

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО – МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Младен Д. Бугарчић

КОМПОЗИТИ МИНЕРАЛА ЛИСКУНА И
ОКСИДА МЕТАЛА ЗА УКЛАЊАЊЕ ЈОНА
МЕТАЛА ИЗ ВОДЕ

докторска дисертација

Београд, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALURGY

Mladen D. Bugarčić

COMPOSITES OF MICA MINERALS AND
METAL OXIDES FOR REMOVAL OF METAL
IONS FROM WATER

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

МЕНТОРИ:

др Милан Миливојевић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Зорица Лопичић, виши научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Александар Маринковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

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

др Татјана Шоштарић, виши научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина

ДАТУМ ОДБРАНЕ: _____

Захвалница

Израда ове докторске дисертације вршена је у бројним институцијама од којих бих најпре напоменуо Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, где сам и запослен скоро од самог почетка докторских студија, Технолошко – металуршки факултет Универзитета у Београду, где сам све бројне студије и извршио као и Институт за хемију, технологију и металургију. Свима онима који су на било који начин допринели реализацији ове докторске дисертације, а чија имена је тешко и побројати, неизмерно сам захвалан.

Нека од тих имена ћу ипак напоменути: Дужност ми је а и потреба да се захвалим менторима др Милану Миливојевићу, ванредном професору Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и др Зорици Лопичић, вишем научном сараднику Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду који су заједничким залагањем кроз бројне сугестије, стручне савете и неизмерну подршку учинили да ова докторска дисертација угледа светлост дана.

Велику захвалност дугујем и др Александру Маринковићу, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, делио је своје знање и своја стручна искуства, обезбеђивао материјал за рад и повезивао ме са онима који су ми касније у великој мери помогли да објавим како публикације тако и реализујем докторску дисертацију. Хвала Вам професоре!

Сигурно не мале заслуге за своје залагање и сав труд који су уложили указао бих и др Златеу Величковићу, редовном професору Војне академије Универзитета одбране у Београду који ми је помогао у тумачењу резултата и пружио бројне савете како да реализујем истраживања директно повезана са овом докторском дисертацијом.

Желим да напоменем да је др Татјана Шоштарих, виши научни сарадник Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду, била увек ту да пружи савет, да се ангажује као супервизор или лектор. Када ствари нису ишле баш најбоље, Таја је знала да утешити али и орасположити.

Поручио бих својим пријатељима: - Хвала вам што ме трпите и што сте ме трпели!

Шаљем поруку својим сродницима: - Хвала вам што сте ме подржали и на овом путу крепили!

Обратио бих се својим најрођенијима, оцу Добривоју, мајци Мирјани и брату Милицаву:

- Када сам посустајао, говорили су да то на мене не личи, када сам постигао успехе говорили су да су то од мене и очекивали. Туге делили а радости увећавали. Њима се поносим као својим узорима и не постоје речи којим бих искажао своју захвалност за све што су за мене учинили!

И на крају враћамо се на почетак. А Почетак (Алфа) и Крај (Омега) је Онај кроз кога је све постало, Онај који држи све што је створио и без кога не можемо чинити ништа.

Једном Богу, Оцу и Сину и Светоме Духу, коме приличи слава, част и поклоњење и сада и увек и у све векове векова!

КОМПОЗИТИ МИНЕРАЛА ЛИСКУНА И ОКСИДА МЕТАЛА ЗА УКЛАЊАЊЕ ЈОНА МЕТАЛА ИЗ ВОДЕ

Резиме

Предмет истраживања ове докторске дисертације је припрема композита експандираног вермикулита (неактивираног и киселински активираног) и оксида метала као и оксихидроксида метала, као и њихова примена у адсорпцији јона метала: Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , CrO_4^{2-} као и металоида SeO_3^{2-} ; адсорпциона својства испитивана су како на добијеним материјалима тако и на полазном узорку. Наведени материјали су изабрани због своје доступности у природи, ниске цене, термичке стабилности као и одређених физичких својстава (магнетна својства).

Досадашња истраживања указала су да феритни спинели међу којима су магнетит (Fe_3O_4), манган ферит (MnFe_2O_4) и кобалт ферит (CoFe_2O_4) поседују адсорпциона својства према јонима метала. Осим тога сви побројани спинели поседују феромагнетична својства чиме представљају веома перспективне потенцијалне адсорбенте. Међутим, њихов недостатак је нестабилност и велика тежња ка стварању агломерата непогодних механичких и хидродинамичких својстава. Осим ових оксида треба напоменути да се у литератури могу пронаћи и бројни примери примене оксихидроксида, међу којима су гетит и аморфни оксихидроксида железа (АОЖ), као адсорбената бројних полутаната. Но и они, као и феритни спинели, спонтано агломеришу, чиме се њихова примена као адсорбената значајно умањује. У циљу спречавања настанка агрегата и повећања адсорпционог капацитета неактивирани експандирани вермикулит (Вер) коришћен је као носач феритних спинела (Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 и CoFe_2O_4) и мешовитог оксида $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Киселински активиран експандирани вермикулит (АВер) коришћен је као носач оксихидроксида: гетита ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) и АОЖ.

Испитивања су показала да су специфична површина као и капацитет катјонске измене (ККИ) узорка АВер знатно увећани у односу на полазни узорак Вер. Минералозна анализа узорка АВер утврдила је знатну алтерацију минерала вермикулита, присутног у узорку Вер у неколико филосиликатних минерала присутних у узорку АВер. Све ове промене чине узорак АВер погодним адсорбентом катјона метала, као и потенцијалним носачем честица оксида/оксихидроксида метала чиме се могу добити још бољи адсорпциони материјали.

Наношење честица феритних спинела (MnFe_2O_4 и CoFe_2O_4) и мешовитог оксида железа (III) и хрома (III) на узорак Вер извршено је методом хидротермалне копреципитације, док је наношење магнетита (Fe_3O_4) на поменути лискун Вер извршено методом копреципитације кроз танак слој нерастварача на повишеној температури. Узорци на којима су нанешени магнетит и манган ферит показали су знатно већа феромагнетна својства од узорака на којима су нанесени кобалт ферит и мешовити оксиди железа (III) и хрома (III). Узорак на који је нанет MnFe_2O_4 показао је најбоља адсорпциона својства према јонима Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} углавном због високог садржаја лако измењивог јона Na^+ у интеркалационом слоју као и нешто већег растојања између тетраедар-октаедар-тетраедар (Т-О-Т) слојева присутних лискуна.

Депонованем честица оксихидроксида железа на узорак АВер формиран су композити који поседују побољшана адсорпциона својства према оксианјонима (CrO_4^{2-} и SeO_3^{2-}) чиме је повећана функционалност адсорбента. Наношење гетита ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) на узорак АВер извршено је методом копреципитације кроз танак слој нерастварача. Наношење АОЖ на исти узорак (АВер) извршено је хидролизом соли у присуству ксилена уз накнадну дијализу растворних производа хидролизе. Наношењем гетита и АОЖ знатно се повећао садржај хидроксилних (-ОН) функционалних група на површини узорка. Присуство хидроксилних функционалних група омогућило је снажнију интеракцију површине адсорбента са оксианјонима који иначе немају тежњу да се спонтано везују на материјале који поседују измењиве катјоне.

Скенирајућом електронском микроскопијом са емисионим пољем (FESEM, *енгл.* Field Emission Scanning Electron Microscopy) испитана је морфологија полазних и припремљених узорака, а енергетском дисперзионом спектроскопијом (EDS *енгл.* Energy Dispersive Spectroscopy) одређена је хемијска композиција површине тестираних узорака. Специфична површина узорака утврђена је адсорпцијом/десорпцијом азота на тачки кључања при атмосферском притиску (BET, *енгл.* Brunauer-Emmett-Teller). Дифракцијом X-зрака на спрашеним узорцима (XRPD, *енгл.* X-ray diffraction on powdered samples) утврђен је састав минералних фаза које се јављају у тестираним узорцима. Инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR, *енгл.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy) утврђено је присуство молекулских веза у испитиваним узорцима. Капацитет катјонске измене (ККИ) и рН вредност на тачки нултог наелектрисања (pH_{PZC} , *енгл.* pH point of zero charge) одређени су у равнотежавањем посебних проба, а затим мерењем концентрације метала и крајње рН вредности, респективно.

Адсорпциона својства добијених материјала испитана су у шаржном и проточном систему. Кинетика адсорпције описана је моделима заснованим на брзини хемијске реакције, међу којима се модел псеудо другог реда показао најбољим реакционим моделом. Корелацијом добијених података из модела псеудо другог реда одређене су енергије активације адсорпционих процеса као и вредности промена активационе енталпије, ентропије и Гибсове енергије. При описивању кинетике адсорпције дифузионим моделима дошло се до веома добрих поклапања експерименталних података са моделом унутарчестичне дифузије (Вебер – Морисов модел), што је указало на двостепену дифузију адсорбата (како кроз гранични дифузиони слој тако и унутар честица адсорбената).

Равнотежна адсорпција полутанта веома добро је описана моделом Фројндлихове адсорпционе изотерме, што је указало на постојање вишеслојне адсорпције на хетерогеним адсорпционим местима на површини адсорбента. И поред нешто лошијег поклапања експерименталних резултата са Ленгмировом адсорпционом изотермом, параметри ове изотерме су употребљени за одређивање термодинамичких параметара процеса адсорпције (ΔG^\ominus , ΔH^\ominus и ΔS^\ominus). Уз ове параметре, одређене су и вредности изостеричне топлоте адсорпције чиме су одређени стерни ефекти између адсорбованих врста односно интензитет њихових међумолекулских интеракција.

Осим експеримената шаржне адсорпције који су извршени на свим тестираним адсорбентима, најбољи кандидати су тестирани и у процесу континуалне адсорпције у колони са пакованим слојем. Након засићења адсорбента полутантима вршена је континуална десорпција полутантата у истој колони. Резултати ових испитивања показала су да припремљени адсорбенти поседују регенеративну способност те да се могу користити до десет пута након чега морају бити замењени свежим адсорбентима.

Истрошени адсорбенти су на крају свог радног века коришћени као пуниоци полимерних матрица на бази незасићених полиестарских смола (НПС), а све у циљу њиховог безбедног депоновања. Насталим композитима тестирана су механичка својства као и негоривост и утврђено је да композити поседују нешто лошија механичка својства од узорка НПС без пуниоца. С друге стране, негоривост добијених композита је далеко већа од узорка НПС без пуниоца.

Приказани резултати из ове тезе указују да добијени адсорбенти могу имати и ширу примену у третману отпадних вода, а да се након употребе могу користити као пуниоци НПС, пружајући добијеним композитима негоривост и могућност безбедног депоновања истрошених адсорбената.

Кључне речи: експандирани вермикулит, киселинска активација, хидротермална копреципитација, танкослојна копреципитација кроз нерастварач, феритни спинели, оксидроксида гвожђа, адсорпција

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

COMPOSITES OF MICA MINERALS AND METAL OXIDES FOR REMOVAL OF METAL IONS FROM WATER

Abstract

The subject of this doctoral dissertation is the preparation of a composite made from expanded vermiculite (both non-activated and acid-activated) and metal oxides or oxyhydroxides, and the examination of their adsorption properties towards metal ions: Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , CrO_4^{2-} , and the metalloid SeO_3^{2-} , on the obtained materials and on the initial sample. The mentioned materials were chosen due to their abundance in nature, low price, thermal stability as well as certain physical properties such as ferromagnetism.

Previous research has shown that ferrite spinels, including magnetite (Fe_3O_4), manganese ferrite (MnFe_2O_4) and cobalt ferrite (CoFe_2O_4), possess adsorption properties towards metal ions. In addition, all listed spinels possess ferromagnetic properties, making them very prospective as potential adsorbents. However, their disadvantage is that they are unstable and tend to form agglomerates with unfavorable mechanical and hydrodynamical properties. Apart from these oxides, it should be noted that numerous examples of the oxyhydroxides application as adsorbents for numerous pollutants, can be found in the literature, including goethite and amorphous iron oxyhydroxides (AIO). However, they, like ferrite spinels, spontaneously agglomerate, which significantly reduces their use as adsorbents. In order to prevent the formation of aggregates and increase the adsorption capacity, inactivated expanded vermiculite (Ver) was used as a carrier for ferrite spinels (Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4) and mixed oxide ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$). In addition, acid-activated expanded vermiculite (AVer) was used as a carrier of oxyhydroxide: goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) and AIO.

The specific surface area, as well as the cation exchange capacity (CEC) of the AVer sample is significantly increased compared to the Ver sample. Mineralogical analysis of the ABep sample determined a significant alteration of the mineral vermiculite, present in the Ver sample, into several phyllosilicate minerals present in the ABep sample. All these changes make the ABep sample a suitable adsorbent of metal cations, as well as a potential carrier of metal oxide/oxyhydroxide particles with better adsorption characteristics.

The deposition of ferrite spinels particles (MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4) and mixed iron (III) and chromium (III) oxide on the Ver sample was carried out by the method of hydrothermal co-precipitation, while the forming of magnetite (Fe_3O_4) on the aforementioned mica was carried out by Ver; by co-precipitation method through a thin layer of non-solvent at elevated temperature. Samples on which magnetite and manganese ferrite were deposited showed significantly higher ferromagnetic properties than samples on which cobalt ferrite and mixed iron (III) and chromium (III) oxides were deposited. The sample on which MnFe_2O_4 was deposited showed the best adsorption properties for Ni^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} ions, mainly due to the high content of the easily exchangeable Na^+ ion in the intercalation layer, as well as the somewhat larger distance between the tetrahedral-octahedral-tetrahedral (T-O-T) layers of present micas.

Deposition of iron oxyhydroxide particles on the AVer samples formed composites that have improved adsorption properties towards oxyanions (CrO_4^{2-} and SeO_3^{2-}), which increased adsorbent functionality. The deposition of goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) on the AVer sample was performed by co-precipitation through a thin layer of non-solvent. Precipitation of AIO on the same sample (AVer) was performed by salt hydrolysis in the presence of xylene with subsequent dialysis of the soluble hydrolysis products. Nano-coating of goethite and AIO significantly increased the content of hydroxyl (-OH) functional groups on the surface of the sample. The presence of hydroxyl functional groups enabled a stronger interaction of the adsorbent surface with oxyanions, which normally do not tend to spontaneously bind to materials that possess exchangeable cations.

The morphology of the initial and prepared samples was examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM), while the chemical composition of the surface of the tested samples was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS). The specific surface area of the samples was determined by adsorption/desorption of nitrogen at its boiling point on atmospheric pressure (BET method). X-ray diffraction on powdered samples (XRPD) determined the composition of the mineral phases that make up the tested samples. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to determine the presence of molecular bonds in the tested samples. The cation exchange capacity and the pH value at the point of zero charge were determined by equilibrating separate samples and then measuring the metal concentration and the final pH value, respectively.

Adsorption kinetics were described by models based on chemical reaction rates, among which the pseudo second-order model proved to be the best reaction model. By correlating the data obtained from the pseudo second-order model, the activation energies of the adsorption processes were determined, as well as the values of changes in activation enthalpy, entropy and Gibbs energy. When describing the kinetics of adsorption with diffusion models, there was a very good match of the experimental data with the intraparticle diffusion model (Weber – Morris model), indicating a two-stage diffusion of adsorbate (both through the boundary diffusion layer and inside the adsorbent particles).

Equilibrium adsorption of pollutants is very well described by the Freundlich adsorption isotherm model, which indicates the existence of multilayer adsorption on heterogeneous adsorption sites on the surface of the adsorbent. A better correlation of the experimental results with the Langmuir adsorption isotherm was used to determine the thermodynamic parameters (ΔG^\ominus , ΔH^\ominus and ΔS^\ominus) of the adsorption process. In addition to these parameters, the values of the isosteric heat of adsorption were also determined, which reveals the steric effects in between adsorbed species, that is, the intensity of their intermolecular interactions.

Apart from free adsorption experiments, which were performed on all tested adsorbents, the best candidates were additionally tested in the process of continuous adsorption in a column with a packed layer, and after saturation of the adsorbent with the pollutant, continuous desorption of the pollutant was performed in the same column. The results of these tests showed that the prepared adsorbents have a regenerative ability and that they can be used up to ten times, after which they must be replaced with fresh adsorbents.

At the end of their service life, spent adsorbents were used as fillers for polymer matrices based on unsaturated polyester resins (UPR), all with the aim of their safe disposal. The resulting composites were tested for mechanical properties, as well as fire retardancy, and it was determined that the composites have somewhat lower mechanical properties than the UPR sample without fillers. On the other hand, the fire retardancy of the obtained composites is much higher than the UPR sample without filler.

The presented results from this thesis indicate that the obtained adsorbents can be used in the treatment of waste water, and after their use they can be used as UPR fillers, providing the obtained composites with non-flammability while in the same time keeping spent adsorbents safe in UPR matrix.

Keywords: expanded vermiculite, acid activation, hydrothermal co-precipitation, thin layer non-solvent co-precipitation, ferrite spinels, iron oxyhydroxides, adsorption

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemical engineering

САДРЖАЈ

1.	УВОД	1
2.	ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
2.1.	Јони тешких метала као полутанти вода	3
2.2.	Лискуни.....	4
2.3.	Оксиди метала као деконтаминанти: припрема и примена	8
2.3.1.	Хемијске методе припреме оксида метала	9
2.3.2.	Примена оксида и хидроксида метала као деконтаминаната воде	10
2.4.	Примена композита минерала лискуна и оксида метала	12
2.5.	Методе активације површине адсорбента	13
2.6.	Композити минерала лискуна као адсорбенти.....	14
2.7.	Механизми везивања и типови интеракција адсорпције	15
2.8.	Описивање процеса адсорпције.....	18
2.8.1.	Кинетика адсорпционих процеса	19
2.8.2.	Адсорпционе изотерме	20
2.8.3.	Термодинамика адсорпционих процеса.....	22
2.9.	Инструменталне методе карактеризације.....	23
3.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	26
3.1.	Полазни материјали и коришћене хемикалије	26
3.2.	Схема припреме композита минерала лискуна и оксида метала	28
3.3.	Предтретман узорака вермикулита приликом припреме композита са феритним спинелима и мешовитим оксидом хрома и железа.....	28
3.3.1.	Припрема композита експандираног вермикулита и магнетита (Вер-1)	29
3.3.2.	Припрема композита експандираног вермикулита и манган ферита (Вер-2)	30
3.3.3.	Припрема композита вермикулита и кобалт ферита (Вер-3)	30
3.3.4.	Припрема композита експандираног вермикулита и мешовитог оксида хрома и железа (Вер-4)	31
3.4.	Активација вермикулита киселинама	31
3.4.1.	Припрема композита активираниог вермикулита и гетита (АВер-1)	32
3.4.2.	Припрема композита активираниог вермикулита и АОЖ (АВер-2).....	32
3.5.	Припрема ОЖ из двофазног система ксилен-вода	33
3.6.	Адсорпционо – десорпциони експерименти	33
3.6.1.	Експерименти шаржне адсорпције.....	33
3.6.2.	Адсорпција/десорпција у колони	34
3.7.	Безбедно складиштење истрошених адсорбената	36
3.8.	Примењене методе карактеризације адсорбената и њихових адсорпционих перформанси.....	36

4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	39
4.1.	Хемијска анализа узорака	39
4.2.	Капацитет катјонске измене, рН _{pzc} и специфична површина.....	40
4.3.	Дифракција X-зрака на спрашеним узорцима.....	42
4.4.	Микрофотографије SEM и SEM-EDS анализе	48
4.5.	Магнетичност узорака серије Вер	54
4.6.	FTIR спектри и њихова интерпретација	54
4.7.	Резултати експеримената шаржне адсорпције.....	63
4.7.1.	Кинетика процеса шаржне адсорпције – реакциони модели.....	63
4.7.2.	Кинетика процеса шаржне адсорпције – примена дифузионих модела.....	67
4.7.3.	Енергија активације процеса адсорпције и термодинамика активације	69
4.7.4.	Равнотежна адсорпција.....	70
4.7.5.	Термодинамика адсорпционог процеса	73
4.8.	Резултати компететивне адсорпције	76
4.9.	Резултати адсорпције/десорпције у колони.....	76
4.10.	Механизми адсорпционих процеса	78
4.11.	Механичка, реолошка својства и запаљивост композита НПС и истрошених адсорбената.....	80
5.	ЗАКЉУЧАК.....	82
6.	ЛИТЕРАТУРА.....	85
7.	ПРИЛОГ	95
8.	БИОГРАФИЈА АУТОРА	132
9.	СПИСАК ОБЈАВЉЕНИХ РАДОВА И САОПШТЕЊА	133
10.	ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ	135
11.	ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА.....	136
12.	ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ	137
13.	ПРОВЕРА ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ	139

1. УВОД

Нагли пораст броја становника у прошлом веку са експоненцијалним трендом раста наставио се и у XXI веку. Тиме је порасла и потражња за водом, како водом за пиће, тако и водом техничког квалитета која се користи у санитарне и комуналне сврхе, као и у индустрији као реципијент дозвољених количина полутаната, као топлотни резервоар, радни флуид [1] У пракси постоје бројне методе пречишћавања воде, неке од њих развијене су и за уклањање тешких метала из воде: адсорпција, мембранска филтрација, јонска измена, коагулација и флокулација, преципитација, као и алтернативне методе попут: електрохемијског третмана, биолошке ремедијације и других биолошких третмана [2].

Да би се ублажили штетни ефекти присуства јона метала у води, развијене су разне технике за њихово уклањање. Међу њима се издвојила употреба композитних материјала као адсорбента, због њихових јединствених својстава и побољшаних перформанси. Композити састављени од минерала лискуна и оксида метала показали су велики потенцијал за уклањање јона метала из воде због своје способности адсорпције, велике специфичне површине и хемијске стабилности.

Минерали лискуна, који припадају групи филосиликата, веома су заступљени у Земљиној кори (4 – 6 % у зависности од литературног извора [3]) и широко се користе у разним индустријама због својих изузетних физичких и хемијских својстава. Слојевита структура лискуна обезбеђује велику површину за интеракцију са металним јонима. Поред тога, присуство изменљивих катјона у структури лискуна омогућава процесе измене јона, што додатно утиче на повећање адсорпционог капацитета.

Оксиди метала су, с друге стране, познати по свом високом афинитету према јонима метала због својих Луисових ацидо-базних својстава. Наночестице оксида метала, као што су феритни спинели (MFe_2O_4) где је М двоваленти метал, мешовити оксиди, титанијум диоксид (TiO_2) и цинк оксид (ZnO), привлаче пажњу због својих изузетних способности адсорпције и каталитичке активности. Ови оксиди метала поседују велику површину и различите површинске функционалне групе, које олакшавају везивање јона метала кроз хемијске интеракције као што су јонска измена, комплексирање и површинска координација.

Комбинацијом минерала лискуна и оксида метала, могу се постићи синергетски ефекти, што резултира побољшаном ефикасношћу адсорпције и селективношћу за уклањање јона метала из воде. Минерали лискуна делују као потпорна матрица, обезбеђујући стабилну структуру и олакшавајући дисперзију наночестица металног оксида. С друге стране, оксиди метала повећавају капацитет адсорпције композитног материјала, побољшавају кинетику уклањања металних јона због своје високе реактивности. Поред тога, оксиди метала могу допринети побољшању и других физичких својстава новонасталих композита као што су магнетичност и функционализација површине минерала лискуна.

Производња композита минерала лискуна и оксида метала може се постићи различитим методама, укључујући ко-преципитацију, хидротермалну синтезу, сол-гел технике и физичко мешање. Ове методе производње омогућавају контролу морфологије композита, величине честица и својстава површине, што директно утиче на перформансе адсорпције.

Механизам адсорпције композита насталог од минерала лискуна и оксида метала укључује више процеса: површинско комплексирање, измену јона, дисперзионе интеракције и хемијску преципитацију. Јони метала присутни у води могу да интерагују са функционалним групама на површини композитног материјала, што доводи до њихове имобилизације и уклањања из воденог раствора. Специфични капацитет адсорпције и

селективност композитног материјала зависе од природе металних јона и њиховог афинитета према минералима лискуна и компонентама оксида метала.

Последњих година постигнут је значајан напредак у развоју композитних материјала на минералној бази у циљу уклањања најразличитијих полутаната. Досадашња истраживања била су фокусирана на оптимизацију састава, структуре и површинских својстава композита како би се побољшале њихове адсорпционе перформансе. Поред тога, бројна истраживања су усмерена на регенерацију и поновну употребу ових композита/адсорбената како би се смањило њихов утицај на животну средину и побољшала њихова исплативост.

Примена композита минерала лискуна и оксида метала за уклањање металних јона из воде нуди неколико предности. Ови композити представљају одрживо и ефикасно решење за третман воде, јер се лако могу синтетизовати од доступних и јефтених материјала. Штавише, употреба композита минимизира стварање секундарних загађивача, што је чест недостатак код других техника третмана воде.

Композити формулисани на бази минерала лискуна и оксида метала показали су се као перспективни материјали за уклањање различитих јона метала из воде. Комбиновањем минерала лискуна и оксида метала добијају се композити великог адсорпционог капацитета, специфичне површине и повећане хемијске стабилности, што их чини веома ефикасним адсорбентима за третман воде који се могу користити у практичне сврхе. Континуално истраживање и развој у овој области ће додатно побољшати перформансе ових композита и допринети решавању глобалног изазова загађења вода.

Предмет истраживања ове докторске дисертације је припрема композита експандираног вермикулита (као минерала лискуна) и оксида (као и оксихидроксида) метала, њихова физичкохемијска и хемијска карактеризација и примена као адсорбената различитих јона метала (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cr(VI)). Адсорпциона својства неких композита испитана су и према металоиду Se(IV) . Експандирани вермикулит коришћен је као носач за следеће оксиде: магнетит (Fe_3O_4), манган ферит (MnFe_2O_4), кобалт ферит (CoFe_2O_4) као и мешовити оксид железа (III) и хрома (III) ($(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$). Киселинско активирани експандирани вермикулит коришћен је као носач за оксихидроксида железа и то гетита ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) и аморфног оксихидроксида железа (АОЖ). Композити експандираног вермикулита и оксида метала изузев магнетита припремљени су методом хидротермалне копреципитације, док је магнетит наносен на носач методом копреципитације у танком слоју нерастварача. Композити киселинско активирани експандираног вермикулита и гетита као и АОЖ синтетисани су методом копреципитације у танком слоју нерастварача. Припремљени адсорбенти су коришћени како у шаржним тако и у проточном систему. Такође, изведена су испитивања континуалне десорпције у колони у наизменичним циклусима адсорпције – десорпције, у циљу одређивања регенеративне способности добијених адсорбената. Истрошени адсорбенти, кориштени су као пуниоци незасићених полиестарских смола (НПС) и на тај начин безбедно инкорпорирани у материјале који су показали високу негоривост уз нешто лошија механичка својства у односу на чисту матрицу НПС.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Јони тешких метала као полутанти вода

Судећи према класификацији Агенције за токсичне супстанце и регистра заразних болести (ATSDR, *енгл.* Agency for Toxic Substances and Disease Registry) тешки метали се налазе у самом врху по својој штетности и заступљености и то: Pb, Hg, Cd као и Co, Ni, Cr, Zn, Cu [4]. Легислатива Републике Србије прописује у Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће („Сл. Лист СРЈ” бр. 42/98 и 44/99 и „Сл. Гласник РС” бр. 28/2019) максимално дозвољене концентрације (МДК) свих полутаната а међу њима и тешких метала (Табела 1).

Табела 1: Максимална дозвољена концентрација неких полутаната у води за пиће

Назив полутанта	Концентрација полутанта/ mg dm ⁻³
Олово	0,01
Жива	0,001
Кадмијум	0,003
Хром (укупни)	0,05
Никл	0,02
Цинк	3,0
Селен	0,01

Као што се може видети из Табеле 1, ниске концентрације довољно говоре о неопходности коришћења веома ефикасних система за пречишћавање воде. Осим строгих норми које се тичу квалитета воде за пиће, од посебног значаја су и стандарди које се тичу самих извора загађења, тј. МДК метала у површинским водама (Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање: „Сл. Гласник РС” бр. 50/2012). Треба имати у виду да за метале попут олова, живе, кадмијума и никла нису дефинисане граничне вредности ни за једну класу површинске воде јер катјони ових метала се при повишеним концентрацијама таложу већ при неутралним рН вредностима воде [5].

