes with ethylenediamine: a critical survey of equilibrium constants, enthalpy and entropy values. *Pure Appl Chem* 1984;56:491–522. doi:10.1351/pac198456040491.
- [220] Doğan M, Alkan M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere* 2003;50:517–28. doi:10.1016/S0045-6535(02)00629-X.
- [221] Mohan D, Pittman Jr. CU. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J Hazard Mater* 2006;137:762–811. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.060.
- [222] Mohan D, Pittman CU. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J Hazard Mater* 2007;142:1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [223] Budimirović D, Veličković ZS, Djokić VR, Milosavljević M, Markovski J, Lević S, et al. Efficient As(V) removal by  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -FeOOH/  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem Eng Res Des* 2017;119:75–86. doi:10.1016/j.cherd.2017.01.010.
- [224] Awual MR, El-Safty SA, Jyo A. Removal of trace arsenic(V) and phosphate from water by a highly selective ligand exchange adsorbent. *J Environ Sci* 2011;23:1947–54. doi:10.1016/S1001-0742(10)60645-6.
- [225] Grossl PR, Eick M, Sparks DL, Goldberg S, Ainsworth CC. Kinetic Evaluation

- Using a Pressure-Jump Relaxation Technique. *Environ Sci Technol* 1997;31:321–6. doi:10.1021/es950654l.
- [226] Wang X, Miin BG, Lyo W-S, Chihaiia V, Gartner M, Stoica T, et al. Column study of cadmium adsorption onto polyacrylonitrile/hydroxyapatite composite bead. *Rev Roum Chim* 2010;55:443–7.
- [227] Zhang X, Yang S, Yu B, Tan Q, Zhang X, Cong H. Advanced Modified Polyacrylonitrile Membrane with Enhanced Adsorption Property for Heavy Metal Ions. *Sci Rep* 2018;8:1260. doi:10.1038/s41598-018-19597-3.
- [228] Deng S, Zhang G, Liang S, Wang P. Microwave Assisted Preparation of Thio-Functionalized Polyacrylonitrile Fiber for the Selective and Enhanced Adsorption of Mercury and Cadmium from Water. *ACS Sustain Chem Eng* 2017;5:6054–63. doi:10.1021/acssuschemeng.7b00917.
- [229] Malik H, Qureshi UA, Muqet M, Mahar RB, Ahmed F, Khatri Z. Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers. *Environ Sci Pollut Res* 2018;25:3557–64. doi:10.1007/s11356-017-0706-7.
- [230] Lee SH, Jeong YG, Yoon Y Il, Park WH. Hydrolysis of oxidized polyacrylonitrile nanofibrous webs and selective adsorption of harmful heavy metal ions. *Polym Degrad Stab* 2017;143:207–13. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.017.
- [231] Anirudhan TS, Ramachandran M. Synthesis and Characterization of Amidoximated Polyacrylonitrile/Organobentonite Composite for Cu(II), Zn(II), and Cd(II) Adsorption from Aqueous Solutions and Industry Wastewaters. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:6175–84. doi:10.1021/ie070735d.
- [232] Morillo D, Faccini M, Amantia D, Pérez G, García MA, Valiente M, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle-loaded polyacrylonitrile nanofibers with enhanced arsenate removal performance. *Environ Sci Nano* 2016;3:1165–73. doi:10.1039/C6EN00167J.
- [233] Deng H, Li K. Efficient removal of arsenate by a surface functionalized chelating fiber based on polyacrylonitrile. *Environ Prog Sustain Energy* 2016;35:1634–41. doi:10.1002/ep.12404.
- [234] Qiu J, Liu F, Cheng S, Zong L, Zhu C, Ling C, et al. Recyclable Nanocomposite of Flowerlike MoS<sub>2</sub>@Hybrid Acid-Doped PANI Immobilized on Porous PAN