Не улазећи у детаљнију токсиколошку анализу утицаја метала на здравље људи и животиња може се рећи да се метали везују за хелијске компоненте као што су протеини и дезоксирибонуклеинска киселина (ДНК) чиме ометају нормалан рад хелије. Осим тога, важно је истаћи да метали који немају метаболичку улогу у организму (попут олова, живе, кадмијума и никла) акумулирају се и непрестано врше свој токсичан утицај на раст и развиће [6].

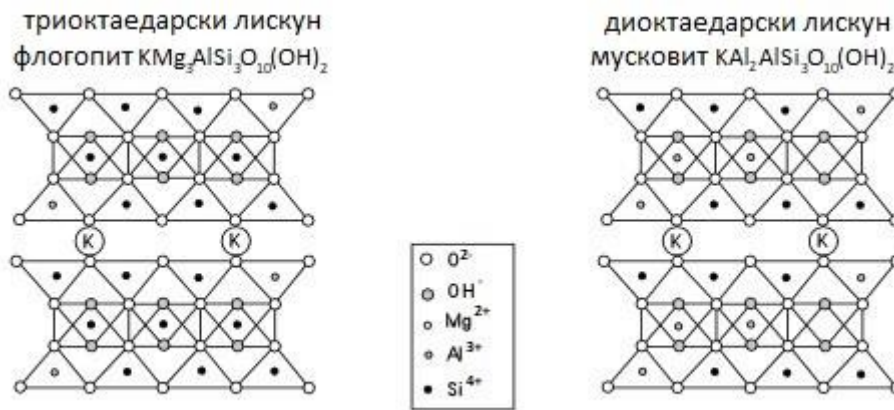
Токсичност никла се манифестује пре свега код људи који су изложени контаминирајућим прашкастим материјама који у себи садрже никл или директно преко коже уносе водорастворне соли никла. Удисање оваквих материја може довести до респираторних проблема као што су астма и хронични бронхитис. Никл је снажан алерген, који може да изазове контактни дерматитис. Продужено излагање овом токсичном металу може довести до појаве екцема на кожи. Дугорочна изложеност једињењима никла повезана

је са повећаним ризиком од канцера плућа и носа. Токсичност олова и његова заступљеност у животној средини представљају значајну претњу и за децу и за одрасле, а развојни и неуролошки ефекти су најизраженији код деце. Деца изложена оловом могу да пате од когнитивних оштећења, сметњи у учењу и проблема у понашању. Чак и низак ниво изложености олову може резултирати неповољним ефектима на њихову интелигенцију. Код одраслих, токсичност олова има највећи утицај на нервни систем, бубреге и репродуктивне органе. Хронична изложеност може довести до хипертензије и повећаног ризика од кардиоваскуларних обољења. Олово се акумулира у костима, представљајући дугорочни здравствени ризик. Удисање једињења кадмијума, и његово уношење путем коже су два највећа ризика за излагање овом тешком металу. Занимљиво је да управо дувански дим тренутно најзапаженији извор кадмијума због присуства кадмијума у дувану. Удисање испарења кадмијума може да изазове респираторне тегобе, укључујући хронични бронхитис и емфизем. Кадмијум се временом акумулира у бубрезима, што доводи до дисфункције бубрега и њиховог потенцијалног оштећења. Хронична изложеност кадмијуму узрокује проблеме са костима, као што су остеопороза и преломи, због компетиције кадмијума и калцијума за инкорпорирање у састав костију. Поред тога, кадмијум је класификован као људски канцероген групе 1 од стране Међународне агенције за истраживање рака (*енгл.* International Agency for Research on Cancer), што указује на његов потенцијал да изазове канцер плућа и простате. Хром се често среће у индустријским поставкама, представљајући здравствени ризик пре свега кроз удисање шестовалентних једињења хрома (хромата). Изложеност овом металу може довести до респираторних проблема, укључујући иритацију плућа, астму и бронхитис. Хромати су препознати као канцерогене супстанце, и знатно повећавају ризик од канцера плућа. Продужено излагање може да изазове перфорацију носног септума и чира на кожи. Познато је и да хексавалентна једињења хрома узрокују оштећење ДНК и генетске мутације [7].

Када је реч о методама пречишћавања воде, развијене су различите технике за уклањање тешких метала из воде: преципитација, коагулација и флокулација, мембранска филтрација, јонска измена, као и алтернативне методе попут: електрохемијског третмана, биолошке ремедијације и других биолошких третмана. Премда побројане методе имају своје предности и недостатке, свака од њих нашла је своју примену у постројењима за прераду воде најразличитијих намена. Највећи недостаци ових метода се огледају у високој цени материјала, високим оперативним трошковима или непотпуности процеса у смислу поштовања принципа циркуларне економије [8]. Алтернативна техника пречишћавања воде која задовољава принципе циркуларне економије (ако се правилно имплементира) а уз то и економски ефикасна јесте адсорпција.

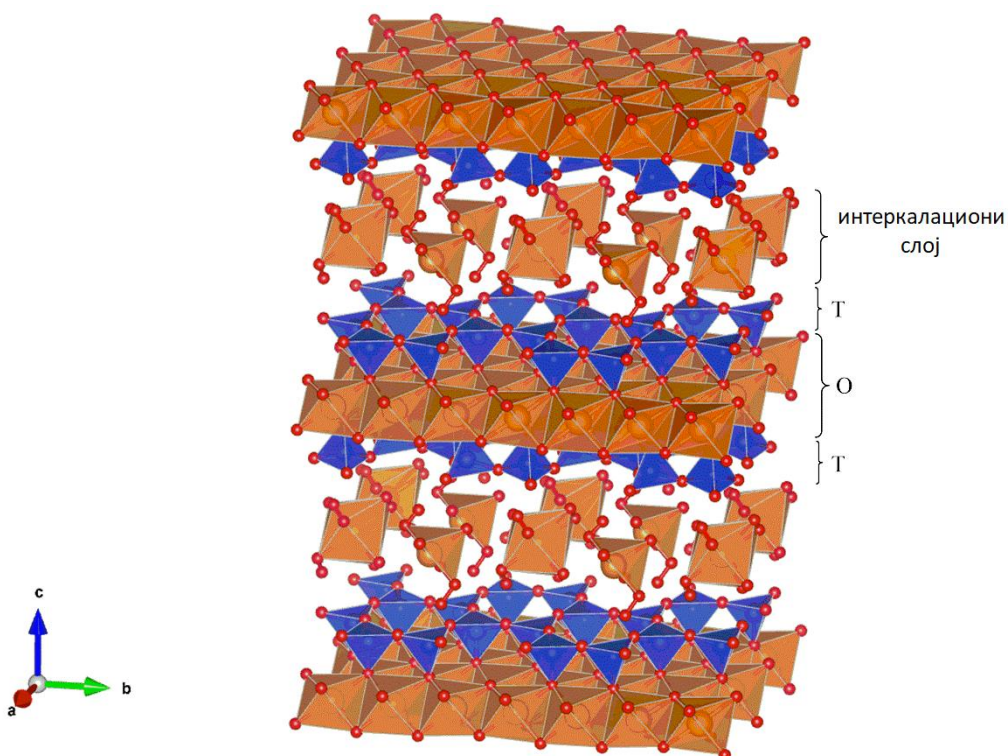
2.2. Лискуни

Бројне студије указују на минералне сировине као потенцијалне адсорбенте полутанта из воде међу којима су и лискуни. Сви лискуни припадају групи филосиликатних минерала због своје слојевите структуре, вермикулит (В) такође припада филосиликатима али као посебан минерал. Због своје сличности са лискунима и његове геолошке повезаности са њима, вермикулит се најчешће идентификује као лискун, но веома често у литератури вермикулит се сврстава у глине, што је погрешно [9]. Лискуни се деле на диоктаедарске и триоктаедарске у зависности од броја катјона који се налази у три јединичне октаедарске ћелије (Слика 1).



Слика 1: Упрошћена хемијска структура лискуна

Минерали лискуна имају перфектну цепљивост по пљосни (001), те у зависности од садржаја воде у интеркалационом слоју имају способност бубрења, а ако је садржај воде знатно висок, неки од ових минерала могу и да експандирају. Вермикулит је пример једног таквог минерала, који се због своје способности да експандира користи као термоизолациони материјал и за звучну изолацију. Ипак, најчешћа примена експандираног вермикулита (Вер) је за наклијавање семена у пољопривреди као и као пунилац бетона специјалних намена у грађевини [10]. Минерал вермикулит изграђен је од алумосиликатних (2:1) односно Т-О-Т слојева поређаних у листове. Између ових листова се налази интеркалациони слој у којима се могу наћи вода али и хидратисани катјони који компензују негативну шаржу која се јавља у листовима због изоморфне тетраедарске (Т) замене Si тровалентним катјонима или октаедарске (О) замене Al/Fe(III) двовалентним катјонима (Слика 2).



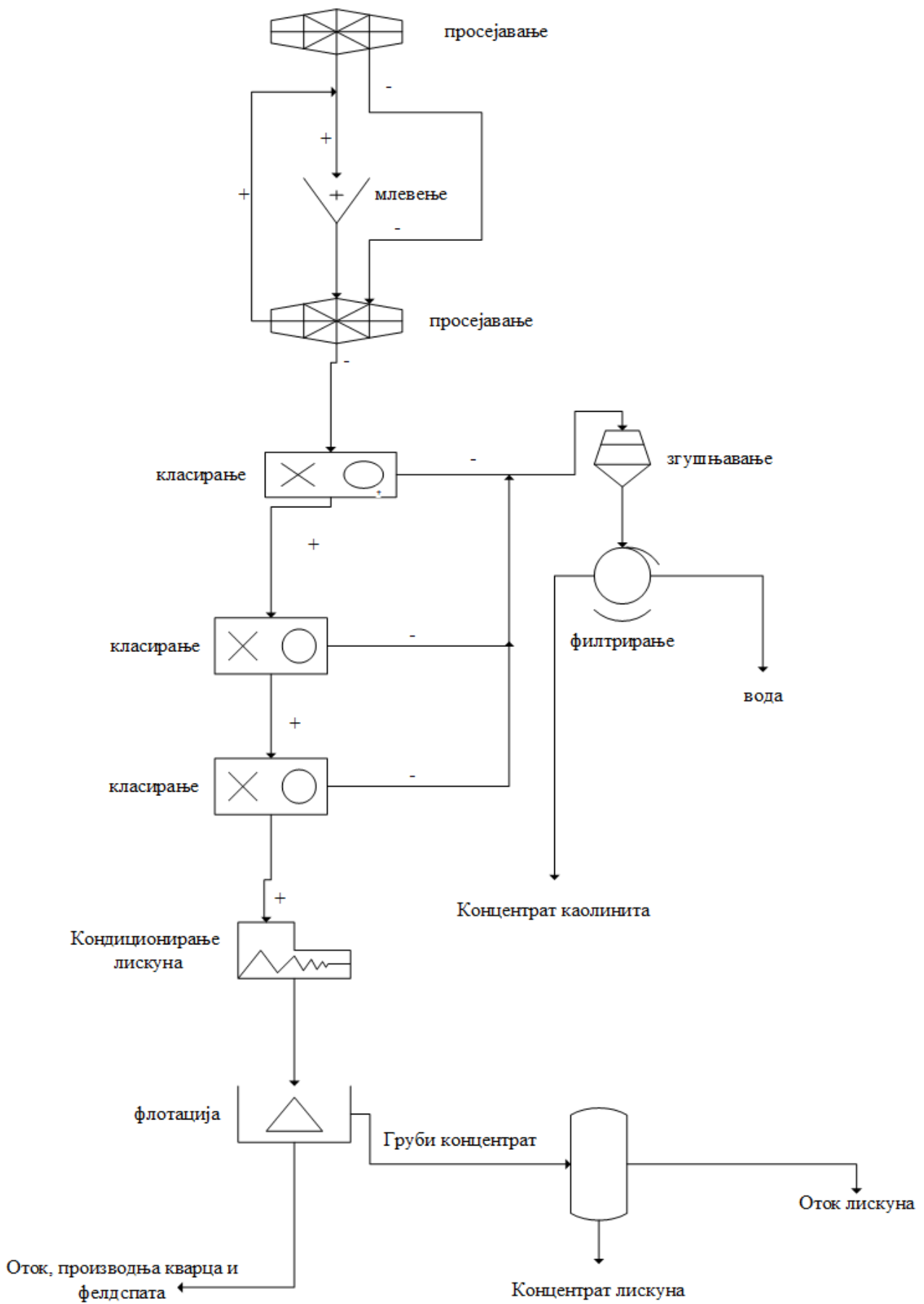
Слика 2: Хемијска структура вермикулита ($2 \times 2 \times 2$ јединичне ћелије) [11]

Укупни специфични садржај интеркалационих катјона може се изразити као капацитет катјонске измене (ККИ), а управо овај параметар директно је повезан са теоријским адсорпционим капацитетом који лискун може достићи према катјонској врсти адсорбата. Експандирање вермикулита може се вршити термички али и хемијски, а у пракси овај процес готово увек се врши термички наглим загревањем уситњених узорака вермикулита (2-5 mm) са собне температуре на температуру од ~ 400 °C [12]. Добијени Вер је веома порозан, лако се може даље разлиставати и има веома малу насипну густину (некада и испод густине воде) што ограничава његову примену као адсорбента јер има тежњу да плута. С друге стране узорци Вер су далеко порознији од узорака нативног вермикулита тако да ова два захтева морају бити усаглашени ради што оптималнијих адсорпционих резултата. Вер ако се директно користи као адсорбент могао би да врши уклањање катјонских врста полутаната док за адсорпцију анјонских врста потребно је извршити функционализацију површине лискуна о чему ће касније бити више речи. ККИ нативних узорака вермикулита варира између 25 и 250 cmol_c kg⁻¹ [13] на основу чега се може закључити да узорци вермикулита поседују умерен до висок ККИ [14].

Економски исплативе ископине вермикулита у свету налазе се у Јужноафричкој Републици, Русији, Бразилу и Индији, док у Србији постоје појаве вермикулита на Копаонику у близини села Кремиће [15] као и на југозападним падинама Јастрепца [16]. Са друге стране у близини Прокупља постоји лежиште ситнољуспастог мусковита Туларе које је нешто детаљније испитано као и у околини Бујановца где се налази лежиште белог гранита под именом Самољица. Прерадом фелдспата током XX века у Прокупљу добијене су и знатне количине флотационог мусковита. Геолошка истраживања указују да у српско-македонској маси срећу се појаве вермикулита које су везане за алтерисане хлоритско-биотитске партије [16].

За прелиминарно пречишћавање лискуна од других минералних компонената могу се користити флотациони процеси, магнетна сепарација, хидроциклони као и гравитациони клатни столови. Суво млевење може се извести у ударним млиновима као што је ротациони млин и микропулверизатор. У SuzoriteTM процесу нечистоће од фелдспата и пироксена уклањају се одмах након примарног млевења [17], а садржај лискуна флогопита за потребе процеса мора бити изнад 90 мас. %. Млевење се наставља у затвореним системима са ваздушним класификаторима у којим се уклањају добро деламинирани листићи од оних који су лошије разлистани, лошије деламинирани се репроцесуирају. Веома ситне честице лискуна добијају се млевењем у џет млиновима. Развијени су и бројне друге процедуре за раздвајање честица лискуна у широком опсегу њихових димензија [17,18]. Уситњавање честица може се вршити и мокрим млевењем, мада ова техника је скупља и има мањи капацитет млевења у односу на суво млевење. Мокро млевење се и обавља шаржно у јуришним млиновима, у ком се ваљци размимоилазе на површини лискуна, овај процес траје неколико сати. Крупније, теже честице се слегну, док се ситније честице лискуна преливају у таложне резервоаре. У литератури дискутовано је и о другим техникама мокрог млевења (млевење у цевастом млину, вибрационом млину, џет млину, ултразвучном млин итд.) као и стратегије за раздвајање честица широког опсега димензија (нпр. седиментација и елутриација) [3].

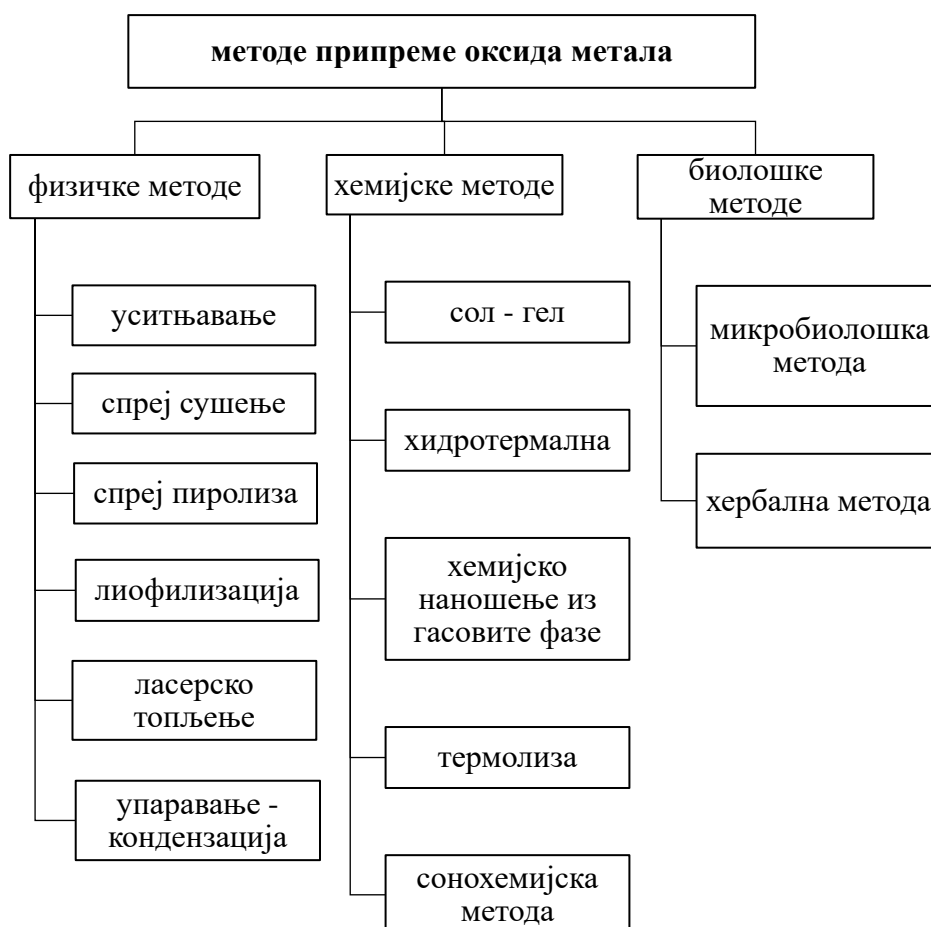
Због своје велике распрострањености и доступности при експлоатацији, цена Вер на домаћем тржишту износи око 600,00 РСД по килограму [19]. Треба узети у обзир да се у производњи експандираног вермикулита троши велика количина електричне енергије приликом термичког експандирања узорака што знатно утиче на крајњу цену овог вишенаменског материјала. Технолошка шема производње лискуна из сировина на бази фелдспата приказана је на Слици 3. Као што се може видети са Слике 3 производња концентрата лискуна захтева серију консекутивних технолошких операција а шема производње је нешто другачија када се прерађују друге полазне сировине [20].



Слика 3: Блок шема производње лискуна [20]

2.3. Оксиди метала као деконтаминанти: припрема и примена

До сада откривени метали (не рачунајући оне добијене вештачким путем) присутни су у Земљиној кори у виду минерала углавном као силикати, оксиди, сулфиди и карбонати, а један веома мали део, углавном племенитих метала и платинске групе метала, налази се у елементарном стању или у виду легура. Оксиди метала који су присутни у природи немају велику употребну вредност све док се не пречисте или механички обраде, а затим директно употребе али само за ограничене намене (као сировина за добијање метала или за израду накита). За индустријске потребе оксиди метала се добијају синтетичким процедурама, и ове методе могу се грубо поделити на физичке и хемијске [21]. Ова подела начињена је према принципу којим се иницира формирање оксида метала док је и код физичких и хемијских метода синтезе узрочник настајања оксида хемијска реакција [22]. И код једних и код других метода могуће је приступити синтези на два начина: од врха наниже (*енгл.* top-down approach) и од дна навише (*енгл.* bottom-up approach) [23]. Приступ од врха наниже претпоставља да се од компоненте које улазе у процес синтезе деконструирају у мање фрагменте који представљају циљани производ или његов прекурсор. Насупрот оваквом приступу, кренувши од дна навише, од компоненти које учествују у процесу синтезе настају већи елементи који представљају крајњи производ (оксид метала) или његов прекурсор. У зависности од процедуре којим се иницира добијања оксида метала, све методе деле се на хемијске, физичке и биолошке. На Слици 4 представљена је шематска подела ових метода, а у даљем тексту обрађене су само хемијске методе добијања оксида метала, док физичке и биолошке методе нису детаљно описане.



Слика 4: Методе за припрему оксида метала

2.3.1. Хемијске методе припреме оксида метала

Припрема оксида метала хемијским методама најчешће претпоставља да се полазне сировине за синтезу жељеног оксида метала налазе у течной фази. Развијен је велики број хемијских метода за припрему оксида метала, међутим у широј примени најчешће се срећу следеће методе: сол – гел метода, хидротермална метода, хемијско наношење из гасовите фазе, термичка декомпозиција и сонохемијска метода [21].

Главна поставка **сол – гел методе** састоји се у стварању сола (најчешће колоида) који се затим гелира и на самом крају врши се уклањање растварача [24]. Основна предност овог процеса у односу на остале је то што се овај процес врши на ниским температурама, самим тим потрошња енергије је мала и процес је повољан. Међутим недостаци овог поступка су сужење крајњег производа након сушења, као и могућност таложења оксида метала већ приликом стварања сола (што се често дешава када су прекурсори за припрему оксида метала веома реактивни као што су на пример алкоксиди).

Хидротермална метода постала је веома популарна у последње две деценије и то највише због чињенице што ова метода је веома лака за манипулисање, те у односу на услове синтезе могу настати честице тачно дефинисаних димензија и морфологије. Процесни параметри који имају снажан утицај на дефинисање основних физичких својстава производа добијених хидротермалном методом су: концентрација метала у реагенсној смеши, њена рН вредност као и присуство суфрактања у реагенсној смеши, температура на којој се одвија реакција и време трајања реакције. Синтеза производа овом методом одвија се у аутоклаву и то најчешће на температурама и притисцима испод критичних параметара за воду (374 °C и 221 bar [25]). Овом методом могу се добити прахови оксида метала униформног хемијског састава, реда величине стотине нанометара. Основни недостатак ове методе је немогућност контроле таложења производа реакције на супстрату/носачу, те принос честица депонованих на површини носача није нарочито велики [26].

Метода хемијског наношења из гасовите фазе конципирана је на превођењу полазних сировина у гасовито стање, након чега се смеша уводи у реакциону комору где се на повишеној температури врши хемијска реакција. Овом методом често се користе произвођачи полупроводника јер даје могућност наношења танких филмова на површину супстрата [27]. Осим тога предност ове методе је и што у процесу наношења настају производи високе чистоће и квалитета. Недостатак овог процеса је немогућност управљања поступком наношења, те се производ настао у току хемијске реакције наноси и на зидове реакционе коморе што знатно утиче на принос реакције.

Термолиза или термијска декомпозиција представља процес у ком се на повишеној температури врши декомпозиција полазног прекурсора у присуству растварача високе тачке кључања на атмосферском притиску као и лигананда који имају улогу да контролишу раст кристала у току декомпозиције прекурсора али могу утицати и на морфологију насталих оксида метала [28]. Термичким третманом ових реагенаса настају оксиди који поседују јединствену морфологију те могу бити у облику шупљих сфера или у облику агломерата насталих синтерованем честица оксида [29]. Полазни прекурсори који се користе за добијање оксида метала овом методом најчешће припадају класи метал-органичних једињења, мада се у литератури могу срести и бројни примери где се неорганске соли користе као полазна једињења [30–32].

Сонохемијска метода базира се на примени веома интензивног извора ултразвука. Ултразвучни извор иницира реакцију и преводи прекурсор (најчешће неорганску со) у жељени оксид метала и то услед три консекутивна процеса:

1. кавитација – овај ефекат је основна погонска сила сонохемијског процеса која се јавља у течним медијумима услед дејства интензивних механичких процеса. Кавитација је проузрокована ултразвуком, те се унутар течног медијума циклично јавља повишени и снижени притисак. Ако вредност притиска опадне испод вредности напона паре флуида на датој температури, унутар флуида јављају се мехурови гаса који расту до критичне вредности након чега у циклусу повишеног притиска колапсирају и при том ослобађају велику количину енергије.

2. формирање таласних шокова и микромлазова – јавља се услед колапса мехурова насталих кавитацијом. Измерени притисак који настаје након колапса (имплозије) мехура износи и до 30 МПа [33] а температура која се развије након имплозије износи и до 1900 К [34]. Овако високе вредности температуре јављају се на веома малим контролним запреминама ($\sim 113 \mu\text{m}^3$) [35] и у веома кратком временском периоду ($< 2 \mu\text{s}$) [36] услед чега настају веома реактивне хемијске врсте које даље учествују у хемијској реакцији.

3. стварање слободних радикала – јавља се као последица претходног процеса. Наиме, ове реактивне врсте веома брзо пропагирају генеришући нове слободне радикале који даље реагују и стварају интермедијере који затим прелазе у стабилне производе углавном нано величина.

2.3.2. Примена оксида и хидроксида метала као деконтаминаната воде

Литературни подаци указују на најразноврсније оксиде метала који могу да се примењују за деконтаминацију воде од најразличитијих полутаната. Међу њима је велики број оксида прелазних метала као што су: железно (III) оксид [37], цинк оксид [38], титанијум (IV) оксид [39], манган (IV) оксид [40], бакар (II) оксид [41] и бројни други [42,43]. Резултати претходно наведених истраживања указују да оксиди метала сами по себи имају адсорпциони афинитет према најразноврснијим полутантима. Међутим, код композитних материјала адсорпциона својства су знатно већа у односу на материјале начињене само од једне фазе. Други разлог због којег се оксиди метала не користе директно као адсорбенти јесте њихова тежња ка агломерацији [44]. Један од начина којим се може превазићи ова појава, а истовремено искористити адсорпциона својства оксида метала, јесте депоновање оксида метала на површину других супстрата [45].

При избору материјала који ће се применити за пречишћавање воде од полутаната осим адсорпционих и механичких својстава важно је да се изабрани материјал са лакоћом одваја из третираног адсорбата. Најлакши начин за постизање овог својства којим се олакшава сепарација чврсте фазе (адсорбента) од течне фазе (адсорбата) јесте коришћење магнетне сепарације. Наиме, ако адсорбент поседује феромагнетна својства, тада је раздвајање адсорбента од течне фазе могуће извршити применом магнетног поља. Постоје бројни материјали који поседују феромагнетна својства, међутим само мали број њих има и адсорпциона својства. Управо стога велику пажњу научне јавности привукли су феритни спинели и међу њима магнетит као главни представник [46,47].

У бројним студијама синтетисани магнетични оксиди метала коришћени су за адсорпцију најразличитијих полутаната, као што су боје [48], пестициди [49], фармацеутски производи [50,51], тешки метали и металоиди [52–54]. Потребно је нагласити да број публикација у којима су магнетични адсорбенти (углавном феритни спинели) саставни део композитних материјала, далеко већи. Недостатак употребе магнетични оксиди метала је то што не показују изразиту селективност према одређеним полутантима. Стога се мотиви шире научне заједнице за истраживања магнетичних адсорбената углавном базирају на њиховим феромагнетним својствима, те истраживања оправдавају лакоћом сепарације адсорбента.

Осим феромагнетног својства адсорбента, које у многоне олакшавају сепарациони процес након процеса адсорпције, оксиди метала могу утицати и на адсорпциона својства супстрата на који се наносе. У неким случајевима дешава се да композитни материјал поседује знатно боља адсорпциона својства него компоненте које композит изграђују. Овај синергетски ефекат настаје услед различитог типа везе полутанта на супстрат у односу на тип везе који се остварује између честица оксида метала и полутанта [55].

Ослањајући се на минералошку класификацију, уз типичне оксидне минерале сврставају се и хидроксидни минерали, те заједно чине класу оксида. У зависности од литературног извора у групи оксидних минерала налазе се и класа арсената [56], или само оксиди и хидроксиди [9]. У Данином класификационом систему [9], хидроксиди се сврставају у минералошку класу оксида јер деле неке структурне и хемијске сличности са правим оксидним минералима. И оксидни и хидроксидни минерали садрже кисеоник у свом хемијском саставу и често имају сличну кристалну структуру. Поред тога, хидроксиди се сматрају подскупом оксида у смислу њихове хемијске формуле.

Присуство хидроксилне групе у структури минерала у многим побољшава његова адсорпциона својства према бројним контаминантима а посебно према оним који су поларне или јонске природе [57]. Хидроксилна група у својој структури поседује поларну О–Н везу која осим што може остварити јаке дипол – дипол интеракције са поларним молекулима има могућност и да награди водоничну везу. Осим тога, хидроксилна група чак и кад је везана у структури хидроксида може играти улогу лиганда при интеракцији са катјонским врстама метала градећи на тај начин комплексе. Услед тога адсорбенти који у свој структури поседују слободну хидроксилну групу поседују нешто боља адсорпциона својства према полутантима с којима могу да граде водоничну везу.

У научним студијама које се односе на материјале који се употребљавају у циљу заштите животне средине у класи хидроксида метала, највећи број публикација се односи на железно (III) хидроксид, затим алуминијум хидроксид, хидроталцит (који има структуру двоструких слојевитих хидроксида (ДСХ)), цинк хидроксид и магнезијум хидроксид [58,59]. Интересовање према овим хидроксидима последица је њиховог високог афинитета према полутантима као што су арсенати, олово, кадмијум, флуориди, фосфати и многи други [60]. Осим тога припрема ових хидроксида је веома једноставна и економски исплатива јер не изискује нарочите материјалне трошкове (полазна једињења за њихову припрему су веома јефтина). У природи се такође могу срести бројни оксиди и хидроксиди а међу њима најзначајнију улогу има засигурно гетит. Овај минерал поред тога што је веома погодан за симулацију хемијских процеса у земљишту [61,62], нашао је примену и као еколошки пигмент [63] а постоје и бројне студије у којима су вршена испитивања његових адсорпционих својстава [64,65].

Хидроксиди претходно поменутих метала за разлику од оксида имају далеко препознатљивију селективност према одређеним полутантима. У научним круговима који се баве адсорпцијом тешких метала и металоида опште је познато адсорбенти на бази железа веома ефикасно уклањају арсен [59,66,67]. Основни недостаци при коришћењу хидроксида тичу се њихових хемијских и физичко-хемијских својстава: рН сензитивност (на ниским вредностима хидроксиди се лако преводе у соли); компетитивна адсорпција (услед које алкални и земноалкални метали уклањају се заједно са јонима тешких метала); отежана регенерација адсорбента (главни разлог је што полутанти се везују за хидроксиде метала хемисорпцијом што отежава десорпцију); кинетичка ограничења (када је адсорбент на бази хидроксида метала веома порозан може се десити да дође до запушења пора услед хемисорпције те трансфер полутанта бива додатно успорен); високи трошкови производње (поједини адсорбенти на бази хидроксида метала могу имати високу цену у зависности од цене почетних сировина и утрошка електричне енергије); негативан утицај на животну средину (ако се производња хидроксида метала обавља у великом обиму повећани су и

ризичи деградације животне средине). Упркос овим ограничењима, адсорбенти на бази хидроксида метала имају знатну улогу у технологијама пречишћавања отпадних вода. Решавање ових изазова често изискује континуирано истраживање ради оптимизације метода синтезе, прилагођавања својстава површине адсорбента и развоја ефикасних техника регенерације. Поред тога, интеграција ових адсорбената са другим технологијама третмана може помоћи да се превазиђу нека од ових ограничења и побољша укупна ефикасност уклањања полутаната.

2.4. Примена композита минерала лискуна и оксида метала

У литератури се могу наћи студије у којима је описана припрема минерала лискуна и оксида метала за најразличитије намене. Ови композити су коришћени као рефлектујући пигменти инфрацрвеног зрачења [68], као фотокатализатори за разградњу лакоиспарљивих органских једињења [69], као горивне ћелије (Safarzadeh kermani et al. 2021) итд. Композити лискуна и оксида метала нашли су своју практичну примену и као пигменти седефастог сјаја (Maile et al. 2005), где се углавном у ову сврху користи мусковит [72]. Мусковит је нашао веома широку примену у индустрији пигмената седефастог сјаја и због транспарентности, високог сјаја и квалитету седефастог одсјаја, што га чини погодним за стварање широког спектра преливајућих и светлуцавих ефеката у бојама. Лискуни уз оксиде метала су веома погодни ојачавајући пуниоци пластичних материјала и других композита [73,74]. Поред особина да побољшавају механичка својства композита као и хемијску инертност, лискуни су нашли примену у аутомобилској индустрији и због свог седефастог сјаја. Наиме користе се у производњи декоративних (финалних) боја за аутомобиле, а уз присуство појединих оксида метала као што су цинк оксид, церијум диоксид ове композиције могу имати и побољшана антикорозивна својства [75,76]. Са друге стране седефаст сјај лискуна и њихова хемијска инертност учинили су ове минерале веома пожељним за употребу у козметичкој индустрији те се у производима као што су сенке за очи, пудери, ружеви, сјај за усне, лакови за нокте итд. често среће мусковит [77] а у неким формулацијама и флогопит [78].

Уз све наведене примене, композити лискуна и оксида метала су нашли примену и као електрични и термички изолатори. Ова њихова примена потиче од изузетних диелектричних односно термоизолационих својстава које поседују. Присуство оксида метала може додатно унапредити својства композита јер у зависности од избора оксида метала и његове морфологије, својства композита могу бити знатно измењена или побољшана у односу на својства лискуна. Тако на пример, композити лискуна и алумине (Al_2O_3) имају побољшана термичка својства [79] у односу на лискуне, као последица присуства алумине на површини која потпомаже стварање стакло-керамике услед синтерована [80]. Лискуни задржавају своја термичка својства до температура од око 1100 °C у зависности од минерала [81] те се често користе за термоизолацију камина и пећи [82], док је у повоју и његова примена у оптоелектроници [83,84]. Поједини оксиди метала имају изузетно високе вредности диелектричне константе [85,86] тако да заједно са лискунима могу настати материјали изузетних диелектричних својстава [87]. Материјали који поседују изражена диелектрична својства често се користе за израду електричних изолатора, те се на тржишту могу наћи разни производи који у себи садрже композите лискуна и оксида метала као што су: лискунске траке и изолациони папири, флексибилни ламинати, електрични заптивачи и многи други електроизолациони производи [88]. У литератури се могу срести примери истраживања примене разноврсних композита лискуна као електромагнетских и радијационих штитова [89].

2.5. Методе активације површине адсорбента

Методе активације имају за циљ да побољшају адхезију између подлоге и депонованог материјала, обезбеђујући бољи квалитет и издржљивост композита. За активацију површине подлоге користи се неколико техника, свака са својим предностима и специфичним подручјем примене. Активирање површине супстрата пре процеса депоновања је кључни корак да се обезбеди јака адхезија и оптимални учинак депоновања. Свака метода активације нуди јединствене предности, што их чини погодним за специфичне материјале и апликације. Хемијска активација, активација плазмом, механичка активација, третман ултраљубичастом светлошћу (UV, *енгл.* Ultra Violet) у присуству озона (UV/O₃) и коронско пражњење су међу широко коришћеним техникама, од којих свака доприноси стварању површине погодне за наношење честица. Избор методе активације зависи од фактора као што су материјал супстрата, жељена својства композита, цена и специфични захтеви примене.

Хемијска активација

Хемијска активација укључује модификацију површине супстрата путем хемијских реакција како би се створила активна места за бољу адхезију. Ова метода се обично користи за полимере, стаклене површине и одређене метале, а сигурно се највише користи у производњи активног угља. Једна од широко коришћених техника хемијске активације је употреба киселинског [90,91] и алкалног нагризања [92].

Третман киселином уводи функционалне групе, као што су хидроксилна (-ОН) или карбоксилна (-COOH) група, на површину супстрата, промовишући њихово везивање са депонованим материјалом [93]. Процес киселинског нагризања обично укључује урањање супстрата у водени раствор киселине (често уз загревање), као што су хлороводонична киселина или сумпорна киселина. Киселина реагује са површином подлоге, уклањајући нечистоће и стварајући храпаву површину са повећаном површинском енергијом. Повећањем површинске енергије повећава се кваљљивост и специфична површина што обезбеђује боље пријањање материјала који се депонује [94].

Још једна од метода хемијске активације употреба силанских средстава за купловање. Силани садрже реактивне функционалне групе које се могу везати и за површину супстрата и за материјал премаза. Силан се наноси на подлогу, где се подвргава реакцијама хидролизе и кондензације да би се формирао стабилан, хемијски везан слој. Овај слој делује као мост између подлоге и премаза, побољшавајући пријањање честица [95].

Активација плазмом

Активација плазмом укључује подвргавање површине супстрата окружењу плазме ниског притиска. Плазма, која се састоји од јонизованих гасова, ствара реактивне врсте које ступају у интеракцију са површином супстрата, што доводи до модификације површине. Овај метод је ефикасан за широк спектар материјала, укључујући полимере, метале и керамику [96].

Активација плазмом нуди неколико предности, као што је уједначен третман и могућност контроле степена активације подешавањем параметара као што су састав гаса и време третмана [96]. Плазма може увести функционалне групе на површину (у зависности од већ присутних хемијских врста на површини плазме), повећати храпавост површине и уклонити нечистоће. Овакав третман ствара адаптивнију површину за депоновање честица [96].

На пример, третман кисеоничном плазмом уводи функционалне групе које садрже кисеоник, као што су хидроксилне и карбонилне групе, на површину полимера [97]. Ово не

само да побољшава адхезију, већ и побољшава квашљивост подлоге, обезбеђујући униформнију расподелу и морфологију честица [97].

Механичка активација

Механичка активација укључује физичку промену површине подлоге како би се побољшала адхезија. Технике као што су пескарење, абразивно пескарење или механичка абразија се користе да би се створила храпава површина, која побољшава механичко спајање између подлоге и материјала који се депонује [98].

Пескарење користи честице велике брзине (нпр. песак или стаклене перле) усмерене на површину подлоге. Овај процес уклања површински везане примесе, слабо везане оксиде и продукте корозије или деградације, откривајући свежу површину са већом површинском енергијом. Механо-активирани материјали поседују површину којом се промовише боља адхезија обезбеђујући слободну површину за међумолекулске интеракције честица које се депонују [99].

Механичка абразија, с друге стране, укључује употребу абразивних материјала или алата за физичко брушење површине подлоге. Овај процес истовремено уклања нечистоће и поспешује храпавост површине. Контролисана храпавост повећава површину доступну за приањање, побољшавајући укупне перформансе композитних материјала [100].

Третман UV/O₃

Третман UV/озоном укључује излагање површине супстрата ултраљубичастој светлости у присуству озона. Ова метода је посебно ефикасна за органске материјале, укључујући полимере. Ултраљубичаста светлост покреће фотохемијске реакције, док озон доприноси формирању функционалних група које садрже кисеоник на површини супстрата [101].

Третман UV/озоном је познат по томе да модификује површину без уношења контаминаната или споредних производа. Резултат је чиста и високо реактивна површина, која промовише јаку адхезију између подлоге и депонованих честица. Ова метода се често користи у апликацијама где је неопходна минимална хемијска контаминација [101].

Корона пражњење

Коронско пражњење је метода електричног пражњења која се користи за површинску активацију, посебно на полимерним подлогама. У овом процесу се генерише високонапонска корона, стварајући плазму која затим у интеракцији са површином супстрата врши исте процесе као и у процесу активације површине плазмом. Енергетске врсте произведене током коронског пражњења изазивају хемијске и физичке промене на површини супстрата те површина постаје функционална тј. подеснија за депоновање честица [102].

Коронско пражњење може да уведе поларне функционалне групе на подлогу, повећавајући њену површинску енергију и подстичући адхезију. Метода је посебно ефикасна за непроводне материјале као што су полимери, одређени керамички диелектрични материјали где су друге методе активације мање ефикасне [102].

2.6. Композити минерала лискуна као адсорбенти

Употреба минерала лискуна као адсорбената, посебно у облику композита, привукла је значајну пажњу последњих година [103–105]. Минерали лискуна, познати по својој јединственој лиснатој структури и специфичним површинским својствима, представљају

перспективну основу за развој ефикасних адсорпционих материјала. У даљем тексту даће се преглед адсорпционих својстава минерала лискуна, доступне технике њихове модификације, утицај на животну средину као и могућност регенерације адсорбената на бази минерала лискуна.

Минерали лискуна, као што је већ поменуто, поседују слојевиту структуру са значајном површином, што их чини инхерентно погодним за примену у адсорпцији. Својства површине лискуна, као што су површински електрични капацитет и присуство реактивних места, могу се модификовати у циљу бољих адсорпционих перформанси [106]. Да би се то постигло, користе се различите технике које могу укључити измену јона, третман киселином и функционализацију група на површину лискуна [91,107–109]. Модификовањем површинских карактеристика, афинитет лискуна за специфичне адсорбате може се подешавати, чиме се проширује опсег примене добијених адсорбената.

Композити лискуна као адсорбенти могу се применити у различитим аспектима заштите животне средине. У новијим студијама помиње се потенцијална примена ових композита не само у сврху уклањања угљен диоксида (*енгл.* CO₂ capturing technologies) [110] већ и других гасова као што су угљен моноксид [111], оксиди азота [112,113], испарљива органска једињења [114] и други гасовити полутанти. Међутим, највећи број истраживања која се тичу адсорпционих својстава лискуна односе се на њихову употребу за третман контаминираних вода. Уклањање тешких метала [115,116], органских полутаната [117] и боја [118] из контаминираних вода, представља изазов у области заштите животне средине, где адсорбенти на бази лискуна нуде потенцијално решење. На процес адсорпције утичу бројни фактори, а неки од њих су рН вредност, температура и присуство компетитивних јона [119].

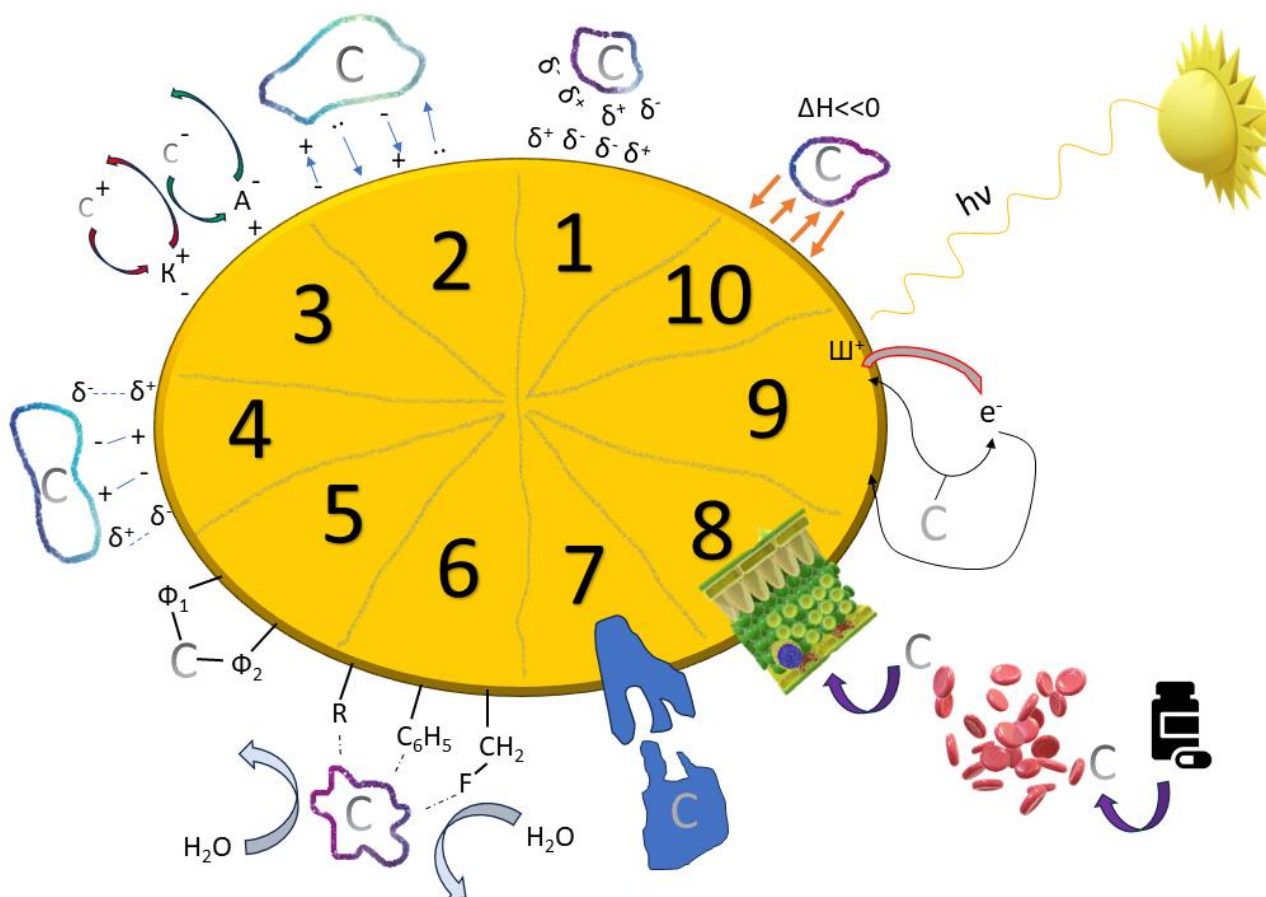
Од тренутка када су почеле да се имплементирају адсорпционе технологије па све до данас, велика пажња придаје се еколошким аспектима коришћења адсорбената (па и композита лискуна) [120]. Иако адсорбенти врше улогу ублажавања негативних ефеката загађења ваздуха и воде, њихова експлоатација, прерада и примена треба да сумарно поседују што мањи утицај на животну средину. Развој одрживих и еколошки прихватљивих адсорпционих материјала је приоритет у решавању еколошких изазова данашњице [121]. Минерали лискуна су широко распрострањени у природи и присутни у изобиљу, а њихова употреба као адсорбената представља одговорни приступ који штеди ресурсе. Међутим, неопходно је проценити животни циклус ових материјала, узимајући у обзир аспекте као што су производња, употреба и одлагање, како би се обезбедило холистичко разумевање њиховог утицаја на животну средину [122].

Регенерација адсорбената је кључни аспект њихове практичне примене. Могућност поновне употребе адсорбујућих материјала за више циклуса повећава њихову исплативост и смањује утицај на животну средину. Адсорбенти на бази лискуна нису изузетак, а истраживачи се фокусирају на развој стратегија регенерације које одржавају или обнављају капацитет адсорпционих материјала [108]. Један од основних приступа којим се служе истраживачи јесте припрема материјала на начин да се фаворизује реверзибилан процес уклањања полутаната. Да би процес адсорпције био реверзибилан неопходно је да везивање адсорбата на површину адсорбента не буде посредством јаким хемијских веза.

2.7. Механизми везивања и типови интеракција адсорпције

У литератури се наводе најразноврсније поделе механизма адсорпције од којих је најстарија подела на физичку адсорпцију (физисорпцију) и хемијску адсорпцију (хемисорпцију). Премда се интеракције између адсорбента и адсорбата могу поделити на оне које су узроковане хемијским и физичким феноменима, ова подела не даје прави увид у то на

који специфичан начин је остварено везивање адсорбента и адсорбата. Шематски приказом на Слици 5 појашњено је каквим типовима интеракција су вођени механизми адсорпције. Иако неки типови интеракција имају међусобно доста заједничких тачака, подела на десет типова интеракција заснована је не само на природи веза које се остварују већ и на основу других параметара под којим се одвија процес адсорпције [123].



Слика 5. Шематски приказ различитих адсорпционих интеракција: у централном делу слике (обојен жутом бојом) је "универзални адсорбент" подељен на десет сегмената те на сваком сегменту приказане су интеракције између адсорбата (C) и површине адсорбента као и место где се процес адсорпције одвија

1. **Физичка адсорпција (физисорпција):** Физичку адсорпцију, која се често назива физиорпцијом, карактеришу слабе, неспецифичне интеракције између молекула адсорбата и површине адсорбента. Покретачке силе за овај тип интеракције су првенствено ван дер Валсове силе, које обухватају лондонске дисперзионе силе и дипол-дипол интеракције. Физисорпција има тенденцију слабљења са повећањем температуре, а честа је појава и формирања више слојева адсорбата на површини адсорбента. Процес физисорпције је реверзибилан, што омогућава ослобађање молекула адсорбата при повишеној температури. На Слици 5 приказано је да природа електростатичке интеракције потиче од делимичног наелектрисања које постоји у диполима или индукованим диполима.
2. **Хемијска адсорпција (хемисорпција):** хемисорпција укључује јаче и специфичније интеракције између молекула адсорбата и површине адсорбента. Ова интеракција базирана је на успостављању ковалентних и јонских

хемијских веза између адсорбента и адсорбата. За разлику од физисорпције, хемисорпција често показује повећање адсорпционог капацитета са порастом температуре. Обично доводи до формирања монослојева на површини адсорбента и карактерише је виши степен иреверзибилности у поређењу са физисорпцијом. У случају да сумарна промена енталпије процеса адсорпције има негативну вредност (егзотерман процес), а да су интеракције између адсорбента и адсорбата хемијске природе, механизам адсорпције је вођен променом енталпије (Слика 5).

3. **Јонска измена:** Јонска измена је процес базиран на измени јона између чврсте фазе (адсорбент) и течне фазе (супстрат присутан у јонском облику у раствору или дисосован на јоне). Јонска измена заснива се на јонским интеракцијама и начешће се среће у процесима омекшавања воде помоћу јоноизмењивачких смола. Осим тога својства јонске измене поседују бројни природни минерали попут глина, лискуна и зеолита (поседују својства катјонске измене). Неки природни минерали поседују и својства анјонске измене као што су минерали из групе хидроталцита (хидроталцит, пироаурит, менасеит и бр. др. из ове групе). Осим природних минерала постоје и бројни синтетички минерали који поседују анјонски капацитет измене као што су ДСХ.
4. **Електростатичка интеракција:** Електростатичка интеракција укључује привлачење између наелектрисаних честица, што резултира адсорпцијом јона на супротно наелектрисане површине [124]. Силе које покрећу ову интеракцију су по природи електростатичке, а уобичајени материјали укључују површине са инхерентним наелектрисањем. Овај тип интеракције је сличан интеракцијама присутним код јонске измене међутим процес јонске измене укључује постојање феномена измене јона док је код електростатичке интеракције овај феномен искључен.
5. **Комплексирање:** Представља интеракцију у ком се везивање адсорбата врши услед међусобне тежње ка настајању комплекса између површинских функционалних група адсорбента и адсорбата [125]. Адсорпција јонских врста из водених раствора готово увек укључује и комплексирање ових врста. У зависности од сложености комплекса који настају: када се адсорбат директно везује за функционалне групе адсорбента онда овај комплекс називамо комплексом унутрашње сфере, а ако између адсорбата и функционалних група адсорбента постоје посредне молекулске врсте (а најчешће су то молекули растварача) онда овај комплекс називамо комплексом спољашње сфере.
6. **Хидрофобна интеракција:** Хидрофобна интеракција се базира на принципу међумолекулских интеракција неполарних молекула на хидрофобним површинама. Овај тип везивања се ослања на хидрофобне интеракције и примењује се у процесима као што су одвајање и чишћење нафтних мрља из контаминираних вода. Постоје истраживања у којима је коришћен адсорбент на бази длаке (људска и животињске) за уклањање нафтних деривата из контаминираних вода [126,127].
7. **Биолошке – афинитивне интеракције:** Где адсорбати ступају у интеракције са активним местима на површини биолошких система. Протеини, ензими, ћелијске мембране и органеле су уобичајена места везивања адсорбата [128].

Ове интеракције су типичне за ензимске катализе, где адсорбат ступа у интеракцију са површином по принципу "кључ и брава". Афинитивне интеракције су веома специфичне и срећу се у свим метаболичким процесима.

8. **Фармакокинетичке интеракције:** Се односе на интеракције између лекова и биомолекула [129]. Мада се овај начин везивања адсорбата може подвести као биолошка интеракција, ипак се издваја као посебан вид интеракција због своје важности за фармацеутску примену. Савремене методе лечења укључују не само феномене адсорпције и транспорта лекова кроз организам већ и његовог контролисаног отпуштања (контролисане десорпције) које се може извести и посредством спољашњих фактора (под дејством контролисаних физичких поља).
9. **Фотоадсорпција:** Фотоадсорпција је јединствен адсорпциони феномен вођен променама у површинским својствима адсорбента изазваним дејством светлости [130]. Овај процес налази примену у фотокатализи и конверзији сунчеве енергије, где адсорбент реагује на светлосне стимулусе, што доводи до специфичне адсорпције. Фотоадсорпција је појам који се ретко среће у литератури међутим овај феномен се много чешће среће под називима фотокатализа и фотодеградација. Овај феномен нашао је своју примену у тзв. унапређеним оксидационим процесима где фотоадсорбенти (фотокатализатори) имају улогу у разградњи органских полутаната као што су боје, пестициди и лекови под дејством светлости. У процесу фотодеградације део енергије светлости претвара се у хемијску енергију што за последице има настајање позитивно наелектрисаних шупљина и фотоелектрона. Затим долази до интеракције адсорбента са адсорбатом што даље води до декомпозиције сорбента на мање фрагменте.
10. **Адсорпција вођена променом енталпије:** Карактерише топлота која се ослобађа услед смањења специфичне енталпије након процеса адсорпције [131]. Овај механизам је веома сличан процесу физисорпције који је такође егзотерман процес, међутим количина топлоте која се ослобађа је знатно већа него у процесу физисорпције. Разлог за то, је што су интеракције знатно снажније јер резултују настајањем нових хемијских веза. Адсорпција вођена променом енталпије је веома пожељна у процесима као што су складиштење гаса и у расхладним системима где је употребе компресора ограничена.

2.8. Описивање процеса адсорпције

Разумевање кинетике и спонтаности процеса адсорпције је од суштинског значаја за праћење и дефинисање адсорпционих процеса. У овом поглављу табеларно су наведени модели кинетике адсорпције, који обухватају реакционе и дифузионе моделе, заједно са најчешће примењиваним изотермним моделима адсорпције. Ови модели служе као основни алати за карактеризацију динамике адсорпције и предвиђање адсорпционих механизма али и дефинисање термодинамике адсорпционих процеса.

2.8.1. Кинетика адсорпционих процеса

Кинетички модели адсорпције служе као незаменљиви алати за откривање законитости везивања честица адсорбата за површину адсорбента током времена. Реакциони модели базирани су на описивању адсорпционог процеса аналогно хемијским реакцијама, пружајући увид у брзину којом се адсорбат везује за активна места на површини адсорбента. Осим тога ови модели пружају увид у интеракције између честица супстрата и активних места на површини адсорбата. У другој категорији кинетичких модела налазе се дифузиони модели, који су засновани на феномену транспорта масе у процесу адсорпције. Дифузија унутар честица, кључни аспект ових модела, углавном се заснива на тврдњи да процес дифузије се одвија у више корака. У зависности од порозности узорка адсорбат дифундује кроз поре адсорбента те процес дифузије се одвија путем два или више консекутивних корака. У зависности од морфологије адсорбента и његових димензија зависи који корак дифузије ограничава укупну брзину адсорпције.