- Nanofibers for the Efficient Removal of Cr(VI). *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:447–56. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02738.
- [235] Pillewan P, Mukherjee S, Roychowdhury T, Das S, Bansiwala A, Rayalu S. Removal of As(III) and As(V) from water by copper oxide incorporated mesoporous alumina. *J Hazard Mater* 2011;186:367–75. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.008.
- [236] Goswami A, Raul PK, Purkait MK. Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chem Eng Res Des* 2012;90:1387–96. doi:10.1016/j.cherd.2011.12.006.
- [237] Malana MA, Qureshi RB, Ashiq MN. Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism. *Chem Eng J* 2011;172:721–7. doi:10.1016/j.cej.2011.06.041.
- [238] Reddy KJ, McDonald KJ, King H. A novel arsenic removal process for water using cupric oxide nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 2013;397:96–102. doi:10.1016/j.jcis.2013.01.041.
- [239] Escudero C, Fiol N, Villaescusa I, Bollinger J-C. Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. *J Hazard Mater* 2009;164:533–41. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.042.
- [240] Ranjan D, Talat M, Hasan SH. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue ‘rice polish.’ *J Hazard Mater* 2009;166:1050–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.013.
- [241] Glasston, S. Laidler, K.J., Eyring H. *The theory of rate processes*. New York: McGraw-Hill; 1941.
- [242] Dünwald H, Wagner C. *Methodik der Messung von Diffusiongeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen (Measurement of Diffusion Rate in the Process of Dissolving Gases in Solid Phases)*. *Zeitschrift Für Phys Chemie* 1934;B24:53–8.
- [243] Serin B, Ellickson RT. Determination of Diffusion Coefficients. *J Chem Phys* 1941;9:742. doi:10.1063/1.1750834.
- [244] Crittenden J, Weber W. Predictive Model for Design of Fixed-Bed Adsorbers: Single-Component Model Verification. *J Environ Eng Div* 1978;104:433–43.



- [245] Najm IN, Snoeyink VL, Galvin TL. Control Of Organic Compounds with Powdered Activated Carbon. Denver: AWWA Research/Association; 1991.
- [246] Skelland AHP. Diffusional Mass Transfer. New York: John Wiley & Sons Inc; 1974.
- [247] Zhang G, Liu H, Liu R, Qu J. Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface. *J Hazard Mater* 2009;168:820–5. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.137.
- [248] Alkan M, Demirbaş Ö, Doğan M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater* 2007;101:388–96. doi:10.1016/j.micromeso.2006.12.007.
- [249] Myneni SCB, Traina SJ, Waychunas GA, Logan TJ. Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. *Geochim Cosmochim Acta* 1998;62:3499–514. doi:10.1016/S0016-7037(98)00221-X.
- [250] Boyd GE, Adamson AW, Myers LS. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics 1. *J Am Chem Soc* 1947;69:2836–48. doi:10.1021/ja01203a066.
- [251] Reichenberg D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *J Am Chem Soc* 1953;75:589–97. doi:10.1021/ja01099a022.
- [252] Šljivić Ivanović M, Smičiklas I, Pejanović S. Analysis and comparison of mass transfer phenomena related to Cu<sup>2+</sup> sorption by hydroxyapatite and zeolite. *Chem Eng J* 2013;223:833–43. doi:10.1016/j.cej.2013.03.034.
- [253] Ma Z, Whitley RD, Wang N-HL. Pore and surface diffusion in multicomponent adsorption and liquid chromatography systems. *AIChE J* 1996;42:1244–62. doi:10.1002/aic.690420507.
- [254] Jia Y, Wang R, Fane A. Atrazine adsorption from aqueous solution using powdered activated carbon—Improved mass transfer by air bubbling agitation. *Chem Eng J* 2005. doi:10.1016/j.cej.2005.10.014.
- [255] Sarkar S, Blaney LM, Gupta A, Ghosh D, SenGupta AK. Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent. *React Funct Polym* 2007;67:1599–611. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.047.