Кинетички модели обухватају физичке и хемијске феномене који диктирају фазе адсорпције. Њихова примена се протеже даље од теоријског објашњења процеса адсорпције све до практичних импликација, помажући инжењерима и научницима у оптимизацији процеса адсорпције за различите примене. Детерминисањем кинетичких законитости, истраживачи могу прилагодити системе адсорпције како би повећали ефикасност, било за потребе третмана воде, пречишћавање гаса или катализу. У Табели 2 наведени су неки од најпознатијих кинетичких модела адсорпције од којих су неки коришћени за обраду података током израде ове тезе.

Параметри који индиректно указују на кинетику хемијских процеса су параметри активације. Корелацијом Аренијусовом једначином (једначина 1), константи брзине адсорпције реакционих модела, детерминисаним на различитим температурама могуће је добити вредности енергије активације процеса адсорпције [132]. Осим овог параметра, могуће је одредити и термодинамички параметри активације процеса адсорпције [133] коришћењем Ејрингових једначина (једначине 2 и 3).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{RT}} \quad (2)$$

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT}} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}} \quad (3)$$

Где су k (*јединица зависи од реакционог модела) – константа брзине из реакционог модела, A (*) – предекспоненцијални коефицијент, E_a (J mol^{-1}) – енергија активације, κ – трансмисиони коефицијент, k_B – Болцманова константа ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T (K) – термодинамичка температура, h – Планкова константа ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), R – универзална гасна константа ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), $\Delta^\ddagger G^\ominus$ (J mol^{-1}) – Гибсова енергија активације, $\Delta^\ddagger H^\ominus$ (J mol^{-1}) – енталпија активације, $\Delta^\ddagger S^\ominus$ ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) – ентропија активације.

Табела 2: Кинетички модели адсорпције и њихови експлицитни изрази

Назив модела	једначина	Параметри једначине	референца
Псеудо први ред (ППР)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$k_1(\text{min}^{-1})$: константа брзине псеудо првог реда $q_e(\text{mg/g})$: адсорпциони капацитет у стању равнотеже $t(\text{min})$: време $q_t(\text{mg/g})$: капацитет адсорпције у одређено време	[134]
Псеудо други ред (ПДР)	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)}$	$k_2(\text{g/mg/min})$: константа брзине псеудо другог реда	[135]
Унутарчестични модел (Вебер – Морис (В–М))	$q_t = K_{id} t^{0.5} + C$	$K_{id}(\text{mg}/(\text{min}^{1/2}\text{g}))$: унутарчестични параметар дифузије $C(\text{mg/g})$: одсечак	[136]
Модификовани Фројндлихов модел	$q_t = k_{mf} t^{1/m}$	$k_{mf}(\text{mg/g}(\text{min})^{-1/m})$: модификовани Фројндлихов параметар дифузије m : Куо – Лотсе параметар	[137]
Рогински – Зелдович – Елович	$q_t = \frac{\ln(a * b * t)}{b}$	a, b : константе	[138]
Унутарчестични модел (Данвалд – Вагнер)	$q_t = q_e \sqrt{(1 - e^{-K_{DW} t})}$ $K_{DW} = \frac{\pi^2 D_{DW}}{R^2}$	$K_{DW}(\text{min}^{-1})$: Данвалд – Вагнер брзина дифузије $D_{DW}(\text{m}^2/\text{min})$: Данвалд – Вагнер коефицијент дифузије $R(\text{m})$: радијус честица адсорбента или површинско-запремински радијус	[139]

2.8.2. Адсорпционе изотерме

Модели адсорпционих изотерми играју основну улогу у дефинисању и карактеризацији адсорпционог процеса у стању равнотеже. Сами модели адсорпционих изотерми су веома разноврсни у односу на полазне претпоставке, а њихов значај се огледа у њиховој способности да обезбеде квантитативни оквир за описивање процеса адсорпције.

Концепт који лежи у основи адсорпционих изотерми је однос између количине адсорбата везаног на површини и његове равнотежне концентрације у гасовитој или течној фази, на датој константној температури. Једна од примарних примена модела изотерме адсорпције је у разјашњавању механизма и фактора који управљају адсорпцијом на молекуларном нивоу. Успостављањем математичких односа између количине адсорбованих врста и концентрације у околном медијуму, ови модели помажу да се открије термодинамика процеса адсорпције. У Табели 3 дати су неки од најчешће коришћених модела адсорпционих изотерми у нелинеарном облику.

Табела 3: Модели адсорпционих изотерми и њихови експлицитни изрази

Назив модела	једначина	Параметри једначине	референца
Ленгмиров модел	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e(\text{mg/g})$: адсорпциони капацитет у стању равнотеже $q_m(\text{mg/g})$: максимални адсорпциони капацитет $K_L(\text{dm}^3/\text{mg})$: Ленгмирова константа $C_e(\text{mg/dm}^3)$: равнотежна концентрација	[140]
Фројндлихов модел	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F(\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$: Фројндлихова константа $1/n$: фактор хетерогеничности	[141]
Дубињин – Радушкевич (Д-Р) модел	$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{C_e}{C_{\Pi}} \right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$\beta(\text{mol}^2/\text{J}^2)$: константа која указује на адсорпциону енергију $\varepsilon(\text{J/mol})$: Поланијев потенцијал R : универзална гасна константа (8,314 J/(mol K)) T (K): термодинамичка температура $C_{\Pi}(\text{mg/dm}^3)$: иницијална концентрација E (J/mol): Адсорпциона енергија	[142]
Тјомкинов модел	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$ $B = \frac{RT}{b}$	$b(\text{J/mol})$: Тјомкинова константа $K_T(\text{dm}^3/\text{mg})$: константа Тјомкинове изотерме B (J/mol): константа која указује на адсорпциону топлоту	[143]

Ленгмирова адсорпциона изотерма претпоставља монослојну адсорпцију на енергетски еквивалентним местима, док за извођење једначине претпоставља се равнотежа између брзине адсорпције и десорпције. Фројндлихов модел адсорпције настао је емпиријски

уз основну претпоставку да је површина адсорбента хетерогена. Самим тим, адсорпциона места нису хомогено распоређена на површини а осим тога немају ни исте афинитете према адсорбату, што оставља могућност вишеслојне адсорпције. Изотерма Дубињин–Радушкевича је применљива на микропорозне адсорбенте уз претпоставку да адсорбат се физисорбује на површини адсорбента. Осим тога овај модел претпоставља да енергија адсорпције је веома слична за сва адсорпционих места, уз равномерну расподелу адсорпционих места унутар пора. Тјомкинова изотерма укључује ефекат интеракција адсорбат–адсорбат те претпоставља линеарно смањење енталпије адсорпције са покривеношћу уз претпоставку равномерне расподеле адсорпционих места на површини адсорбента.

2.8.3. Термодинамика адсорпционих процеса

Феномен адсорпције неизоставне прате и термодинамичке промене у систему те након достизања равнотежног стања могуће је одредити и основне термодинамичке параметре. Спонтаност адсорпционог процеса квантификује се вредношћу промене Гибсове енергије (ΔG^θ), промена енталпије (ΔH^θ) у току процеса адсорпције последица је настајања а често и раскидања хемијских веза. До промена ентропије (ΔS^θ) долази услед мењања неуређености система. Ови параметри могу се одредити коришћењем Вант-Хофових термодинамичких једначина [144,145]. У оригиналној Вант-Хофовой једначини фигурише константа равнотеже, а вредност константе равнотеже не може се одредити аналитичким методама тада научници прибегавају коришћењем параметара који по својим вредностима одговарају вредности константе равнотеже. Неки од ових параметара су бездимензиона Ленгмирова константа или коефицијент расподеле, једначина коју је предложио Милоњић [146] омогућава израчунавање бездимензионе Ленгмирове константе из вредности Ленгмирове константе (Табела 3). У наставку дате су Вант-Хофове једначине (4, 5) као и једначина Милоњића (једначина 6). Неки термодинамички параметри као што је Поланијев потенцијал (Д–Р изотерма, Табела 3) представља енергију потребну да адсорбат надјача интеракције које владају међу честицама адсорбата као и између адсорбата и пора адсорбента да би се на крају везао на адсорпционо место.

$$\Delta G^\theta = -RT \ln(K_L^*) \quad (4)$$

$$\ln(K_L^*) = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (5)$$

$$K_L^* = K_L M(\Pi) C(H_2O) \quad (6)$$

Где су T (K) – апсолутна температура, R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) – универзална гасна константа K_L^* – бездимензиона Ленгмирова константа, K_L ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$) – Ленгмирова константа, $M(\Pi)$ (mg mol^{-1}) моларна маса полутанта $C(H_2O)$ ($55,56 \text{ mol dm}^{-3}$) је моларна концентрација воде у разблаженим растворима.

За израчунавање вредности промене енталпије (ΔH^θ) и промене ентропије (ΔS^θ) потребно је одредити вредност бездимензионе Ленгмирове константе на више температура па из ње посредством једначине 5 вредност ова два параметра одређује се из нагиба и одсечка праве $\ln(K_L^*)$ у функцији од T^{-1} .

Изостерична топлота адсорпције ($\Delta_{iso}H$ (kJ mol^{-1})) је параметар који указује колико се топлоте размени при везивању мола адсорбата на површини адсорбента при константној

доза адсорбента у односу на запремину раствора адсорбата ($m/V=const$). Вредност изостеричне топлоте може се одредити на више начина, међутим најчешће је у примени једначина (7) која се среће у оригиналном раду Буилса и сарадника [147]. Вредност $\Delta_{iso}H$ може бити позитивна и негативна те такође указује да ли је адсорпциони процес ендотерман или екзотерман.

$$\Delta_{iso}H = R \left(\frac{\partial \ln(C_e)}{\partial (1/T)} \right)_{m/V} \quad (7)$$

Изостерична топлота адсорпције практично се одређује из нагиба праве $\ln(C_e)$ у функцији T^{-1} при константној дози адсорбента помноженим са универзалном гасном константом (R); C_e представља равнотежу концентрацију полутанта (mmol dm^{-3}).

2.9. Инструменталне методе карактеризације

Карактеризацију адсорбента могуће је извести разноврсним методама у зависности од природе материјала. Најчешће коришћене методе карактеризације су: SEM-EDS, XRPD, FTIR, BET као и бројне друге. За одређивање адсорпционих перформанси адсорбената у течnoj фази, користе се инструменталне методе којима се одређује садржај анализата у воденом раствору. При адсорпцији тешких метала као и металоида најчешће се користи атомска апсорпциона спектроскопија (ААС). Уз методу ААС за одређивање хемијског састава адсорбената користи се и атомска емисиона спектроскопија (АЕС), као и волуметријске и гравиметријске аналитичке методе. Захваљујући наведеним инструменталним методама могуће је с великом прецизношћу утврдити хемијски састав минералних адсорбената. У даљем тексту биће наведене и описане методе коришћене у изради ове докторске тезе.

Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом (енгл. SEM-EDS)

SEM-EDS је хибридна техника која комбинује микроскопску и аналитичку инструменталну методу за снимање површине узорка уз одређивање његове елементарне анализе. Овај метод игра кључну улогу у свеобухватној карактеризацији материјала, пружајући увид у површинску морфологију и елементарни састав површине узорка.

SEM функционише на основу интеракције између фокусираног електронског снопа и површине узорка. Примарни електронски снап скенира узорак у растерском шаблону, а резултујући секундарни електрони се прикупљају да би се генерисале детаљне слике топографије површине узорка високе резолуције, са увећањем у распону од 10 до 1000000 пута, омогућавајући визуализацију површинских структура на наноскали. EDS, интегрална компонента SEM-EDS, користи карактеристичне рендгенске зраке који се емитују када електронски снап ступи у интеракцију са површином узорка. Како се електрони високе енергије сударају са атомима у узорку, електрони из унутрашње љуске се избацују, стварајући слободна места. Електрони са виших енергетских нивоа затим прелазе да попуне ова празна места, емитујући карактеристичне рендгенске зраке у процесу. EDS детектује и анализира ове рендгенске зраке, дајући квалитативне и квантитативне информације о елементарном саставу узорка.

Дифракцијом X-зрака на спрашеним узорцима (XRPD)

XRPD (*енгл.* X-ray diffraction on powdered samples) је неструктивна техника која се користи за анализу кристалне структуре материјала. Излагањем узорка рендгенским зрацима, генеришу се обрасци дифракције, који омогућавају идентификацију кристалних фаза, величине кристалита и параметара решетке. Овај метод је од непроцењиве вредности за разумевање структурних карактеристика материјала.

XRPD се ослања на интеракцију рендгенских зрака са кристалном решетком материјала. Када рендгенски зраци „ударе“ узорак, они се дифрактују под одређеним угловима на основу структуре кристала. Дифракциони спектар се снима на детектору, а математичком анализом спектра добијају се кристалографске информације, као што су кристалне фазе, оријентација и параметри кристалне решетке. XRPD је веома ефикасан у карактеризацији структурних особина кристалних материјала.

BET метода

Ова метода се користи за одређивање специфичне површине и анализу порозности материјала, пружајући кључне информације о текстуларним својствима материјала и потенцијалним применама у различитим областима, као што су катализа или адсорпција гаса.

BET метода се базира на адсорпцији молекула гаса (најчешће азота на температури кључања при атмосферском притиску) на површини узорка. Типично, монослој молекула гаса се адсорбује на површини, а како се притисак повећава, долази до вишеслојне адсорпције. Анализом изотерме адсорпције, BET метода израчунава специфичну површину тако што се експериментални подаци обрађују математичким моделом. Ова техника пружа увид у својства површине, укључујући порозност и површину, који су кључни фактори који утичу на реактивност и применљивост материјала.

Инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

FTIR представља спектроскопску технику која мери апсорпцију инфрацрвеног зрачења на узорку. Пружа информације о функционалним групама присутним у материјалу, олакшавајући идентификацији хемијских веза и молекуларних структура. FTIR је користан за детекцију хемијског састава и функционалних група на површини проучаваних узорака.

FTIR мери апсорпцију инфрацрвеног зрачења узорка, разјашњавајући вибрационе модове његових молекуларних веза. Инфрацрвена светлост се пропушта кроз узорак, а резултујући спектар даје информације о присутним функционалним групама. Траке (*енгл.* bands) спектра одговарају специфичним фреквенцијама вибрација, омогућавајући идентификацију хемијских веза. FTIR је инструментална метода која открива молекуларни састав и структуру органских и неорганских материјала.

Атомска апсорпциона спектроскопија (AAS) и атомска емисиона спектроскопија (AES)

AAS (*енгл.* Atomic absorption spectrometry) је широко коришћена квантитативна аналитичка техника за одређивање концентрација елемената у узорку. Мерењем апсорпције светлости специфичних таласних дужина од стране атома у парној фази, AAS омогућава прецизну квантификацију метала у траговима. Допуњујући AAS, AES (*енгл.* Atomic emission spectroscopy) пружа алтернативни приступ карактеризацији елемената. AES детектује емитовану светлост од атома побуђених извором енергије, нудећи квалитативни и квантитативни увид елемената присутних у узорку. Заједно, AAS и AES, чине свеобухватан сет алата за анализу хемијског састава водених раствора, од којих свака има специфичну предност, што омогућава потпунију детекцију састава материјала.

ААС и АЕС су технике елементарне анализе са различитим принципима рада. ААС мери концентрације специфичних елемената квантификавањем апсорпције светлости на карактеристичним таласним дужинама. Користећи лампу са шупљом катодом, она усмерава светлост кроз испарени узорак, а мерењем апсорбоване светлост могуће је утврдити концентрацију анализираног елемента. Познат по својој високој осетљивости и селективности, ААС је драгоцен за анализу елемената у траговима. Насупрот томе, АЕС укључује побуђивање електрона атома у више енергетско стање, изазивајући емисију карактеристичних таласних дужина светлости по повратку у основно стање. Анализа емитоване светлости омогућава одређивање елементарног састава узорка. АЕС, који може да користи различите изворе побуђивања, нуди и квалитативни и квантитативни увид у елементарни састав различитих материјала. Заједно, ове технике чине свеобухватан аналитички комплет алата за одређивање хемијског састава анализата.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Полазни материјали и коришћене хемикалије

Узорци вермикулита су експлоатисани на западним падинама Копаоника, североисточно од села Кремић [15] од стране компаније Ватра д.о.о. Београд. Ови узорци се уситњавају дробилицом на честице испод 5,0 mm и експандирају у претходно загрејаној пећи на 400 °C и тако добијени узорци експандираног вермикулита (Вер) кориштени су за даље експерименте.

Списак коришћених хемикалија са именима њиховог произвођача:

- Железо (II) сулфат хептахидрат (Јапхома Скопје; р.а. (*лат. pro analysi*))
- Железо (III) сулфат монохидрат (Суперлаб Београд; р.а.)
- Железо (III) хлорид хексахидрат (Зорка Шабац; р.а.)
- Железо (III) нитрат нонахидрат (Fisher Scientific Loughborough; р.а.)
- Манган (II) хлорид тетрахидрат (Кемика Загреб; 99,5 мас. %)
- Кобалт (II) сулфат хептахидрат (Merck Darmstadt; 99,5 мас. %)
- Хром (III) хлорид хексахидрат (Carlo Erba Val de Reuil, р.а.)
- Калијум хидроксид (Merck Darmstadt; р.а.)
- Калијум нитрат (Алкалоид Скопје; р.а.)
- Азотна киселина (Зорка Шабац; 63 мас. %)
- Флуороводонична киселина (Merck Darmstadt; 40 мас. % р.а.)
- Хлороводонична киселина (Зорка Шабац; 37 мас. % р.а.)
- Амонијум хлорид (Здравље Лесковац; 99,8 мас. % р.а.)
- Натријум хлорид (Moss & Nemoss Београд; р.а.)
- Тетраетил ортосиликат (ТЕОС) (Merck Darmstadt, 98 мас. %)
- Толуен (Sigma Aldrich, 99,9 зап. % р.а.)
- Сумпорна киселина (НПК инжењеринг Београд; 95 мас. % р.а.)
- Водоник пероксид (Fisher Scientific Loughborough; 30 мас. % р.а.)
- Натријум хидрогенкарбонат (Јапхома Скопје, р.а.)
- Натријум хидроксид (Центрохем Београд; 98 мас. %)
- Натријум хлорид (Центрохем Београд; 99,9 мас. %)
- Натријум ацетат (Lach-Ner Kiffisia; 98 мас. %)
- Етилен гликол (Центрохем Стара Пазова; 99,5 мас. %)
- Глицерол (Зорка Шабац; 98 мас. %)
- Етанол (Sani-Nem Нови Бечеј; 96 зап. %)

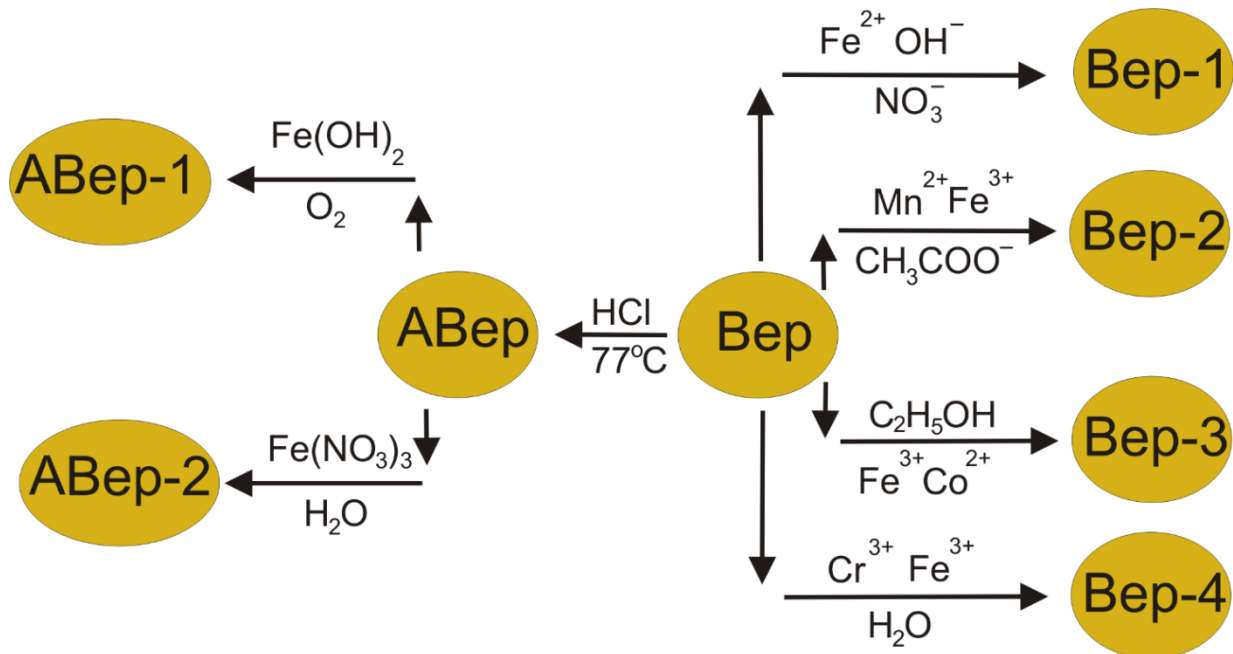
- Лимунска киселина (Merck Darmstadt; мин. 99,5 мас. %)
- Ксилен (Зорка Шабац; 90 зап. %)
- Плуриол А1020Е (BASF SE Ludwingshafen)
- Калијум хромат (Центрохем Београд; 99,9998 мас.%)
- Селенаста киселина (British Drug Laboratory Poole; p.a.)
- Никл (II) нитрат хексахидрат (Merck Darmstadt; 99,999 мас. %)
- Олово (II) нитрат (Merck Darmstadt; 99,999 мас. %)
- Кадмијум нитрат тетраhidрат (Merck Darmstadt; 99,997 мас. %)
- Азот (Messer Tehnogas Београд, 99,999 зап. %))
- Синтетички ваздух (Messer Tehnogas Београд, 79,0 зап. % N₂; 21,0 зап. % O₂)
- Spectra/Por® Biotech мембранска врећица за дијализу, регенерисана целулоза (PЦ) MVCO 3500
- Depol P 150 комерцијална незасићена неубрзана полиестерска смола (сертификат квалитета је дат у Табели 4 произвођача Ахsyntha д. о. о. Шабац)
- Кобалт (II) 2-етилхексаноат (кобалт октоат (CoOc)) (American Elements, 99,99 мас.%)
- 2,2'-пероксиди(бутан-2-пероксол) (метил етил кетон пероксид, МЕКП) (Sigma Aldrich, p.a.)
- Алуминијум хидроксид (MAL Hungarian Aluminum Ајка; 98 мас. %)
- Дејонизована вода (ДВ), (18 MΩ cm)

Табела 4: Сертификат квалитета НПС Depol P150

Својство	Јединица	Вредност	Метода
Изглед		Плава течност без механичких примеса	посматрање
Садржај неиспарљивих материја	мас. %	58,9	ISO 3251
Вискозност, 20 °C FORD 4	s	110	DIN 53211
Киселински број	mg KOH g ⁻¹	27,3	ISO3682
Густина, 20 °C	g cm ⁻³	1,11	ISO 2811
Време гелирања, 20 °C (2%CoOc + 2%МЕКП (50 мас. %))	min	11,97	DIN 16945

3.2. Схема припреме композита минерала лискуна и оксида метала

Ради једноставнијег праћења свих корака у току припреме композита минерала лискуна на Слици 6 је дата схема на којој је приказан поједностављен приказ на који начин је припремљен сваки од узорка.



Слика 6: Схематски приказ припреме узорка коришћених у овде наведеним истраживањима

3.3. Предтретман узорка вермикулита приликом припреме композита са феритним спинелима и мешовитим оксидом хрома и железа

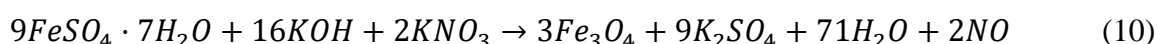
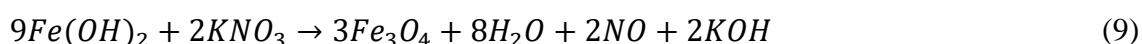
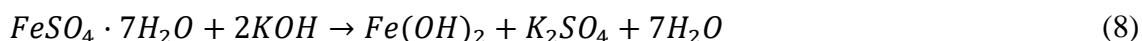
За млевење Вер коришћен је вибро млин (KHD Humboldt Wedge AG, Немачка). Микронизовани узорци су просејани у честице величине од 0,5 до 1,0 mm. Методе које се могу применити за таложење неорганских једињења на површини Вер генерално укључују методе преципитације и ко-преципитације, како при нормалним условима тако и при солвотермалним условима. Предности преципитације у нормалним условима су: отворен систем и једноставност убацивања инертних растварача у систем, уз лаку манипулацију жељеним карактеристикама адсорбента. Солвотермална преципитација је корисна за таложење једињења која се не могу формирати у нормалним условима, што омогућава коришћење мицеларних система као медијума за таложење.

Све модификације полазног материјала вршене су преципитационим процесима са циљем да се добије количина феритних спинела једнака 10 мас. % почетне Вер масе. Да би се максимизирала количина депонованих феритних спинела, сви реагенси су еквилибрисани најмање 1 h у ултразвучном купатилу (ултразвучно купатило, Bandelin Sonorex RK 100) и 1 h вакумирањем (инјекторска пумпа); након овог периода, узорци су чувани у амбијенталним условима 24 h.

3.3.1. Припрема композита експандираног вермикулита и магнетита (Вер-1)

Таложeње магнетита на површини Вер (Вер-1) је припремљено у три идентична узастопна корака. Поступак синтезе магнетита примењен за ову модификацију приказан је у раду Швертмана и Корнела [148].

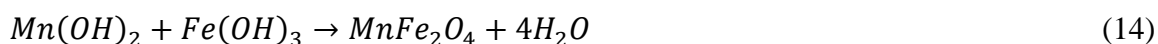
За потребе експеримената, запремина пора узорка одређена је Сонтхајмер методом [149]. Сонтхајмерова мерења порозности показују да је запремина пора узорка Вер измерена у милилитрима једнака маси узорка мереној у грамима. Сва мерења масе основних узорака и хемикалија вршена су на аналитичкој ваги Mettler AE200. Пошто је за даљу карактеризацију композита било потребно више од 5 грама сваког композита, започета је синтеза са 5,0 g Вер. Након мерења, узорци Вер су смештени у дебелу стаклену цев, дизајнирану за вакумирање (инјекторском пумпом) и погодну за третман узорака ултразвуком (ултразвучно купатило, Bandelin Sonogex RK 100). У исту епрувету је унето 5 cm³ ДВ и забележена је маса влажног узорка. Влажни узорак Вер вакумиран је 5 min, а затим премештен у ултразвучно купатило на 15 min; овај поступак поновљен је три пута. На крају, маса вакумираног узорка је измерена, а узорак пренет у пластичну епрувету заједно са 5 cm³ ксилена. У првом кораку синтезе у трогрли балон је уведен азот, претходно преведен кроз гасну испираницу напуњен глицеролом. FeSO₄·7H₂O је делимично растворен у запремини ДВ која је једнака губитку воде услед вакумирања. Ова вода је такође избарботирана азотом пре растварања соли само да би се избегла оксидација Fe²⁺ јона кисеоником присутним у води. Затим је у балон уведен zasiћени раствор FeSO₄ заједно са чврстим, нераствореним железом (II) сулфатом. Пластична цев која се користи за увођење гаса коришћена је и као штапић за мешање влажних честица Вер са zasiћеним раствором железом (II) сулфата. Зарад достизања дисперзије јона Fe²⁺ на целокупну површину Вер, вршено је континуирано увођење азота у току 4 h. Стехиометријски прорачуни свих реагенаса вршени су према маси магнетита која треба да настане у узастопним реакцијама (8 и 9) односно укупној реакцији (10). Циљ је био добити количину магнетита једнаку 10 % почетне Вер масе након три корака синтезе, тако да је једна трећина реагенса потрошена у сваком кораку [150].



Запремина воде потрошене за растварање KOH и KNO₃ била је 750 µl. Почетком петог сата почиње укапавање овог раствора у балон и додаје се током пола сата. Након тога пластична епрувета је стављена у уљано купатило и температура је подигнута на 90 °C у трајању 1 h. Након загревања снабдевање азотом је и даље било присутно и заустављено је након 24 h. Други и трећи корак ко-преципитације су извршени на скоро идентичан начин, али су вакумирање и ултразвучни третман извршени у пластичној епрувети како би се избегли губици на зидовима стаклене цеви. Када је синтеза обављена, суспензија је филтрирана помоћу стандардног левка и квалитативног филтер папира. Испирање калијум сулфата је обављено са ДВ до негативне реакције на сулфатне анјоне, а мањи остатак ксилена је уклоњен коришћењем вакуум сушнице (50 °C, 20 mbar, 2 h). Осушени узорак је премештен у пластичну посуду, покривен поклопцем и чуван на собним условима.

3.3.2. Припрема композита експандираног вермикулита и манган ферита (Вер-2)

Синтеза овог композита делимично следи методологију која се среће у раду Сантоша и сарадника [151] са извесним изменама у избору полимера који се користи за израду мицеларног контролног система [152] те уместо употребе полиетилен гликола, коришћен је Плуриол А1020Е. Таложење $MnFe_2O_4$ на површини Вер изведено је на следећи начин: 0,4948 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (2,500 mmol) и 1,3515 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (5,000 mmol) и 40,0 cm³ етилен гликола је мешано до добијања бистрог сола, а сам процес растварања је убрзан коришћењем ултразвука у трајању од 10 min. Затим је додато 3,0000 g CH_3COONa заједно са 1,5000 g Плуриола А1020Е и добијена смеша је мешана 30 min. После мешања, смеша је убачена у тефлонски суд, а он у пасивни аутоклав заједно са 5,0000 g Вер и остављена на собној температури 10 h ради јонске измене катјона Mn^{2+} и Fe^{3+} са интеркалационим јонима Вер. Након тога је пасивни аутоклав затворен и стављен у пећ на 200 °C 8 h. Солвотермалне реакције које се дешавају унутар аутоклавног реактора могу се представити хемијским једначинама (11-14). После солвотермалне реакције, узорак је охлађен до собне температуре и испран етанолом и ДВ до негативне реакције на хлоридне јоне. Узорак је сушен у сушници на атмосферском притиску на 50 °C током 4 h. Осушени узорак је чуван у пластичној посуди прекривеној поклопцем.



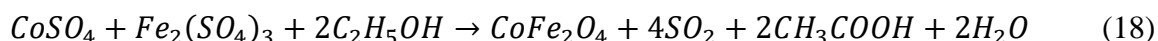
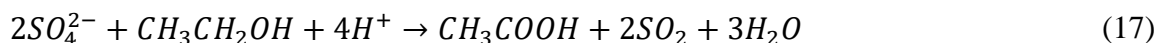
3.3.3. Припрема композита вермикулита и кобалт ферита (Вер-3)

Наношење $CoFe_2O_4$ на површину Вер делимично прати методологију приказану у раду Зонга и сарадника [153].

Припрема овог композита извршена је на следећи начин [154]: У првом кораку је измерено 5,0000 g Вер, како би се на површину Вер депоновало 0,5000 g кобалт ферита; мере се стехиометријске количине кобалт (II) сулфат хептахидрата и железо (III) сулфат монохидрата плус 10 % вишка сваког једињења. Ове две соли су растворене у 5000 μ l мешавине етанол-вода (однос запремина 3:1, респективно). Раствор ове две соли је убачен у стаклену епрувету заједно са Вер честицама и остављен 1 h уз истовремено вакумирање инјекторском пумпом и третман ултразвуком. Након тога, систем је охлађен и стабилизован током 8 h. Стабилизовани узорак је затворен у тефлонски аутоклав и третиран према следећем режиму:

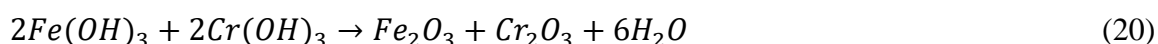
- 1 h претходног загревања са температуре околине на 180 °C
- 12 h узорак је третиран на 180 °C
- након 12 h узорак је остављен да се охлади на собну температуру.

Једначине реакција које се одвијају у аутоклаву имају облике (15-17) а збирна реакција приказана је једначином (18):



3.3.4. Припрема композита експандираног вермикулита и мешовитог оксида хрома и железа (Вер-4)

Модификација узорка Вер вршена је по методологији приказаној у раду Пандуа [155]: Циљ је био да се нанесе тачно одређена количина Cr_2O_3/Fe_2O_3 која би била једнака 10 % масе Вер. Измерене су стехиометријске количине $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ са 10 % вишка (1,1875 g железно (III) хлорид хексахидрата и 0,5854 g хром (III) хлорид хексахидрата). Ове две соли растворене су у претходно припремљеном раствору од 5000 μ l воде заједно са 7,3500 g лимунске киселине (ова количина лимунске киселине је потребна да се добије засићени водени раствор на 20 °C). У овај раствор додато је 4,9000 g етилен гликола (количина потребна за постизање масеног односа етилен гликола према лимунској киселини од 2:3). Отапање соли је вршено уз помоћ ултразвучног купатила ради убрзања процеса. Добијени раствор помешан је са узорком Вер и постављен у стаклену цев за истовремени третман ултразвуком и вакуумом током 1 h, након тога узорак је стабилизован у трајању од 8 h. Синтеза оксида вршена је у отвореној стакленој цеви на 400 °C током 5 h. Синтетизовани оксиди су испрани етанолом и водом и осушени на исти начин као претходна два узорка. Осушени узорак је чуван у затвореној пластичној посуди до даље употребе [156]. Хемизам формирања мешовитог хром (III)/железо (III) оксида је дат реакцијама (16, 19, 20):



3.4. Активација вермикулита киселинама

Активација Вер узорка је извршена према методологији приказаној у раду Суквеа и сарадника [91] уз неколико измена: 25,00 g Вер узорка активирано је хлороводоничном киселином ($C=1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $V=250,0 \text{ cm}^3$). Чврсти узорак (Вер) је стављен у двогрли балон заједно са магнетним зрном за мешање ($V=500 \text{ cm}^3$) у главно грло постављен је Алинов кондензатор и термометар (постављен у бочно грло). Балон је, заједно са кондензатором, постављен на магнетну мешалицу, киселина је убачена кроз бочни врат и смеша је загревана до 83 °C. Након достизања 83 °C реакциона смеша је држана на овој температури 2 h уз непрекидно мешање. На крају процеса активације, мешање је искључено и балон је, заједно са реакционом смешом, охлађен ван воденог купатила док смеша није достигла собну температуру. Садржај из балона је прво филтриран на Бихнеровом левку, прикупљени филтрат означен је као Версол и овај раствор, који садржи вишак хлороводоничне киселине, је квантитативно анализиран на присуство Na, K, Mg, Ca, Fe и Al. А активирани узорак је испран са ДВ до негативне реакције на хлоридне јоне. Након киселинске активације, 10 g узорка је модификовано са 0,75 g ТЕОС-а у апсолутном толуену (100 cm^3). После 10 сати силанизације на 75 °C, етанол (96 зап. %, $7,5 \text{ cm}^3$) је додаван кап по кап у реакциону смешу. Након хлађења, производ је филтриран, испран толуеном и етанолом и сушен 6 сати под

вакуумом на 50 °C/2000 Pa. Добијени сирови узорак је назван АВер-25 а већи део је синтерован на 550 °C током 4 h на ваздуху (узорак је означен као АВер). АВер узорак је чуван у пластичној посуди на собној температури. Утврђивање хемијског састава узорака Вер и АВер извршено је квантитативном анализама (волуметријским, гравиметријским и инструменталним методама ААС и АЕС) раствора добијених микроталасаном дигестијом. Раствор Версол је хемијски анализиран волуметријским методама и методом АЕС.

3.4.1. Припрема композита активираниог вермикулита и гетита (АВер-1)

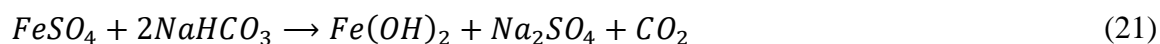
Депоноваче гетита је обављено у три идентична узастопна корака. Укупна маса реагенаса коришћених за синтезу гетита је израчуната тако да је укупна маса добијеног гетита у сва 3 корака износила 10 % масе АВер. Пре наношења узорак АВер се третира у два корака [12,157]:

- I корак: коришћењем раствора еквимолске смеше водоник пероксида и сумпорне киселине ($\omega=1,5$ мас. %) $m:m=50$ g kg^{-1} током 15 min лаганог мешања (до 50 obr min^{-1}) дисперзије у чаши;

- II корак: коришћењем раствора флуороводоничне киселине ($\omega=3,0$ мас. %) $m:V=50$ g dm^{-3} током 30 min лаганог мешања (до 50 obr min^{-1}) дисперзије у полиетиленској чаши.

Након овог третмана, узорак је темељно испран ДВ до негативне реакције на јоне флуорида и сушен на 80 °C током 2,5 h.

Концепт припреме гетита приказан је у књизи Швертмана и Корнела [158]. Ова процедура је модификована у неколико детаља: да би се добио узорак АВер-1, 5,0000 g АВер стављен је у трогрли балон ($V=100$ cm³) заједно са 10,0 cm³ ксилена, 2,0 cm³ ДВ барботиране азотом и 0,3300 g FeSO₄·7H₂O и вакумиран (користећи инјекторску пумпу) током 15 min и потом третира ултразвуком (у ултразвучном купатилу, Bandelin Sonorex RK 100) још 15 min. Након тога је 0,2000 g NaHCO₃ ($n(FeSO_4 \cdot 7H_2O):n(NaHCO_3)=1:2$) растворених у 2,0 cm³ ДВ барботиране азотом - овај раствор се укапава у балон у атмосфери азота. Када је издвајање CO₂ завршено, уместо азота у балон се уводи синтетички ваздух. Увођење ваздуха вршено је 24 h, а након тога добијени композит је филтриран и испран етанолом и ДВ до негативне реакције на сулфатне јоне. Влажни узорак АВер-1 је сушен на 40 °C током 6 h. Таложење гетита је поновљено три пута и тако добијени композит је складиштен у затворене пластичне посуде. Реакције које се дешавају при синтези гетита могу се представити реакцијама (21) и (22).



3.4.2. Припрема композита активираниог вермикулита и АОЖ (АВер-2)

Процедура за припрему б-линијског ферихидрита приказана је у књизи Швертмана и Корнела [158]; ова процедура је промењена у неколико детаља, тако да је припрема композита АВер-2 вршена по процедури описаној у наставку [12,157]:

Најпре је измерено 5,0000 g АВер и пренето у епрувету са 1,0 cm³ ДВ да би се навлажио почетни материјал. Влажење узорка је вршено на исти начин као у претходном

случају, уз помоћ ултразвука (ултразвучно купатило, Bandelin Sonorex RK 100) и применом вакуума (инјекторска пумпа). У другу чашу додато је $10,0 \text{ cm}^3$ ксилена и $4,0 \text{ cm}^3$ ДВ и загрејано на $75 \text{ }^\circ\text{C}$ у пећи; када је реакциона смеша достигла жељену температуру, додато је $2,0000 \text{ g}$ нехидролизованог $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ заједно са већ влажним АВер узорком уз брзо мешање током 1 min . Реакциони суд је, заједно са реагенсима, поново враћен у пећ на још 10 min . Затим је чаша брзо охлађена урањањем у ледену воду; након хлађења узорак је центрифугиран ($3000 \text{ obr min}^{-1}$ током 3 min), течна фаза је декантована и чврсти сирови узорак се постављен у врећицу за дијализу где се узорак дијализује 5 дана (вода је мењана 3 пута дневно). Након завршеног процеса дијализе, чврсти узорак је испран ДВ и етанолом и осушен на $60 \text{ }^\circ\text{C}$ током 6 h . Хемијска једначина формирања АОЖ из железно (III) нитрата представљена је једначином (23).



3.5. Припрема ОЖ из двофазног система ксилен-вода

Узорак Гетит је припремљен на исти начин као што је описано у одељку 3.4.1. Разлика између припремљеног узорка АВер-1 и Гетит је одсуство узорка АВер у случају припреме Гетита.

Узорак АОЖ је припремљен на исти начин као што је описано у одељку 3.4.2. Разлика између припремљеног узорка АВер-2 и АОЖ је одсуство АВер узорка у случају АОЖ припреме.

3.6. Адсорпционо – десорпциони експерименти

3.6.1. Експерименти шаржне адсорпције

Узорци Вер, Вер-1, Вер-2, Вер-3, Вер-4 су тестирани као адсорбенти Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} јона, док су узорци АВер, АВер-1 и АВер-2 тестирани као адсорбенти Pb^{2+} , $\text{Cr}(\text{VI})$ и $\text{Se}(\text{IV})$. Шаржни адсорпциони експерименти осмишљени су коришћењем Тагучи методе [159] у циљу минимизирања броја изведених експеримената (Табела П1). У ту сврху, варирано су следећи параметри: доза адсорбента ($8:6$ до $8:60 \text{ g/dm}^3$), температура ($298, 308$ и 318 K) и контактено време (од 5 до 90 min), док су почетна концентрација адсорбата и рН вредност раствора били константни (свака вредност је подешена за одређен полутант, као што је приказано у Табели 5). Почетна концентрација Ni^{2+} при тестирању адсорпционих својстава Вер серије адсорбента износила је $10,45 \text{ mg dm}^{-3}$. Узорак Вер-2 је тестиран и као адсорбент олова и кадмијума; њихове почетне концентрације износиле су $17,7$ и $33,2 \text{ mg dm}^{-3}$, респективно. При тестирању адсорпционих својстава АВер серије према Pb^{2+} , $\text{Cr}(\text{VI})$ и $\text{Se}(\text{IV})$ почетна концентрација је подешена на $9,8$; $9,4$ и $12,4 \text{ mg dm}^{-3}$, респективно. Процена слагања експерименталних података извршена је према следећим статистичким критеријумима: R^2 - коефицијент детерминације и χ^2 - „хи-квадрат“ тест.

Компетитивна адсорпција Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} при почетним концентрацијама од $7,92$; $15,88$ и $38,26 \text{ mg dm}^{-3}$ извршена је на узорку из Вер серије са најбољим адсорпционим перформансама да би се дефинисала селективност најбољег кандидата према овим катјонским врстама, као и адсорпциони капацитети у условима компетитивне адсорпције.

Компетитивна адсорпција Cr(VI) и Se(IV) извршена је на свим адсорбентима АВер серије (АВер, АВер-1 и АВер-2) тако да је почетна концентрација хромата износила 10,02 а селенита 10,14 mg dm⁻³. За мерење садржаја Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr(VI) и Se(IV) коришћена је ААС техника.

Адсорпциони капацитет за све шаржне адсорпционе експерименте је израчунат према једначини (24). Сви експерименти шаржне адсорпције су изведени у вијалама контролне запремине ($\approx 8,0 \text{ cm}^3$) док је запремина адсорбата износила 7,50 cm³. Константна температура потребна за сваки сет експеримената је обезбеђена воденим купатилом. Сви експерименти су урађени у три понављања.

$$q_{\text{адс}} = \frac{(C_{\text{п}} - C_t) \times V}{m} \quad (24)$$

Где су $C_{\text{п}}$ и C_t (mg dm⁻³) почетна концентрација адсорбата и концентрација адсорбата након времена t мерено од почетка адсорпције, V (dm³) – запремина раствора адсорбата, m (g) – маса адсорбента, $q_{\text{адс}}$ (mg g⁻¹) – адсорпциони капацитет при одређеним оперативним условима.

Табела 5: Подешене рН вредности раствора адсорбата у експериментима адсорпције као и вредности рН при којој долази до копреципитације полутаната (при концентрацији од 10 mg dm⁻³ на основу табела производа растворљивости [5])

Полутант	рН преципитације	рН раствора адсорбата
Pb ²⁺	5,97	5,00±0.01
Ni ²⁺	9,04	7,50±0.01
Cd ²⁺	8,75	7,00±0.01
H ₂ SeO ₃	/	2,74±0.01
K ₂ CrO ₄	/	6,64±0.01
H ₂ SeO ₃ , K ₂ CrO ₄	/	3,03±0.01
Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺	5,97 (Pb ²⁺)	5,00±0.01

3.6.2. Адсорпција/десорпција у колони

У циљу постизања оптималног паковања узорака вршено је пресовање адсорбената (p=2,0 МРа), а затим паковање у стаклену колону. Колона је била дизајнирана са низводним током и пуњена је са АВер-1 (адсорпција олова и хромата), АВер-2 (адсорпција селенита) и Вер-2 (адсорпција никла, олова и кадмијума). Димензије колоне износиле су 0,80×12,0 cm (пречник x висина). Колона је опремљена поли(тетрафлуоретилен) вентилом и синтерованим стаклом, на врху колоне нанет је слој песка како би се спречила неравномерна расподела протока. Пре почетка рада, кроз колону је пропуштена дестилована вода како би се уклониле накупљене нечистоће као и заробљени мехурићи ваздуха. Транспорт воде и раствора адсорбата је вршен коришћењем перисталтичке пумпе Ismatec. Укупна маса адсорбента у колони износила је 218, 208 и 278 mg за АВер-1, АВер-2 и Вер-2, респективно, док је висина слоја адсорбента била 2 cm. Током свих експеримената радна температура је износила 298 К. Почетне концентрације адсорбата ($C_{\text{п}}$) у експериментима у којим су тестирана адсорпциона

својства узорака АВер-1 и АВер-2 износиле су 2,45; 2,35 и 3,134 mg dm⁻³ за Pb²⁺, Cr(VI) и Se(IV), респективно; рН вредност раствора подешена је на 4,0. Раствори су пропуштани кроз колону на три различита запреминска протока (Q=0,5; 1,0 и 1,5 cm³ min⁻¹).

Испитивање адсорпционих перформанси Вер-2 у проточном систему вршено је коришћењем раствора у којима су почетне концентрације Pb²⁺, Cd²⁺ Ni²⁺ износиле 5,0 mg dm⁻³, водени раствори који садрже полутант подешени су на рН 5,0 док је пропуштање кроз колону вршено при протоцима од (Q=1,0; 2,0 и 3,0 cm³ min⁻¹). Концентрације метала у ефлуенту мерене су у унапред одређеним временским интервалима ААС техником. Подаци добијени у експериментима корелисани су коришћењем Бохарт – Адамсовог модела [160], једначина (25).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_{\Pi}}\right) = k_{BA}C_{\Pi}t - k_{BA}N_{\Pi}\frac{z}{U_{\Pi}} \quad (25)$$

Где су C_{Π} и C_t (mg dm⁻³) почетна концентрација адсорбата и концентрација адсорбата након времена t мерено од почетка адсорпције, k_{BA} (dm⁻³ mg⁻¹ min⁻¹) кинетичка константа, N_{Π} (mg dm⁻³) првобитно расположив капацитет адсорбента приказан као mg полутанта по dm⁻³ адсорбента у колони, z (cm) висина слоја адсорбента у колони, U_{Π} (cm min⁻¹) линеарна брзина ефлуента у колони, рачуна се као количник запреминског протока и површине попречног пресека колоне.

Тачка пробоја (ТП) је означена као укупна запремина раствора адсорбата пропуштена кроз колону при којој адсорбент више не врши уклањање (излазна концентрација адсорбата једнака је улазној, односно долази до исцрпљивања адсорбента).

Десорпциони експерименти вршени су при идентичним условима (при истим протоцима и на истој температури) као и одговарајући адсорпциони експерименти, уз разлику што ефлуент који се пропушта кроз колону представља смешу растворених NaCl и NaOH масених удела по 3 мас. %. Ови експерименти су вршени у циљу одређивања регенерације адсорбента након адсорпције. Вредности адсорпционог и десорпционог капацитета су неопходни како би се израчунала ефикасност регенерације адсорбента (једначине 26 и 27, респективно). Регенерација адсорбента је изражена у процентима и израчуната је према једначини (28) након одређеног броја циклуса адсорпције и десорпције.

$$q_{\text{адс}} = \frac{C_{\text{ПРО}}V_{\text{ТП}}}{m} \quad (26)$$

$$q_{\text{дес}} = \frac{C_{\text{К}}V_{\text{УК}}}{m} \quad (27)$$

$$P = \frac{q_{\text{дес}}}{q_{\text{адс}}^*} * 100\% \quad (28)$$

Где су P (%) регенерација адсорбента након циклуса адсорпција/десорпција, $q_{\text{адс}}$ и $q_{\text{адс}}^*$ (mg g⁻¹) адсорпциони капацитет остварен у колони и максимални адсорпциони капацитет на свежем адсорбенту, $C_{\text{ПРО}}$ (mg dm⁻³) просечна концентрација полутанта након адсорпције у укупној запремини тачке пробоја, $V_{\text{ТП}}$ (dm³) тачка пробоја, m (g) маса адсорбента у колони, $q_{\text{дес}}$ (mg g⁻¹) десорпциони капацитет остварен након десорпције, $C_{\text{К}}$ (mg

dm^{-3}) крајња концентрација полутанта у укупној запремини раствора прикупљеног након десорпције, $V_{\text{УК}}$ (dm^3) укупна запремина раствора прикупљеног након десорпције.

3.7. Безбедно складиштење истрошених адсорбената

Композити на бази комерцијалне незасићене полиестерске смоле Derol P 150 направљени су коришћењем две серије пунилаца. Серија „а“ се састојала од смеше истрошених адсорбената (Вер, Вер-1, Вер-2, Вер-3, Вер-4, АВер, АВер-1 и АВер-2) при истом масеном уделу. Серија „б“ састојала се од смеше коју чини $\text{Al}(\text{OH})_3$ и пуниоци из серије „а“ у масеном односу 1:1. Припрема НПС-а је вршена ручним мешањем, а припремљени композити су тестирани и утврђена су им механичка и реолошких својстава. Такође је одређена и њихова запаљивост стандардним тестом UL-94. За припрему сваког узорка композита измерено је 15,0 g смоле Derol P 150 која је пребачена у чашу од 100 cm^3 заједно са магнетним зрном за мешање и мешана је 1 min (50 obr min^{-1}). Након мешања, чаша је стављена у ултразвучно купатило (Bandelin Sonorex RK 100) током 2 min како би се уклонили мехурићи ваздуха. У смолу су додати истрошени адсорбенти у масеном односу од 5, 10, 15 и 20 % за серију „а“ (називани 5а, 10а, 15а и 20а, респективно). Серију узорака „б“ чинили су НПС и пуниоци серије „б“: 5, 10, 15 и 20 % пуниоца (названи 5б, 10б, 15б и 20б, респективно). Смеше смоле са пуниоцима су мешане 3 min и након тога им је додато $295 \mu\text{l}$ CoOс уз додатно мешање још 3 min (100 obr min^{-1}). Чаша са смешом је унета у ултразвучно купатило на 5 min да би се уклонили мехурићи ваздуха. Затим је у смешу додато $255 \mu\text{l}$ умреживача МЕКП уз мешање у трајању од 30 секунди (150 obr min^{-1}) и третирано ултразвуком још 30 секунди. Композитне смоле су брзо изливане у калупе и остављене да се умрежавају 24 h на собној температури, након чега су загреване на $60 \text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 6 h. Након хлађења и вађења узорака из калупа, композитни узорци су полирани шмирглама гранулације од P400 до P2000.

Калупи коришћени за припрему узорака за испитивање савојне чврстоће и реолошких својстава били су у облику штапића димензија $40,0 \times 10,0 \times 2,0 \text{ mm}$ (дужина \times ширина \times дебљина); узорци за испитивање затезне чврстоће $40,0 \times 10,0 \times 5,0 \text{ mm}$ (дужина \times ширина \times дебљина, ширина врата $5,0 \text{ mm}$, радијус врата $12,0 \text{ mm}$).

3.8. Примењене методе карактеризације адсорбената и њихових адсорпционих перформанси

За одређивање капацитета катјонске измене (ККИ) након јонске измене амонијум јонима [161] утврђене су масене концентрације натријума, калијума, магнезијума, калцијума и железа за све узорке, као и мангана за узорак Вер-2, кобалта за узорак Вер-3 и хрома за узорак Вер-4. Концентрације ових метала одређене су коришћењем ААС и АЕС технике применом уређаја Perkin Elmer AAnalyst 300. Исти уређај коришћен је за утврђивање концентрације полутаната у адсорпционим експериментима.

pH вредност тачке нултог наелектрисања (pH_{PZC} , *енгл.* pH point of zero charge) одређена је методом коју су описали Милоњић и сарадници [162]. Одређивање специфичне површине узорка одрађено по BET методологији на Micrometrics ASAP 2020 у линеарном делу BET изотерме за адсорпцију азота на температури кључања ($p = p_{\text{атм}}$). Пре адсорпције азота сви узорци су дегазирани у вакууму 10 h на $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Адсорпција је обављена коришћењем азота чистоће 99,999 зап. %.

За XRPD анализу коришћен је аутоматизовани дифрактометар Philips PW-1710 са Cu цеви која ради на 40 kV и 30 mA. Подаци о дифракцији су прикупљени у опсегу 2 θ Браговог угла од 4 до 65°, вршећи квалитативну идентификацију у трајању од 1 s на сваких 0,02°. Прорези за дивергенцију и пријемни прорези су фиксирани на 1 и 0,1 mm, респективно. Структура и морфологија узорака урађене су коришћењем SEM микроскопа MIRA3 TESCAN опремљеним EDS опремом (Oxford Instruments XMax 50 mm²).

Мерења магнетизације су вршена у циљу добијања параметара петље феромагнетног хистерезиса (магнетна осетљивост, коерцитивност и реманенција засићења). Према модификованој Фарадејевој методи [163], могуће је одредити вредности масене магнетизације као функцију јачине магнетног поља. У експерименту је коришћена лабораторијска вага за мерење (Sartorius PRACTUM 124-1S) са осетљивошћу од 0,1 mg и јачином магнетног поља на месту постављања узорка у опсегу од 8,0 до 60 kA m⁻¹. Узорци Вер и његових композита (Вер-1, Вер-2, Вер-3, Вер-4) таблетирани су механичком пресом (p=500 MPa), димензије таблета су пречник 8,0 mm и висина од 1,5 до 1,7 mm. Експериментално прикупљање података обављено је у амбијенталним условима (T=298 K, Φ =20%).

За одређивање површинских функционалних група у узорцима коришћена је Фуријеова трансформисана инфрацрвена спектроскопија (FTIR). FTIR спектри свих узорака су мерени пре и после адсорпције. За анализу FTIR спектра коришћен је Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50 спектроскоп. Анализа је урађена у режиму ослабљене тоталне рефлексије (ATR, *енгл.* Attenuated Total Reflectance) у опсегу таласних бројева од 4000 до 400 cm⁻¹ са резолуцијом од 4 cm⁻¹ у 32 скенирања.

У циљу утврђивања макро затезне и савојне чврстоће (ASTM D 882) узорака композитних НПС материја, коришћен је уређај Universal Testing Machine, AG-XPlus опремљен силомером од 250 kN. Распон између ослонаца у тесту савијања у три тачке фиксиран је на 35,0 mm док је сила преношена цилиндром пречника 5,0 mm. Усвојена је брзина испитивања од 0,5 mm min⁻¹ за све тестове затезне и савојне чврстоће. Сва механичка испитивања изведена су на амбијенталним условима (25 °C).

Микротврдоћа ручно припремљених узорака (шмиргланих и полираних) композита НПС измерена је на micro Vickers machine са оптерећењем од 100 g у трајању од 25 s. Мерење димензија отисака је вршено у три тачке утискивања, док је за прорачун микротврдоће уношена средња вредност.