- [256] Song J, Zou W, Bian Y, Su F, Han R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination* 2011;265:119–25. doi:10.1016/j.desal.2010.07.041.
- [257] Alberti G, Amendola V, Pesavento M, Biesuz R. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coord Chem Rev* 2012;256:28–45. doi:10.1016/j.ccr.2011.08.022.
- [258] Yoon YH, Nelson JH. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984;45:509–16. doi:10.1080/15298668491400197.
- [259] Bohart GS, Adams EQ. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J Am Chem Soc* 1920;42:523–44. doi:10.1021/ja01448a018.
- [260] Thomas HC. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J Am Chem Soc* 1944;66:1664–6. doi:10.1021/ja01238a017.
- [261] Clark RM. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environ Sci Technol* 1987;21:573–80. doi:10.1021/es00160a008.
- [262] Yan G, Viraraghavan T, Chen M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorpt Sci Technol* 2001;19:25–43. doi:10.1260/0263617011493953.
- [263] Wolborska A. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Res* 1989;23:85–91. doi:10.1016/0043-1354(89)90066-3.
- [264] Ghasemi M, Keshtkar AR, Dabbagh R, Jaber Safdari S. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling. *J Hazard Mater* 2011;189:141–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.02.011.
- [265] Aksu Z, Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem* 2004;39:599–613. doi:10.1016/S0032-9592(03)00132-8.
- [266] Weber WI, Sontheimer H, Crittenden JC, Summers S. *Activated Carbon for Water Treatment*, 2nd Ed. Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte Institut, Universität Karlsruhe; 1988.
- [267] Perry RD, Green DW. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York:

McGraw-Hill; 1997.

### Биографија кандидата

Пантић (Јован) Крстимир рођен је 18. јануара 1972. године у Косовској Митровици, Република Србија, где је завршио основну, а потом и средњу школу 1990. године, стекавши звање: Машински техничар-конструктор. Након завршетка средње школе уписао је Технолошко-металуршки факултет у Косовској Митровици, смер - Металургија, на Универзитету у Приштини. Дипломирао је 1996. године, стекавши звање: Дипломирани инжењер металургије.

Докторске студије, на смеру Инжењерство заштите животне средине први пут је уписао школске 2007/2008. године, а други пут школске 2015/2016 године. Испите на докторским студијама је положио са просечном оценом 9,25 и одбранио Завршни испит у септембру 2016. године са оценом 10. Кандидат поседује широко радно искуство и радио је на пословима:

1998-2016: Инжењер процеса у смени у РМХК ТРЕПЧА, у следећим погонима: Рафинерија олова, Електролиза сребра и злата, Топионица олова, Пржионица олова

1999-2010: Инжењер процеса у смени, у погонима Пржионица оловног концентрата и Топионица олова

2010-2012: Председник општине Косовска Митровица

2012-2014: Заменик директора Канцеларије за Косово и Метохију у Влади Републике Србије

2014-2016: Народни посланик у Народној скупштини Републике Србије

Кандидат познаје рад на рачунару – напредни ниво. Користи се енглеским језиком. Има двоје деце.

Прилог 1

**Образац 5.**

### **Изјава о ауторству**

Име и презиме аутора: Крстимир Пантић

Број индекса: 4046

#### **Изјављујем**

да је доктоска дисертација под насловом

**„Адсорбенти на бази отпадних и природних материјала за издвајање јона тешких метала и арсена“**

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 2

**Образац 6.**

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

Име и презиме аутора: Крстимир Пантић

Број индекса: 4046

Студијски програм: Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада: „Адсорбенти на бази отпадних и природних материјала за издвајање јона тешких метала и арсена“

Ментори: др Александра Перић-Грујић

др Злате Величковић

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 3

**Образац 7.**

**Изјава о коришћењу**

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

**„Адсорбенти на бази отпадних и природних материјала за издвајање јона тешких метала и арсена“**

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Ауторство. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство–некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прерада. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.