Викерсов број тврдоће (ВБТ) је израчунат коришћењем следеће једначине (29):

$$\text{ВБТ} = 2 \sin (68^\circ) \frac{P}{d^2} = 1.8543677 \frac{P}{d^2} \quad (29)$$

Где су P (kgf) примењена сила утиска, d (mm) средња дужина дијагонале отиска, према стандарду ASTM E384-16.

Динамичко механичка термална анализа (ДМТА) узорака НПС композита (у облику квадрата, димензија 40,0 x 10,0 x 2,0 mm) изведена је помоћу реометра Modular Compact Rheometer MCR-302 (Anton Paar GmbH, Аустрија), опремљеним стандардним алатом ознаке SRF 12 за чврсте узорке, температурном комором (STD-620) високе температурне осетљивости ($\pm 0,1$ °C), са аутоматизованом опремом за хлађење течним азотом. Претходно је сваки узорак тестиран на константној температури (20 °C) и фреквенцији (1 Hz) у опсегу деформација (вредност амплитудне деформације се кретала у распону од 0,01% до 30%),

применом „Amplitude Sweep“ теста. Затим су извршена ДМТА мерења коришћењем „Temperature Ramp“ теста, испитивањем напона при смицању током увијања у стакластој, прелазној и у области гумоликог платоа, у температурном опсегу од 40 °C до 130 °C са брзином загревања од 5 °C·min⁻¹ и угаоном брзином од 6,28 rad s⁻¹. Амплитуда деформације била је 0,01%, односно испитивани материјал се током теста налазио у области линеарне вискоеластичне области, што је претходно утврђено „Amplitude Sweep“ тестом.

UL-94 тест је изведен на НПС композитним узорцима како би се утврдила запаљивост узорака након додатка пуниоца на бази истрошених адсорбената. Ова испитивања су обављена према UL-94 стандардном тесту, при чему су приликом тестирања сви узорци постављени вертикално а сви испитани узорци су били тањи од 3,0 mm [164].

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Хемијска анализа узорака

Резултати хемијске анализе узорка Вер приказани су у Табели 6. На основу њих се може закључити да почетни узорак вермикулита по свом саставу одговара хемијском саставу узорка на бази вермикулита који су претходно испитивали Вијевиора и сарадници [165], и Томанец и сарадници [15]. Хемијски састав узорка Вер значајно се разликује у односу на хемијски састав узорака вермикулита анализираних од стране Суворова и Скурикина [81], нарочито по садржају магнезијума, чије високе концентрације указују на специфичне услове генезе анализираних узорка. Утврђено је да се алуминијумски тип вермикулита јавља у земљиштима добијеним од киселих магматских стена што обично прати генерисање и других лискуна, док је силицијумски вермикулит пронађен у земљиштима добијеним од базичних магматских стена које не садрже друге лискуне. Због ове блиске повезаности ова два типа са њиховим матичним материјалом, закључено је да је алуминијумски вермикулит производ алтерације лискуна, док је силицијумски тип производ синтезе из примарних оксида: силицијума, алуминијума, железа и магнезијума [166].

Узорак АВер чији је хемијски састав такође приказан у Табели 6, разликује се од узорка Вер у садржају магнезијума, алуминијума, железа, калцијума и калијума. Присуство ових метала у облику соли хлорида утврђена је у течном узорку Версол (Табела 7). Садржај силицијум диоксида и титанијум диоксида је повећан у узорку АВер у односу на њихов садржај у полазном узорку Вер услед:

- инертности ова два оксида према хлороводоничној киселини (услед лужења осталих оксида метала садржај ова два оксида је повећан) као и
- везивања ТЕОС на површину узорка претходно активираних НСл услед чега је садржај SiO_2 такође повећан.

Након активације узорка Вер хлороводоничном киселином добијена је знатно мања маса узорка АВер (16,74 g) у односу на почетну масу узорка Вер (25,00 g). Након елементарног утврђивања биланса масе ова два узорка и узорка Версол може се утврдити веома мало одступање у односу на састав утврђен хемијским анализама.

Табела 6: Хемијски састав чврстих узорака Вер, АВер

Узорак	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	ГЖ*
	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %
Вер	40,08	8,86	4,17	27,06	8,14	4,48	0,046	1,16	6,61
АВер	43,68	7,79	6,62	22,41	7,22	4,07	0,086	1,43	6,73

ГЖ* - губитак жарењем

Узорак Версол у свом саставу (Табела 7) највећим делом садржи магнезијум, а затим железо, калијум и алуминијум у облику соли хлорида. Висок садржај магнезијума у излуженом раствору приписује се магнезијуму присутном како у интеркалационом слоју узорка Вер тако и у Т-О-Т слојевима.

Табела 7: Хемијски састав филтрата Версол

Узорак	K/ mg dm ⁻³	Na/ mg dm ⁻³	Mg/ mg dm ⁻³	Ca/ mg dm ⁻³	Fe/ mg dm ⁻³	Al/ mg dm ⁻³
Версол	2510	30,5	10410	840	3500	1699

Претпоставља се да се механизам активације киселином узорка Вер врши у следећим фазама:

1. катјонска измена оксонијум јона хлороводоничне киселине и катјона присутних у интеркалационом слоју. Приоритет у јонској измени имају алкални метали у односу на земноалкалне метале [167,168]
2. електрофилни напад оксонијум јона на оксидну мрежу електрон-суфицитарних центара тетраедарског слоја попут оних који у тетраедарском слоју носе троваленте катјоне;
3. након протоновања оксидних јона врши се неутрализација насталог хидроксилног јона другим оксонијум јоном те настаје парцијални колапс тетраедра;
4. јонска измена централног јона тетраедра уз консекутивне електронске нападе оксонијум јона на оксидне јоне окрњеног тетраедра;
5. оксонијум јони настављају електронске нападе на апијалне оксидне јоне октаедра односно неутрализују апијалне хидроксилне јоне октаедара;
6. јонска измена централног октаедарског јона уз даљи колапс октаедра.

Као последица ових фаза врши се лужење у првој фази интеркалационих јона, затим и тровалентних јона из тетраедарског слоја попут, алуминијума и железа(III) а затим и октаедарских катјона, првенствено двовалентних попут магнезијума и железа(II). Лужење ових катјонских врста праћено је настајањем воде уз колапс суседних тетраедара и октаедра у незнатној мери.

4.2. Капацитет катјонске измене, рН_{PZC} и специфична површина

Резултати мерења капацитета катјонске измене (ККИ), рН_{PZC} и специфичне површине приказани су у Табели 8 [12,169]. На основу приказаних резултата може се уочити да узорци АВер серије имају знатно већу специфичну површину у односу на узорке серије Вер. Осим тога, ККИ серије АВер је такође већи у односу на серију Вер. Као што је већ појашњено, овакав тренд је последица третмана хлороводоничном киселином, а затим и силанизације ТЕОС-ом и термалним третманом.

Табела 8: Капацитет катјонске измене ККИ (Σ), рН_{PZC} и специфична површина (S_{ВЕТ}) узорка серије Вер и АВер

	Капацитет катјонске измене/cmolk ⁻¹								рН _{PZC}	S _{ВЕТ} / m ² g ⁻¹	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺			Σ
Вер	6,5	32,4	1,0	0,9	0,1				40,9	6,42	3,28
Вер-1	3,1	31,2	0,3	9,0	0,2				43,8	7,25	8,38
Вер-2	2,0	5,1	57,4	0,7	0,2	1,0			66,4	7,47	6,62
Вер-3	3,5	30,4	0,2	0,4	1,0		7,2		42,7	6,30	8,47
Вер-4	3,0	29,0	0,4	1,8	1,8			1,2	37,2	4,75	4,84

АВер	45,9	27,8	10,5	5,96	0,3	90,4	6,25	114,9
АВер-1	41,9	25,2	18,4	3,63	0,3	89,4	4,71	147,5
АВер-2	42,9	23,5	9,13	2,17	0,3	77,8	5,96	113,4

На основу резултата приказаних у Табели 8 може се уочити да је садржај калцијума и магнезијума у укупном ККИ опао код свих модификованих узорака серије Вер (Вер-1, Вер-2, Вер-3, Вер-4), док је садржај изменљивог натријума у узорку Вер-2 знатно већи него у узорку Вер. Ова појава се објашњава коришћењем соли натријум ацетата у процедури припреме узорка Вер-2 [169] Повећани садржај изменљивог калијума у узорку Вер-4, не долази од реагенаса коришћених за припрему узорка Вер-4, већ највероватније од термалног третмана који је омогућио да јони калијума присутни у интеркалационом слоју постану доступнији за јонску измену. Садржај изменљивог железа (III) у свим модификованим узорцима серије Вер потичу од соли железа коришћених за припрему ових узорака. Осим тога у узорцима Вер-2, Вер-3 и Вер-4 у интеркалационом слоју нашле су се извесне количине Mn^{2+} , Co^{2+} и Cr^{3+} , респективно. Присуство ових јона у интеркалационом слоју потиче од соли ових метала ($MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и мешовитог оксида Fe_2O_3/Cr_2O_3) који су коришћени за припрему узорака [169]. Серија узорака АВер у свом интеркалационом слоју садржи велику количину изменљивог калцијума који даје највећи допринос сумарном ККИ; осим калцијума уочено је повећање садржаја и осталих катјона, осим магнезијума који је делом излужен под дејством хлороводоничне киселине.

Вредности pH_{PZC} синтетисаних узорака серије Вер и АВер варирају у односу на полазни узорак, Вер, у зависности од услова припреме узорака. Тако узорци Вер-1 и Вер-2 имају више вредности тачке нултог наелектрисања у односу на Вер, што се објашњава базним условима који су постојали током припреме ових узорака: повишена концентрација хидроксилних јона при припреми узорка Вер-1, односно ацетатног јона (који базно хидролизује) при припреми узорка Вер-2. Са друге стране, приликом припреме узорака Вер-3, Вер-4, АВер, АВер-1 и АВер-2, pH вредност реакционе смеше је била ниска. те су сви ови узорци површински киселији у односу на узорак Вер. Приликом припреме узорка Вер-3 ослобађа се слабо кисели SO_2 , док приликом припреме узорка Вер-4 настаје веома кисели хлороводоник као и кисели хидроксиди железа (III) и хрома (III) [169]. Очигледно је да концентрација киселине не игра велику улогу када је у питању померање вредности pH_{PZC} (узорак АВер), јер је pH_{PZC} узорка АВер веома блиска вредности pH_{PZC} полазног узорка. У току припреме узорака АВер-1 и АВер-2 настајали су CO_2 уз $Fe(OH)_2$ и HNO_3 , респективно [12]. Из свега наведеног може се закључити да најјачи ефекат на снижавање дају реакционе смеше које поседују кондензовану и гасовиту фазу, као што је то случај код узорака Вер-4 и АВер-1. Дијаграми који показују зависност крајње pH вредности (након уравнотежавања pH вредности) у функцији од почетних задатих вредности pH дате су у прилогу, на сликама П1-П8.

Специфична површина узорака ($S_{вет}$) приказана у Табели 8, указује да све модификације серије Вер имају увећану специфичну површину у односу на узорак Вер; ово повећање је незнатно и углавном потиче од присуства депонованих честица на површини вермикулита. Узорак Вер-3 има највећу специфичну површину међу узорцима серије Вер, захваљујући морфологији честица $CoFe_2O_4$, док је најмање повећање специфичне површине уочено на узорку Вер-4 ($1,56 m^2 g^{-1}$) захваљујући веома ниском приносу депонованих честица мешовитог оксида хрома и железа.

Узорци серије АВер поседују знатно већу специфичну површину него узорци серије Вер. Овако високе вредности специфичне површине (преко $100 m^2 g^{-1}$) су, највероватније, последица дејства хлороводоничне киселине на повишеној температури која је довела до појаве перфорација на листовима вермикулита што је утицало на повећање површине и у

самом модификованом материјалу [91]. Узорак АВер-1 поседује највећу специфичну површину ($147,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) захваљујући кумулативном доприносу наталожених честица гетита на површини активiranог узорка АВер [12]. Са друге стране узорак АВер-2 има нешто мању специфичну површину од узорка АВер захваљујући издвајању честица хематита из матрице АОЖ које немају порозну структуру [170].

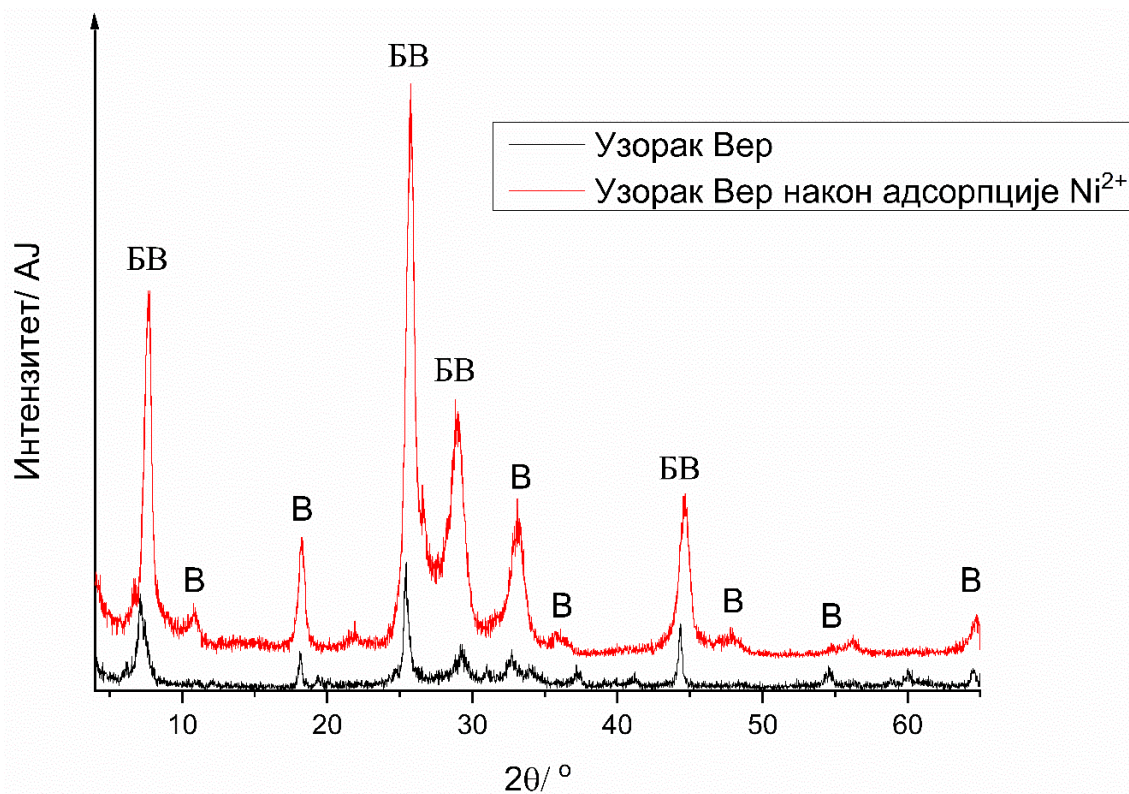
4.3. Дифракција X-зрака на спрашеним узорцима

Коришћењем методе дифракције X-зрака утврђен је састав минералних фаза у свим испитиваним узорцима, при чему је коришћењем Браговог закона утврђено растојање између кристалних равни (дебљина интеркалационог слоја) коришћењем једначине (30):

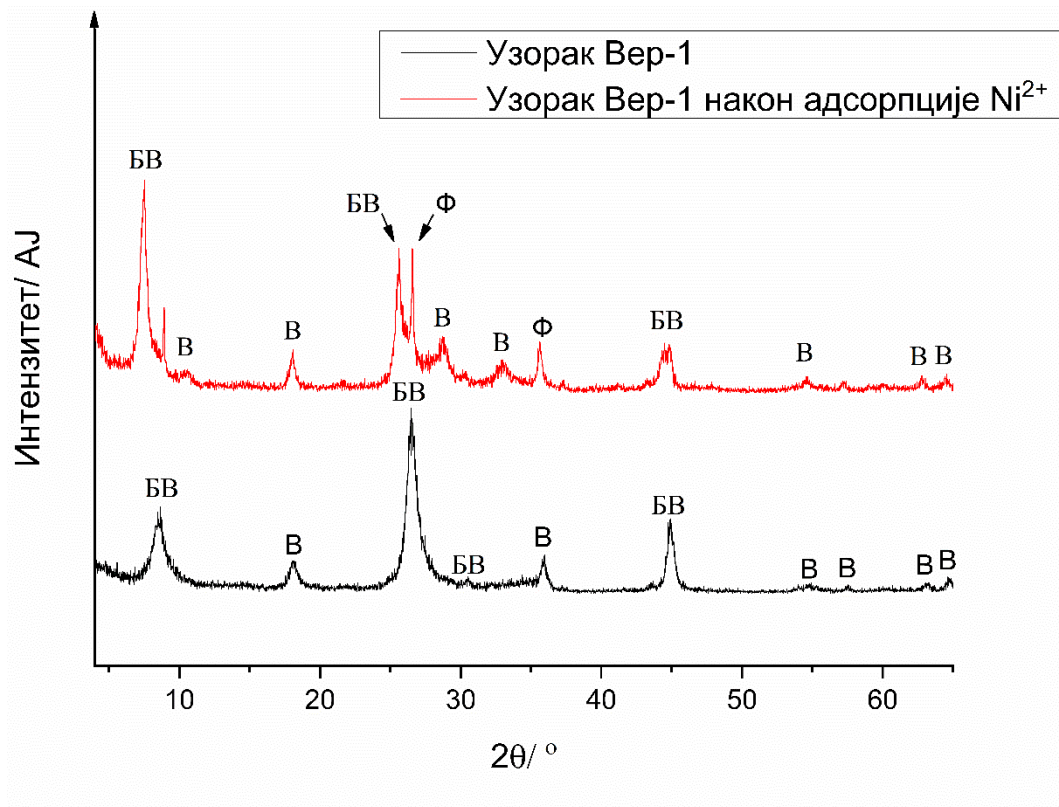
$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (30)$$

Где су d (Å) - растојање између кристалних равни, n (/) - ред дифракције (у прорачунима се узима вредност 1 јер уређај детектује дифракцију првог реда), λ (Å) - таласна дужина извора зрачења (код свих мерења таласна дужина извора зрачења износила је $1,54178 \text{ Å}$ (Cu K- α)), θ (°) - угао отклона, односно половина Браговог угла (2θ).

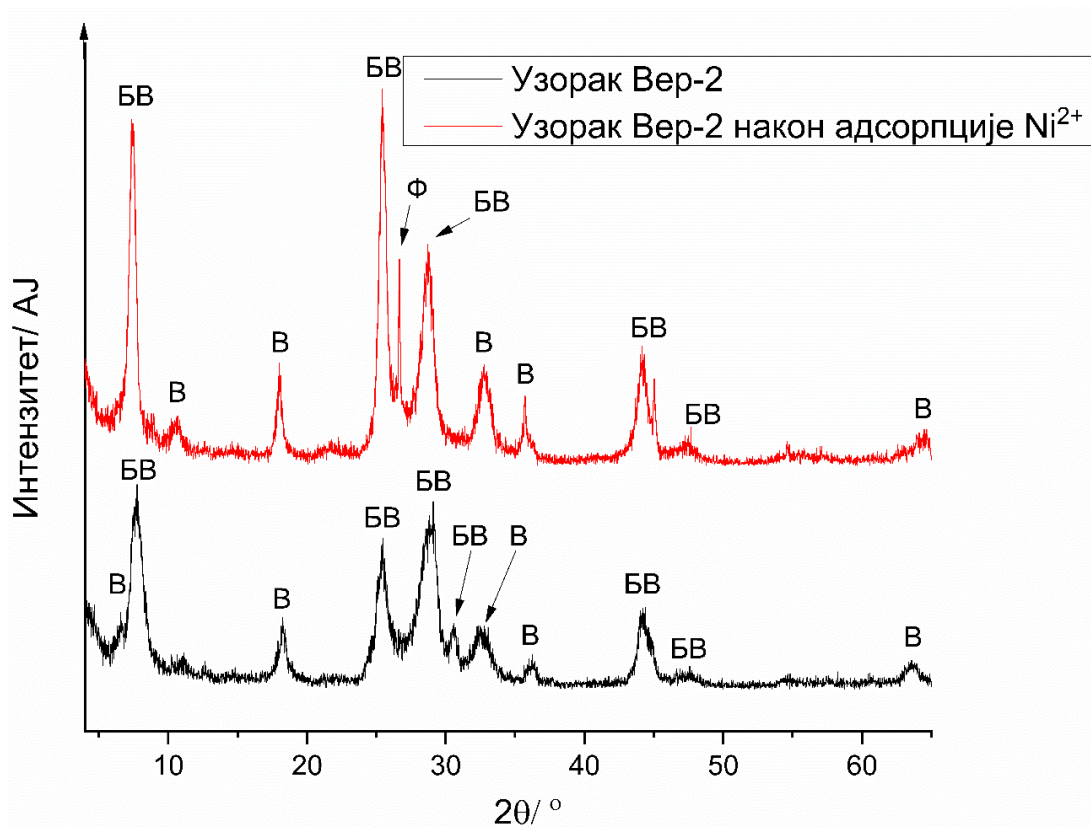
На сликама 7–14 дати су дифрактограми полазног узорка Вер и свих модификација [12,169]. Узорци серије Вер су снимани пре и након адсорпције никла, док су узорци серије АВер снимани само након припреме. На апсциси се налазе вредности Браговог угла, док на ординати вредности интензитета дифракције; ознака АЈ на ординати означава арбитрарне јединице које се конвенцијално узимају за јединице интензитета дифракције, те из тог разлога ордината није означена нумеричким вредностима.



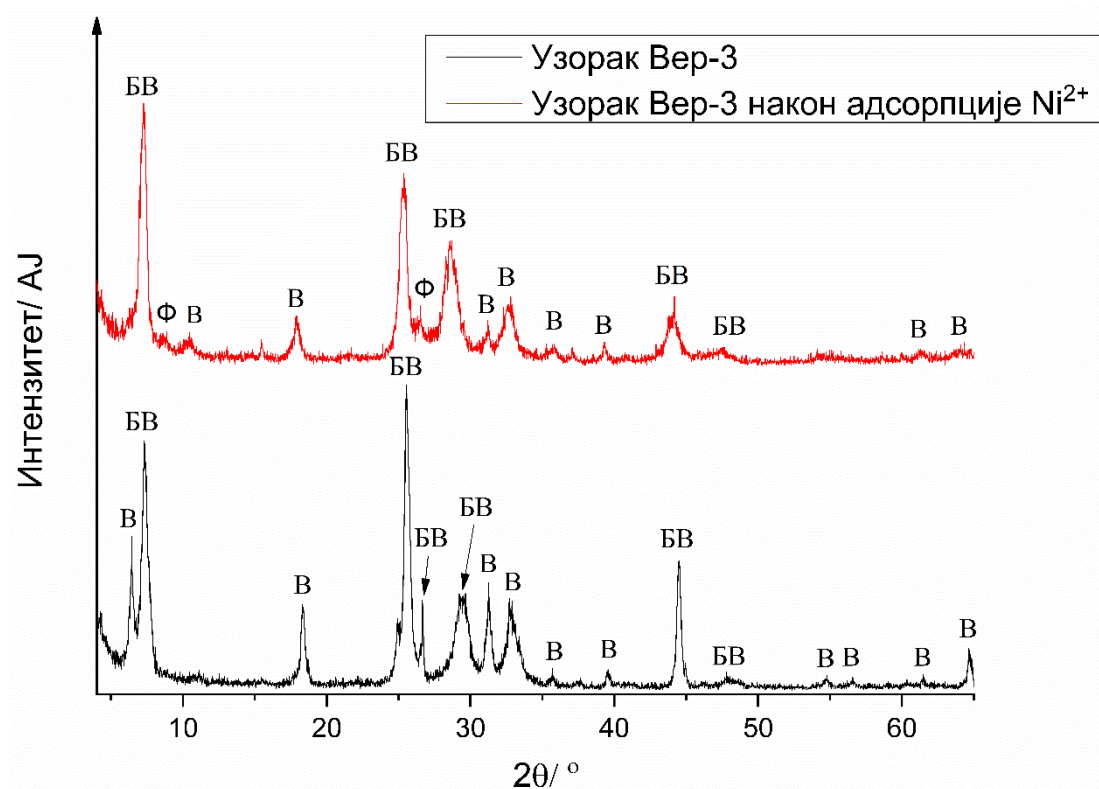
Слика 7: Дифрактограми узорка Вер, пре и након адсорпције никла (В– рефлексије вермикулита, БВ – рефлексије биотитског вермикулита)



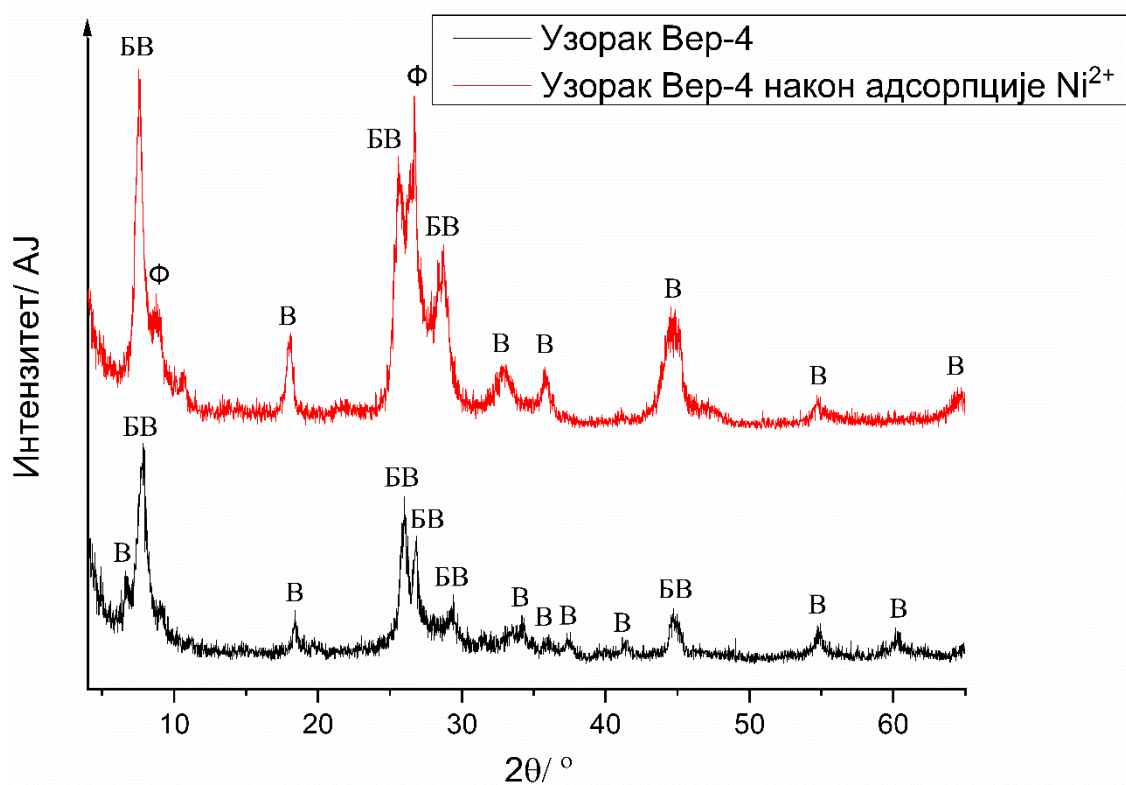
Слика 8: Дифрактограми узорка Вер-1 пре и након адсорпције никла (В – рефлексије вермикулита, БВ – рефлексије биотитског вермикулита, Ф – рефлексије флогопита)



Слика 9: Дифрактограми узорка Вер-2 пре и након адсорпције никла (В– рефлексије вермикулита, БВ – рефлексије биотитског вермикулита, Ф – рефлексије флогопита)



Слика 10: Дифрактограми узорка Вер-3 пре и након адсорпције никла (В – рефлексије вермикулита, БВ – рефлексије биотитског вермикулита, Ф – рефлексије флогопита)



Слика 11: Дифрактограми узорка Вер-4 пре и након адсорпције никла (В – рефлексије вермикулита, БВ – рефлексије биотитског вермикулита, Ф – рефлексије флогопита)

На Слици 7 црна линија представља дифрактограм узорка Вер и као што се са слике може приметити дифракционе рефлексије нису означене јер све припадају рефлексијама минерала вермикулита. На истој слици црвеном линијом је означен дифрактограм истог узорка (Вер) након адсорпције никла и може се уочити да је минерал вермикулит делимично алтерирао у њему сродан минерал биотитски вермикулит (БВ). Овај процес је детаљно испитан у студији Тенга и сарадника [171], а један од закључака ове студије је да слабо кисели услови (какви постоје у току адсорпције јона никла) убрзавају алтерацију вермикулита у биотит као и биотитски вермикулит. Одсуство дифракционих рефлексија који одговарају феритним спинелима на сликама 8, 9 и 10 (узорци Вер-1, 2, 3) последица је малог приноса спинел ферита [172]. На Слици 11 може се уочити веома јака рефлексија флогопита (Брагов угао од око 26°) интензивнија и од рефлексије БВ што означава интензивну алтерацију БВ у Ф. Дебљина интеркалационог слоја код модификованих узорака серије Вер је порасла након депозиције ферита, са изузетком Вер-1 где је дебљина овог слоја смањена (са 12,34 Å – узорак Вер на 10,35 Å – узорак Вер-1).

Иако се са Слике 8 може приметити да у узорку Вер-1 пре процеса адсорпције постоји и вермикулит, његове рефлексије су веома слабог интензитета тако се на дифрактограму уочава само рефлексија равни (001) биотитског вермикулита док рефлексија (001) равни вермикулита није уочена. Код свих модификованих узорака серије Вер (Вер-1, 2, 3, 4) уочена је делимична алтерација БВ у флогопит (Ф), слике 8, 9, 10 и 11. Ова појава се јавља услед миграције катјона железа из октаедарских положаја БВ ка интеркалационим слојевима што је изазвало промену ове минералне фазе у Ф [173]. На ову промену указује цепање најјаче дифракционе рефлексије БВ на дифрактограмима (која се налази на око $2\theta=25^\circ$).

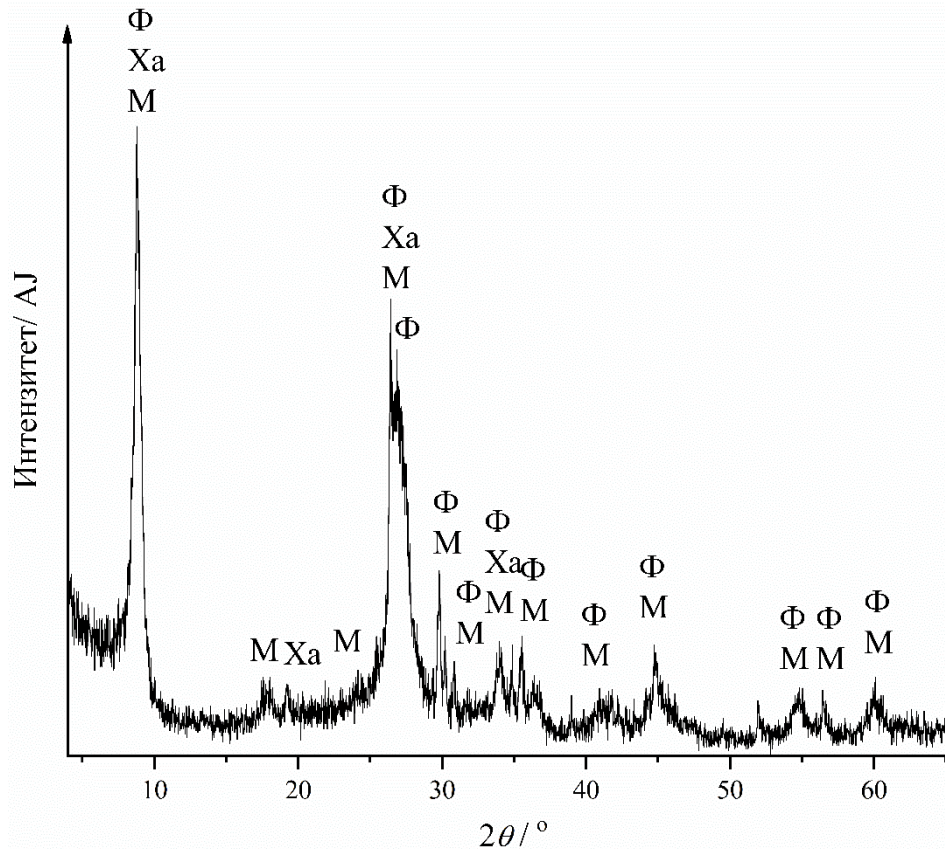
У Табели 9 су приказане израчунате вредности дебљине интеркалационих слојева узорака серије Вер и АВер. Одступање узорка Вер-1 која се одликује смањењем дебљине интеркалационог слоја у односу на узорак Вер објашњава се вакумирањем матрице Вер праћено нискотемпературним таложењем магнетита. Узорци Вер-2, Вер-3 и Вер-4 су припремљени при хидротермалним условима што је омогућило минералу Вер да експандира, односно повећа растојање између Т-О-Т слојева на шта указују и приказане вредности у Табеле 9.

Табела 9: Дебљина интеркалационих слојева лискуна присутним у узорцима серије Вер

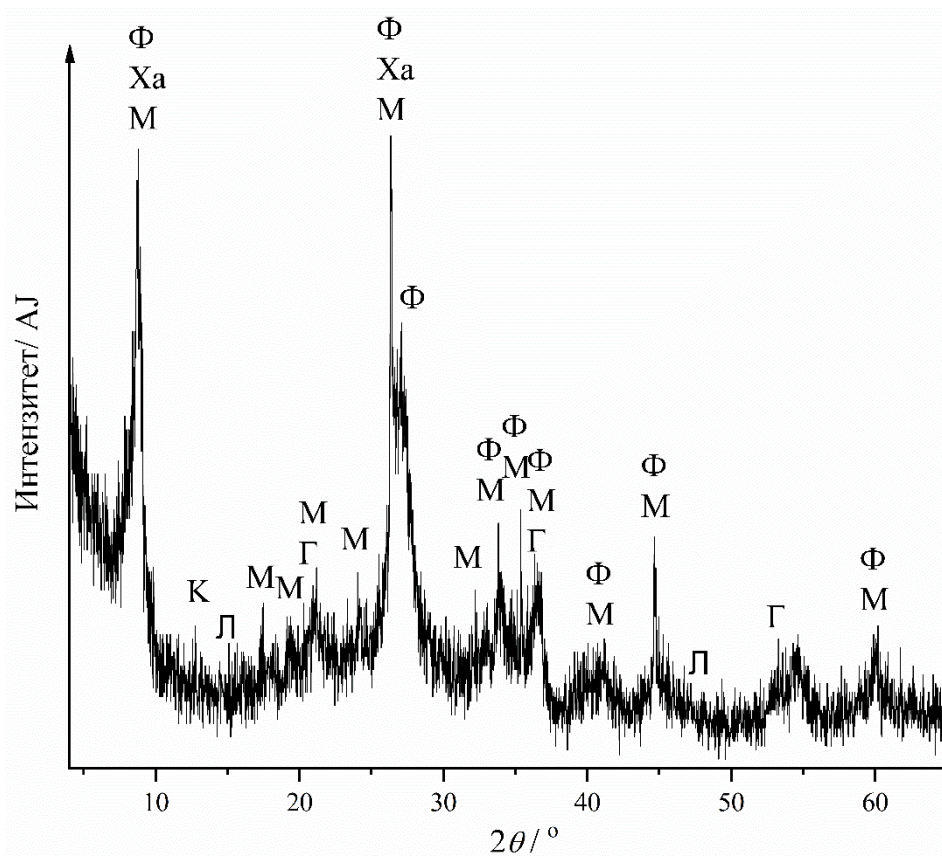
	Адсорбент	Дебљина интеркалационих слојева пре адсорпције Ni		Дебљина интеркалационих слојева након адсорпције Ni	
		В	БВ	В	БВ
d (001)/ Å	Вер	12,34	/	/	11,53
	Вер-1	/	10,35	/	11,75
	Вер-2	13,47	11,27	/	11,97
	Вер-3	13,67	12,06	/	11,59
	Вер-4	13,15	11,27	/	12,17

Дифрактограми узорака АВер, АВер-1 и АВер-2 дати су на Сликама 12, 13 и 14 респективно. Дифракција X-зрака на узорку АВер резултовала је дифракционом рефлексијом флогопита (Ф), халојзита (Ха) и мусковита (М) (Слика 12). Може се приметити одсуство рефлексија које указују на присуство вермикулита (В) који сачињава узорка Вер [169]. Под дејством хлороводоничне киселине на повишеној температури осим повећања специфичне

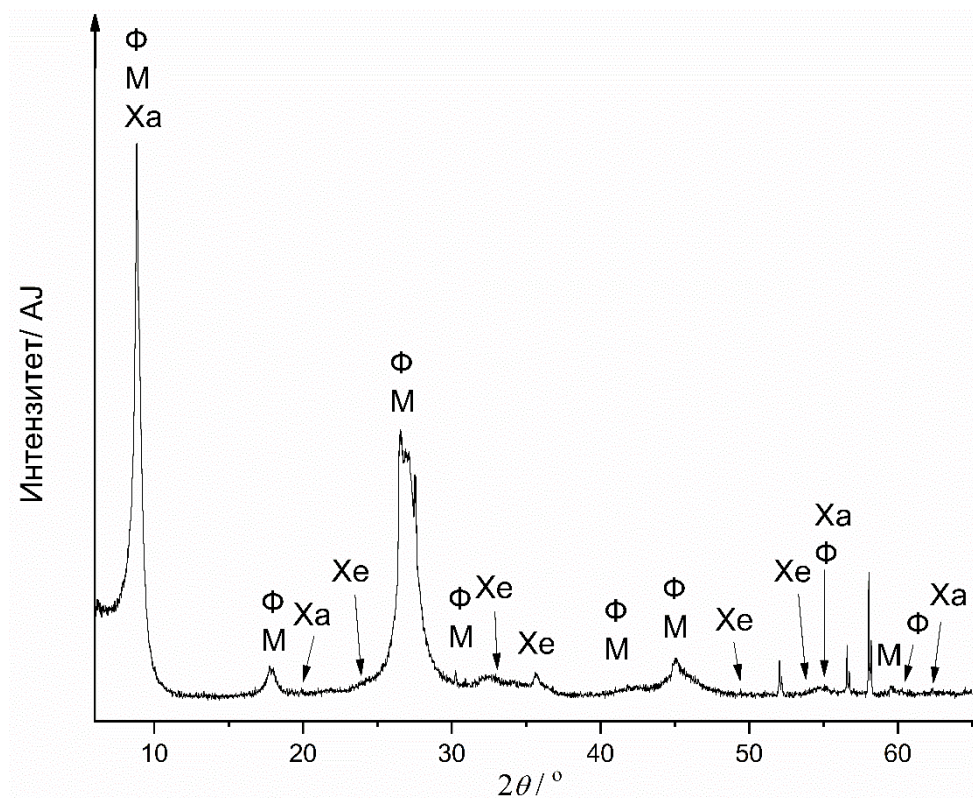
површине долази и до алтерације вермикулита у мусковит и минерал глине халојзит; овај феномен уочен је и у природним стенама под мезотермалним условима [174]. У прилогу је дат је и дифрактограм узорка АВер-25 који није подвргнут калцинацији (Слика П9). Дифрактограм овог узорка показује присуство минерала сепиолита као и осталих минералних фаза присутних у узорку АВер, чији је механизам формирања из минерала лискуна појашњен у студији Крецшмара и сарадника [175].



Слика 12: Дифрактограм узорка АВер (Φ – рефлексије флогопита, М – рефлексије мусковита, Ха – рефлексије халојзита)



Слика 13: Дифрактограм узорка АВер-1 (Φ – рефлексије флогопита, М – рефлексије мусковита, Ха – рефлексије халојзита, К – рефлексије каолинита, Г – рефлексије гетита Л – рефлексије лепидокрокита)



Слика 14: Дифрактограм узорка АВер-2 (Φ – рефлексије флогопита, М – рефлексије мусковита, Ха – рефлексије халојзита, Хе – рефлексије хематита)

Узорак АВер-1 (Слика 13) поседује скоро исте минералне фазе као и узорак АВер. Поред присуства фаза Ф, Ха и М, постоје и рефлексије везане за каолинит, који је настао из мусковита процесом елувијације, што је детаљно објашњено у другој студији [176]. Рефлексије које потичу од гетита (Г) и лепидокрокита (Л), иако присутне на дифрактограму, су веома слабе, јер је удео ових фаза у узорку низак [177]. У Прилогу је приказан и дифрактограм гетита припремљен у двофазном систему ксилен – вода (Слика П10); на овој слици могуће је уочити присуство две минералне фазе, Л и Г. Прегледом литературе закључено је да се лепидокрокит формира током оксидације Fe^{2+} при рН вредностима блиским 7,0 [158]. Такви услови су могући унутар капи емулзије јер је трансфер хидрогенкарбонатног јона ограничен, те је формирање лепидокрокита очекивано.

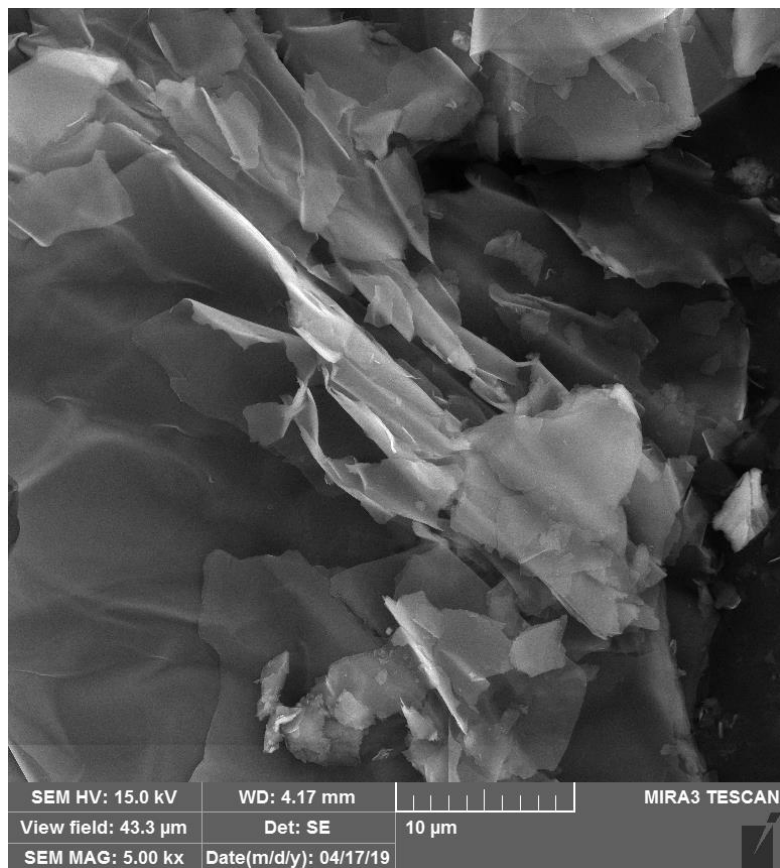
Узорак АВер-2 поседује све минералне фазе присутне у узорку АВер уз присуство хематита који настаје током хидролизе железно (III) нитрата у двофазном систему ксилен – вода (Слика 14). Дифрактограм узорка АОЖ (Прилог, Слика П11) показује да је овај узорак високо аморфан и да поседује хематит. Ферихидрит није формиран током хидролизе железно (III) нитрата, као што је очекивано, једини производ детектован XRPD техником био је аморфни хематит. Флин Чарлс у свом истраживању [178] потврђује могућност директне преципитације хематита посебно на ниским рН вредностима. Припрема узорка АВер-2 обављена је по аналогији процедуре којом се припрема ферихидрит. Постоји могућност да присуство двофазног система ксилен – вода негативно утиче на формирање ферихидрита. Ако полимер железног хидроксида не достигне довољну молекулску масу, шестолинијски ферихидрит [179] (назван тако по броју интензивних рефлексија у дифрактограму овог минерала) не може да се формира [12]. У том случају, доминантна реакција која се јавља је формирање аморфног хематита како је Флин утврдио [178].

4.4. Микрофотографије SEM и SEM-EDS анализе

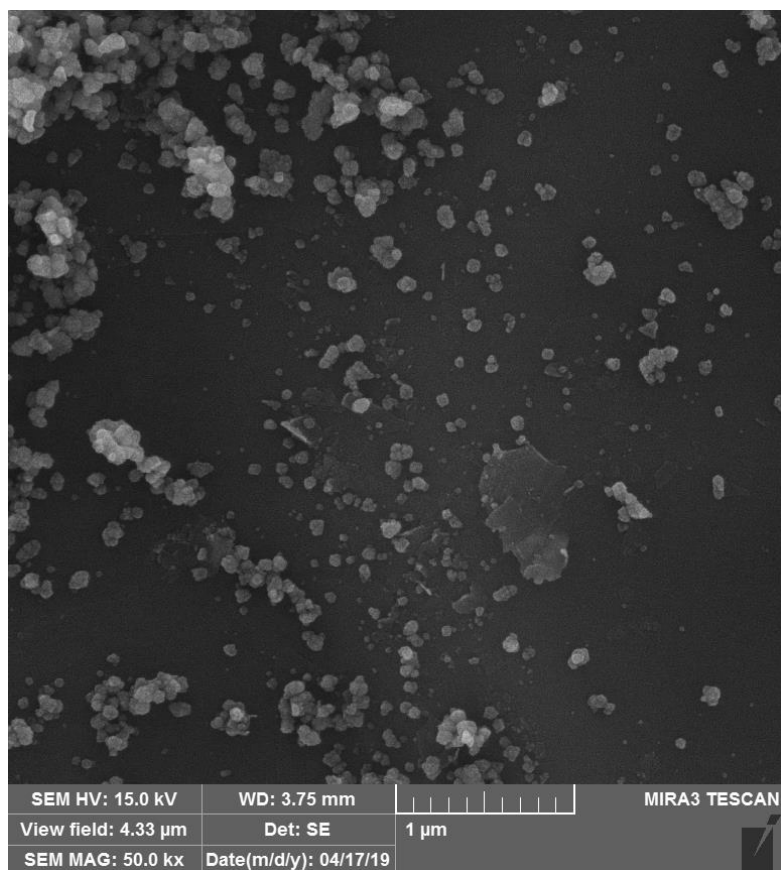
Методом електронске микроскопије утврђена је морфологија узорака и хемијски састав депонованих честица. Микрофотографије су добијене снимањем површине узорака претходно напарених методом nanoшења злата из гасовите фазе (дебљина превлаке злата износила је ~10 nm). Дебљина превлаке злата на узорку некада и одступа, а дешава се и да превлаке немају исту морфологију као површина узорка на ком је злато нанешено. Самим тим неке хемијске анализе у тачкама EDS анализе су додатно прерачунате када резултати нису приказивали реалну слику о хемијском саставу узорка. Енерго-дисперзиони дијаграми анализираних узорака дати су у прилогу (слике П12–П14, Табела П2), док су тумачења резултата дата након микрографија приказаних на сликама 15–22 [12]. На сликама су означени: напон убрзавања електрона SEM – SEM HV (*енгл.* Scanning Electron Microscopy High Voltage), радно растојање – WD (*енгл.* Working Distance), димензије видног поља (*енгл.* view field) приказана као дужина странице квадрата видног поља, детектор електрона – Det (*енгл.* Detector), секундарни електрони – SE (*енгл.* Secondary Electrons), секундарни електрони у снопу (*енгл.* In-Beam Secondary Electrons), увећање SEM – SEM MAG (*енгл.* Scanning Electron Microscopy Magnification).

На Слици 15 приказана је површина узорка Вер, где се јасно могу препознати листићи експандираног вермикулита, детаљи на слици светлијег контраста имају другачију експозицију, најсветлији контраст имају детаљи у правцу (001) равни. На сликама 16, 17, 18 и 19 на површини матрице Вер виде се депоноване честице Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и Cr_2O_3/Fe_2O_3 , респективно. Формирани оксиди метала настали су консекутивним реакцијама нуклеације, а затим раста кристала. Нехомогена површина је резултат неконтролисаног раста кристала на неактивној површини Вер матрице. Депоноване честице имају морфологију гроздова који настају услед повољног раста кристала над примарно формираним кристалним

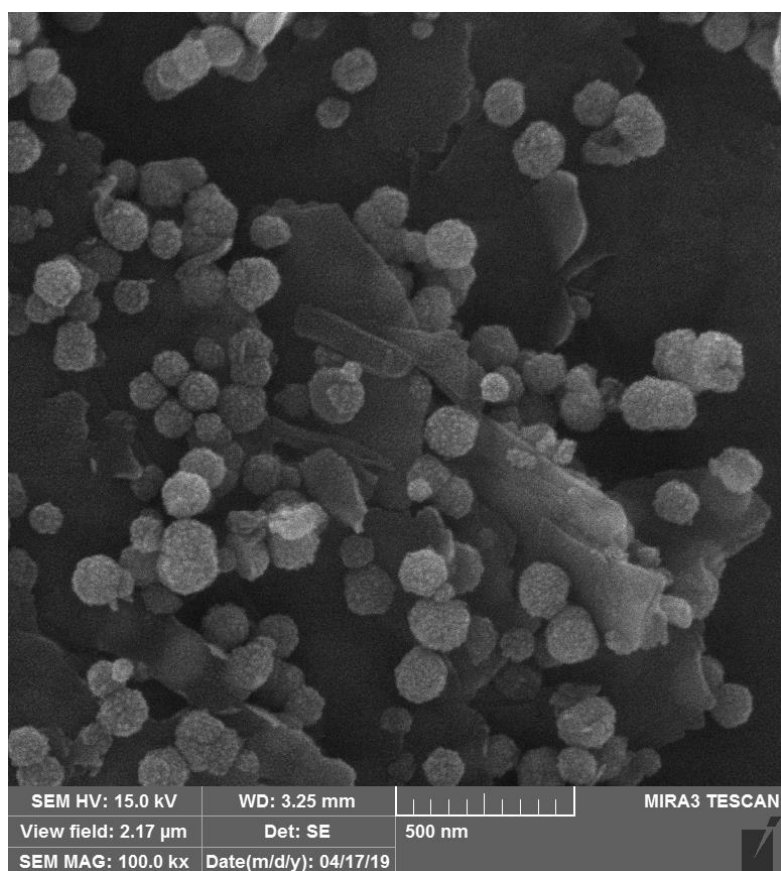
нуклеусима. Овај феномен је детаљно описан у литератури, настаје услед тенденције кристализације ферита на честицама истог хемијског састава [180,181]. Делимично кристализоване честице са приметним полигоналним кристалним површима Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 се јасно виде на сликама 16 и 18, респективно. На Слици 17 могу се видети многобројне честице MnFe_2O_4 на Вер површини које поседују сферни облик као и честице мешовитог оксида хрома(III) и железа(III) [169]. Пречници депонованих честица варирају од приближно 100 nm (Вер-2) до 2 μm (Вер-3) [169].



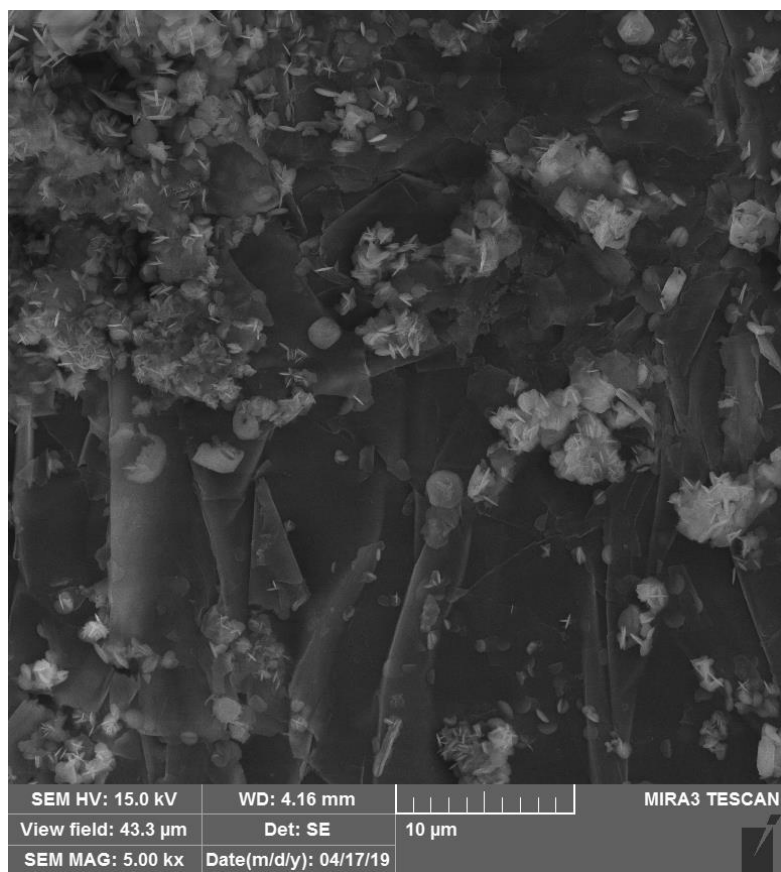
Слика 15: Микрофотографија узорка Вер [12]



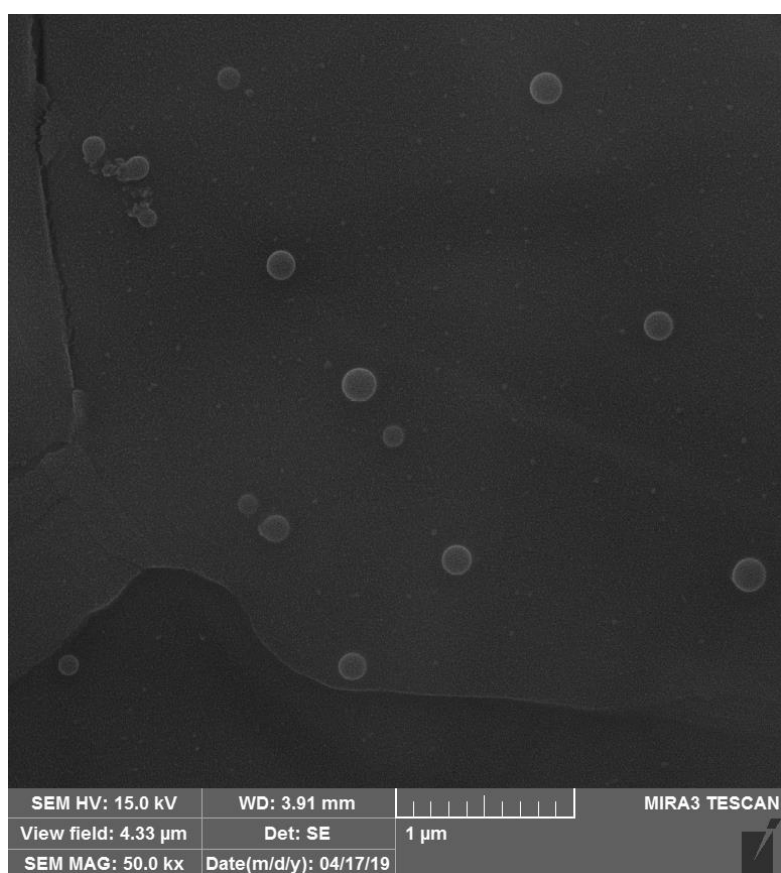
Слика 16: Микрофотографија узорка Вер-1



Слика 17: Микрофотографија узорка Вер-2



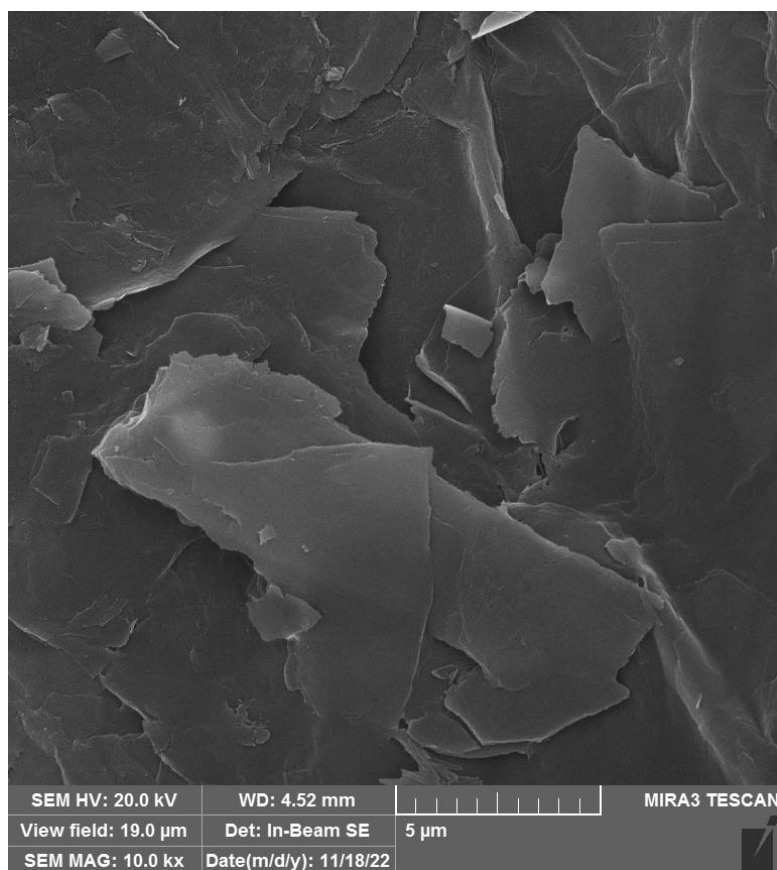
Слика 18: Микрофотографија узорка Вер-3



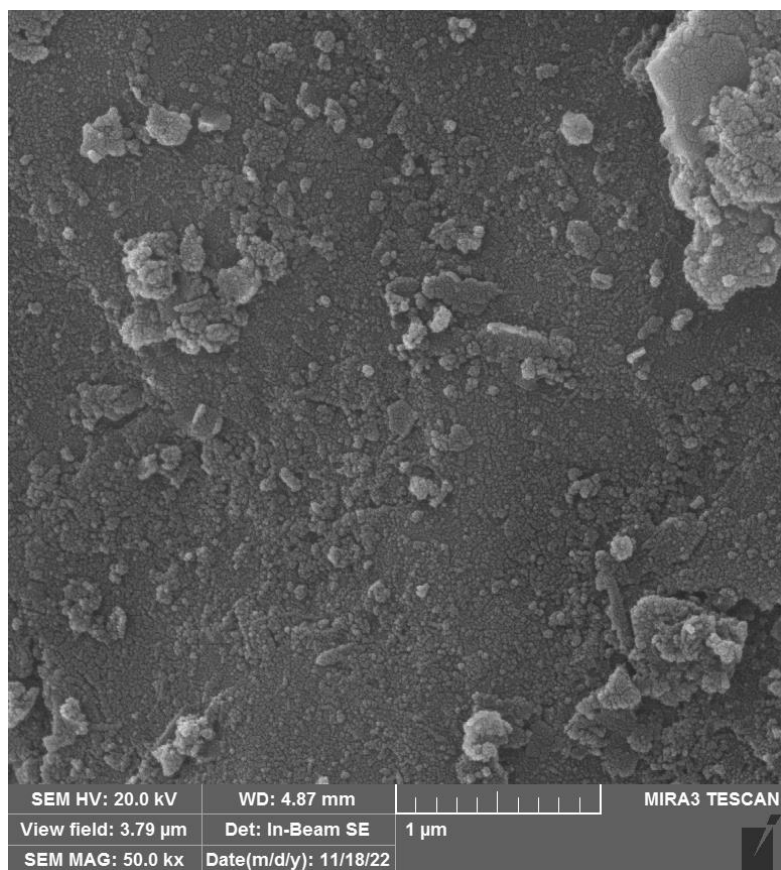
Слика 19: Микрофотографија узорка Вер-4

Резултати SEM-EDS анализа узорака Вер серије дате као табеле у прилогу (Табела П2). Што се тиче површине узорака Вер серије, потврђено је присуство свих елемената које сачињавају депоноване оксиде (Табела П2): нешто већи садржај гелеза на површини узорка Вер-1, присуство Mn на површини Вер-2, присуство Co на површини Вер-3, као и присуство Cr на површини Вер-4. Присуство сумпора у узорку Вер-3 се може објаснити формирањем тиоспинела или тешко растворних сулфида кобалта и гелеза услед редукције сулфата у нижа оксидациона стања сумпора, што затим води стварању поменутих једињења као што је описано у литератури [182].

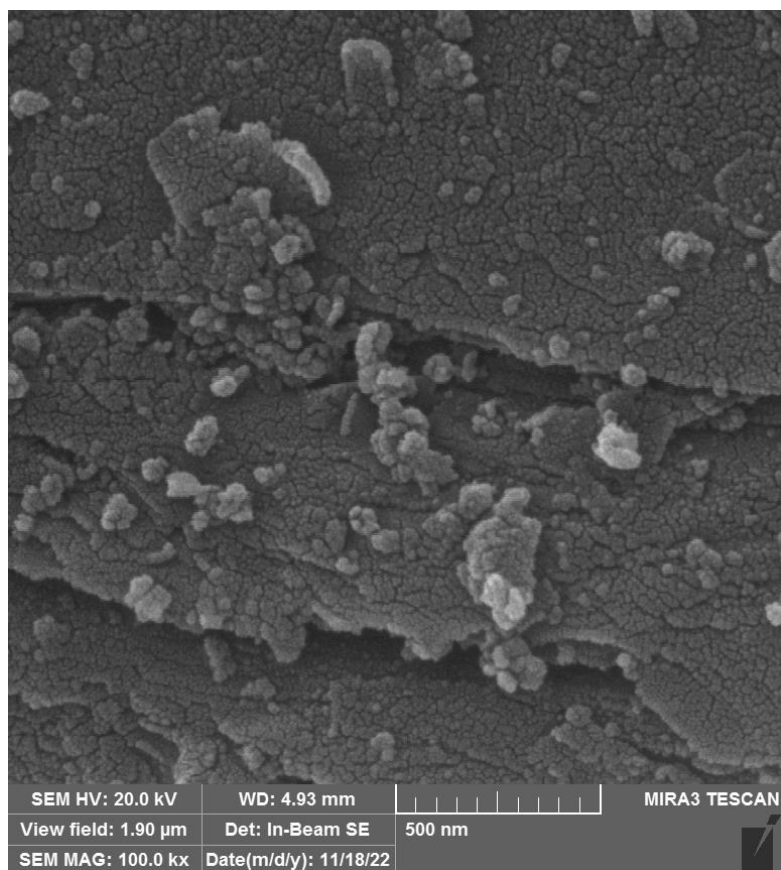
На сликама 20, 21 и 22 приказане су микрографије узорака АВер, АВер-1 и АВер-2. На Слици 20 види се да узорак АВер има знатно више пукотина неко почетни узорак Вер, (Слика 15). Глатка површина почетног узорка АВер (Слика 20) прошла је претрпела значајне измене које су узроковане термохемијском реакцијом у присуству хлороводоничне киселине. Изузетно мали пречник наноцеви халојзита уз очекивано низак садржај на површини узорака, чини овај минерал неупадљивим. Површина АВер-1 (Слика 21) је потпуно прекривена честицама гетита, различитих димензија, од нано величине до агрегата промера неколико микрометара. На Слици 22 могу се видети честице светлијег контраста које највероватније представљају микрочестицу хематита (на шта указују и SEM-EDS) која поседује полиморфну структуру. Мање честице које прекривају површину АВер матрице највероватније представљају нестехиометријски гелезо(III) оксихидроксид.



Слика 20: Микрофотографија узорка АВер



Слика 21: Микрофотографија узорка АВер-1 [12]



Слика 22: Микрофотографија узорка АВер-2

Резултати SEM-EDS анализа узорка серије АВер дате су у прилогу (слике П12–П14), Са ових слика П12–П14 може се уочити присуство свих елемената детектованих хемијском анализом узорка АВер, са разликом што EDS анализа узорка АВер-1 и АВер-2 указује на већи садржај железа у овим узорцима него на почетном узорку, АВер.

4.5. Магнетичност узорка серије Вер

Квантификација магнетних својстава материјала серије Вер извршена су мерењем магнетизације. Добијени резултати приказани у Табели 10 потврдили су да депоноване честице Fe_3O_4 и MnFe_2O_4 у узорцима Вер-1 и Вер-2 имају изражена феромагнетна својства. Ова два узорка поседују израженије магнетне параметре у односу на узорке Вер, Вер-3 и Вер-4. У Табели 10 дате су вредности три параметра феромагнетног хистерезиса (магнетна суцептибилност, коерцитивност и реманенција засићења). Хистерезис криве су дате у Прилогу (слике П15–П19). Узорак Вер-1 има нешто израженија магнетна својства него узорак Вер-2, овакав резултат није у складу са феромагнетним својствима депонованих честица (манган ферит присутан у Вер-2 и магнетита присутан у Вер-1) [183]. Овакав резултат може се објаснити нижим приносом хидротермално произведених честица манган ферита у односу на магнетит припремљен у три корака копреципитације. Резултати мерења феромагнетних својстава узорка Вер-3, мимо очекивања, показали су да овај узорак поседује нижа феромагнетна својства у односу на узорке Вер-1 и Вер-2. Посматрањем морфологије кобалт ферит честица (Слика 18) може се видети да нанете честице имају изглед лепеза. Услед овакве морфологије долази до поништавања магнетних домена на микро нивоу лепезе, те узорак Вер-3 има нижу магнетну суцептибилност (0,0032) у односу на почетни узорак Вер (0,0039) [169]. Узорак Вер-4 поседује незнатно израженија феромагнетна својства у поређењу са почетним узорком Вер услед присуства честица мешовитог оксида хрома и железа [183]. Добијени резултати указују да узорци Вер-1 и Вер-2, захваљујући израженим феромагнетним својствима, могу олакшати сепарацију адсорбента из система примене [169].

Табела 10: Магнетна својства Вер серије узорка [169].

Узорак	Магнетна суцептибилност /	Коерцитивност / kA m^{-1}	Реманенција засићења / $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$
Вер	0,0039	0,0987	0,0029
Вер-1	0,1667	4,2209	0,1231
Вер-2	0,1536	3,8892	0,1134
Вер-3	0,0032	0,0810	0,0024
Вер-4	0,0041	0,1038	0,0030

4.6. FTIR спектри и њихова интерпретација

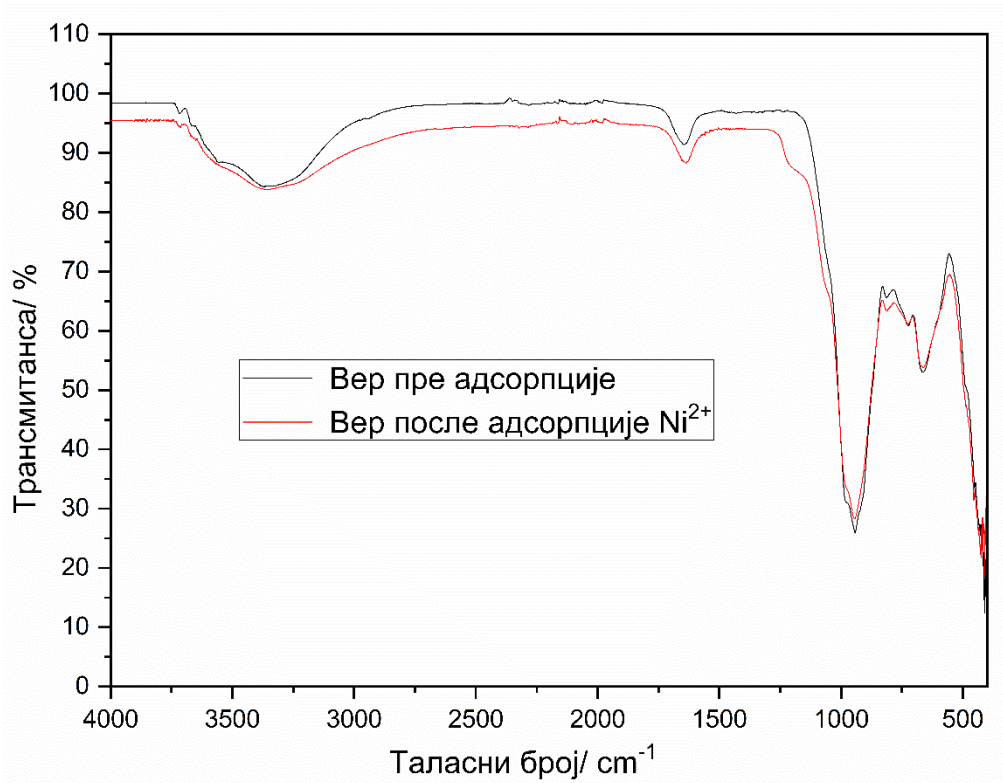
FTIR спектри рађени су за узорке серије Вер пре и након адсорпције никла како би се показао начин везивања никла узорцима ове серије. FTIR спектри иницијалног узорка Вер и његових модификација (Вер-1, 2, 3 и 4) пре и након адсорпције јона никла дати су сликама 23-27. На свим спектрима јасно се истичу широка трака у опсегу таласних дужина од 3700 до 3000 cm^{-1} уз узану траку на 1630 cm^{-1} , које указују на истезање и савијање везе О-Н, респективно [184]. Карактеристична трака на око 674 cm^{-1} одговара нерепулзивној абсорпцији Mg-OH ван равни [185]. Расел и сарадници одредили су таласне бројеве истезања

Si-O-Si везе (на 1014 и 1032 cm^{-1}) док је абсорпциона трака на 530 cm^{-1} приписана Mg-O вибрацији [186]. Абсорпционе траке карактеристичне за истезање и савијања Si-O везе унутар псеудо-хексагоналних равни забележене су на 1100 и 450 cm^{-1} , респективно [186]. Три траке слабог интензитета близу 820, 730 и 655 cm^{-1} припадају синхроним вибрацијама Al-O упарене са Si-O [169]. Фаза флогопита присутна је само у модификованим узорцима након процеса адсорпције (што је и потврђено XRD методом) [169]. Траке на 730, 695 и 655 cm^{-1} приписују се мешовитим Al-O/Si-O вибрацијама као што је и утврђено на узорку флогопита [187]. Вибрација OH група везаних за октаедарске катјоне највероватније су одговорни за средње интензивну абсорпциону траку на скоро 655 cm^{-1} . Фармер [187] је поменуо да трака на 820 cm^{-1} осетљива на природу октаедарских катјона, док Сукве пориче ову тврдњу [188].

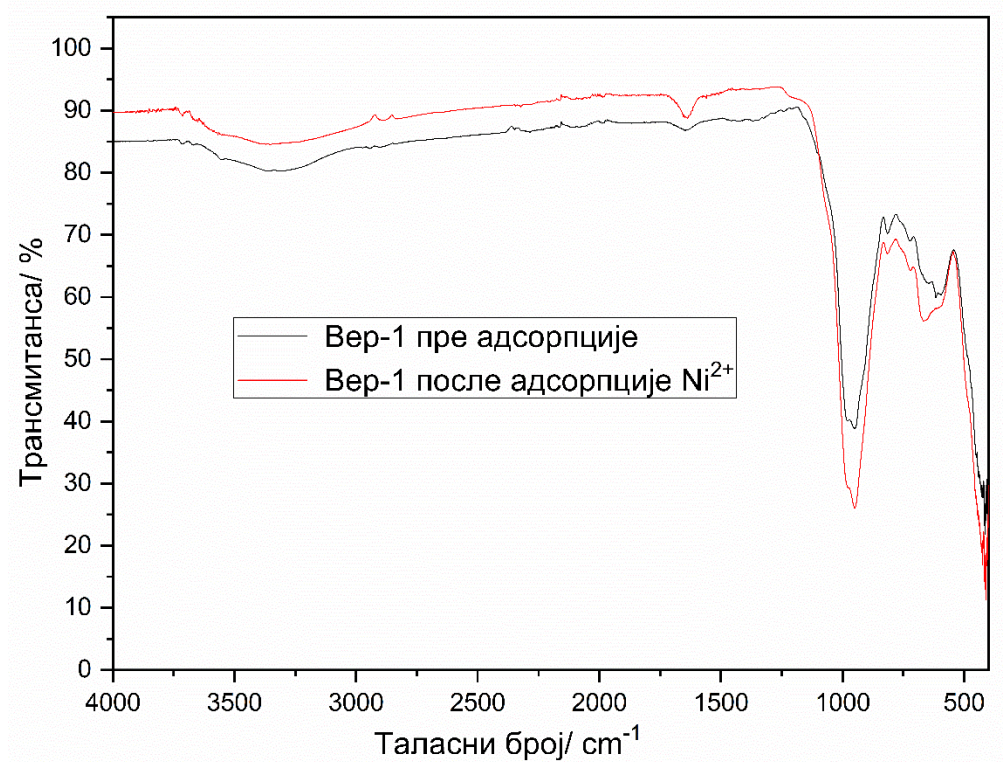
Силва и сарадници [189] идентификовали су Fe-O траку на 571 cm^{-1} у узорку магнетита, док су Карамзидехе и сарадници [190] пронашли сличне траке на 558 cm^{-1} у чистом узорку и на 562 cm^{-1} у узорку прекривеним магнетитом. Сринивасан и сарадници [191] идентификовали су траку на 350 cm^{-1} која према њиховом тумачењу одговара савијању везе Fe-O (уређај је није могао детектовати), а осим ње и траку на 570 која припада асиметричном истезању Fe-O коју су идентификовали и остали истраживачи. Колено на FTIR спектру Вер-1 позиционирано на око 1100 cm^{-1} може се доделити Fe₃O₄ наночестицама [192].

Након адсорпције никла, уочљиво је широко колено у опсегу од 1260 до 1150 cm^{-1} (најуочљивије на сликама 23 и 26) које потиче од унутрашњих Ni(OH)₂ комплекса присутних у свим Вер узорцима [193]. Посматрањем спектра узорка Вер-2 (Слика 25) пре и након адсорпције не постоје приметне разлике у FTIR спектру након адсорпције никла. Неколико аутора је утврдило да чисти MnFe₂O₄ поседује траке слабог интензитета у далекој инфрацрвеној области, као што су: 550 cm^{-1} [194], 555 cm^{-1} [195], или на 573 cm^{-1} (октаедарска места) и 449 cm^{-1} (тетраедарска места) [196]. Велика сличност између FTIR спектра пре и после адсорпције Ni²⁺ примећена је и код Вер-3 узорка (Слика 26), Узорак чистог CoFe₂O₄ поседује Fe-O абсорпционе траке: 575 cm^{-1} [194] односно 579 cm^{-1} [197], као и у опсегу 584-609 cm^{-1} [198], док је Co-O трака позиционирана на нижим таласним бројевима: 411 and 462 cm^{-1} [197].

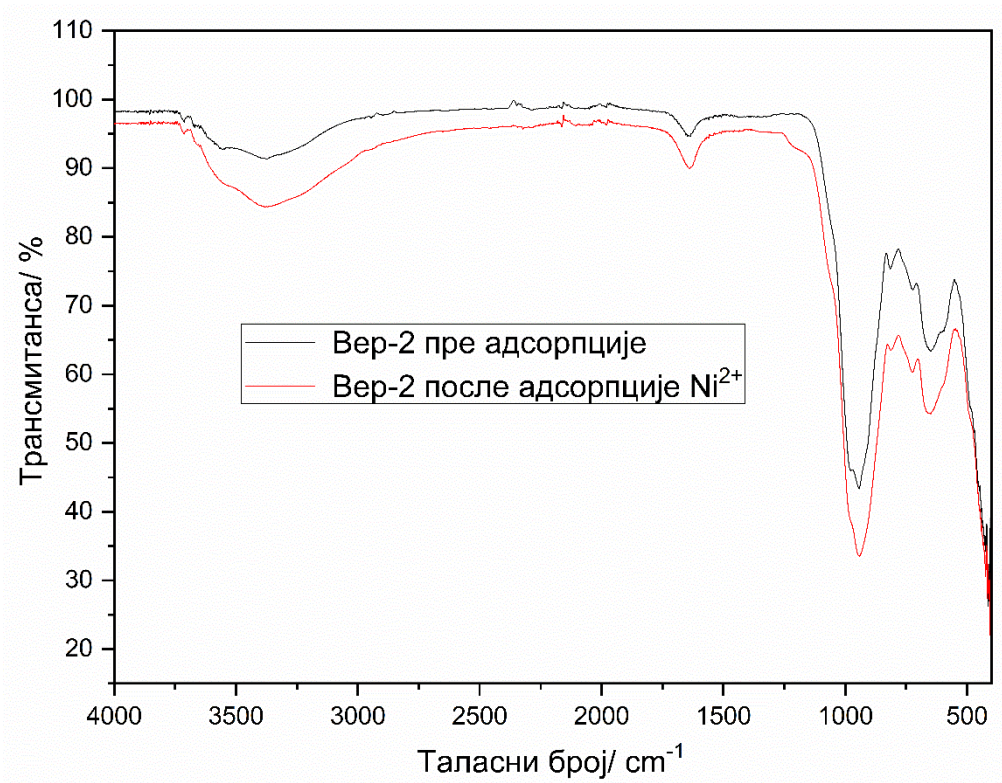
Посматрањем широког колена, у распону од 1260 до 1150 cm^{-1} , присутно након Ni²⁺ адсорпције, одговара унутрашњем комплексу никл хидроксида као што је горе поменуто. Насупрот овом запажању, код узорка Вер-2 висока вредност ККИ (Табела 8) фаворизује реакцију катјонске измене у односу на реакцију формирање унутрашњих комплекса никл хидроксида. Интерпретација спектра Вер-4 узорка (Слика 27) заснива се на анализи FTIR спектра чистог Cr₂O₃ из интернет базе података [199], на Слици 27 примећене су очекиване траке на 606 и 504 cm^{-1} , док траке на 444 и 412 cm^{-1} из далеког инфрацрвеног региона нису јасно уочљиве [169].



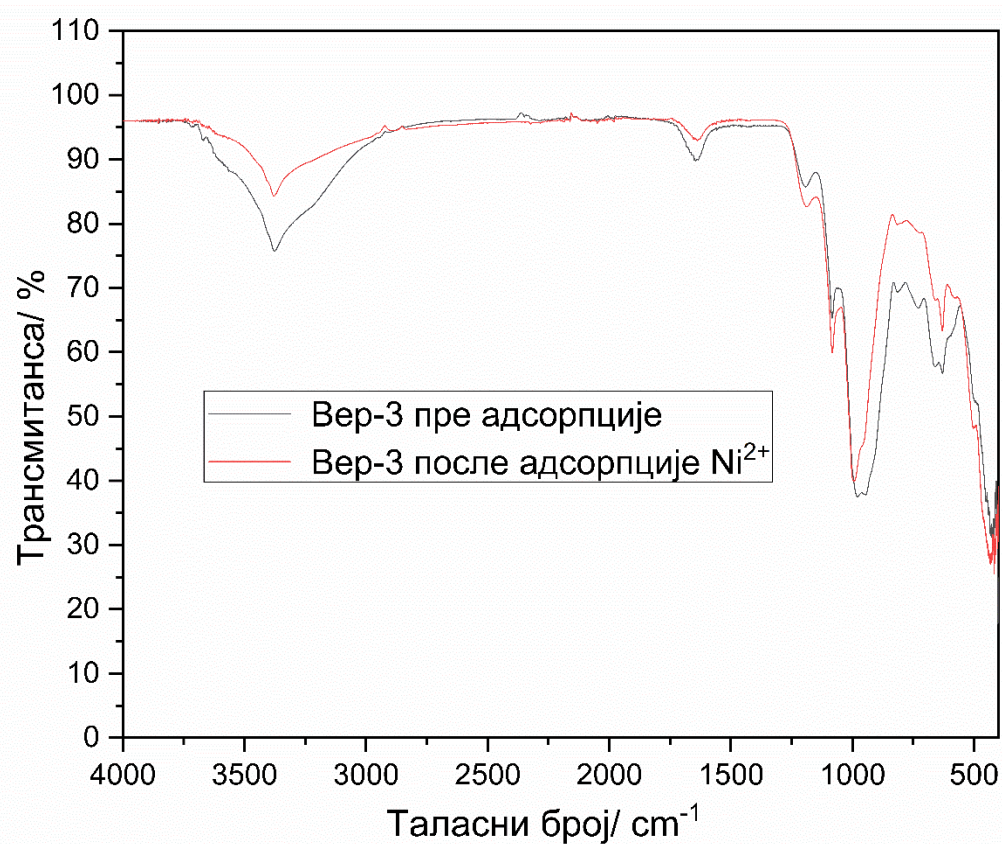
Слика 23: FTIR спектри узорка Вер пре и након адсорпције никла



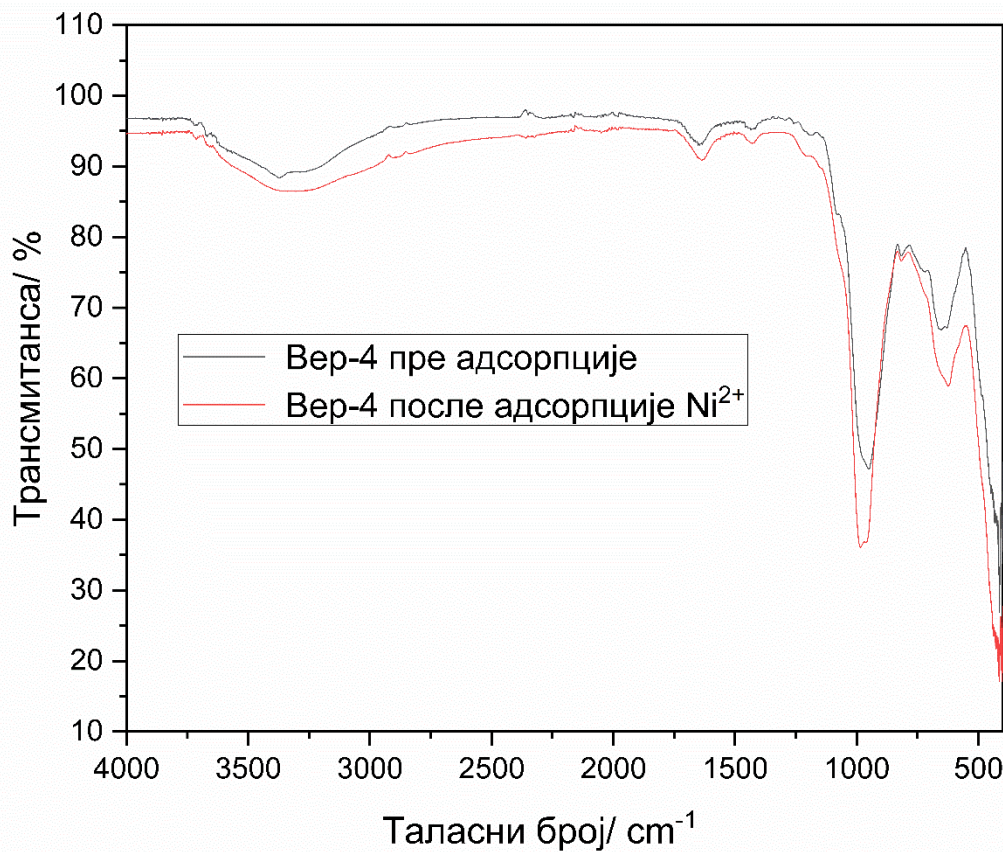
Слика 24: FTIR спектри узорка Вер-1 пре и након адсорпције никла



Слика 25: FTIR спектри узорка Вер-2 пре и након адсорпције никла

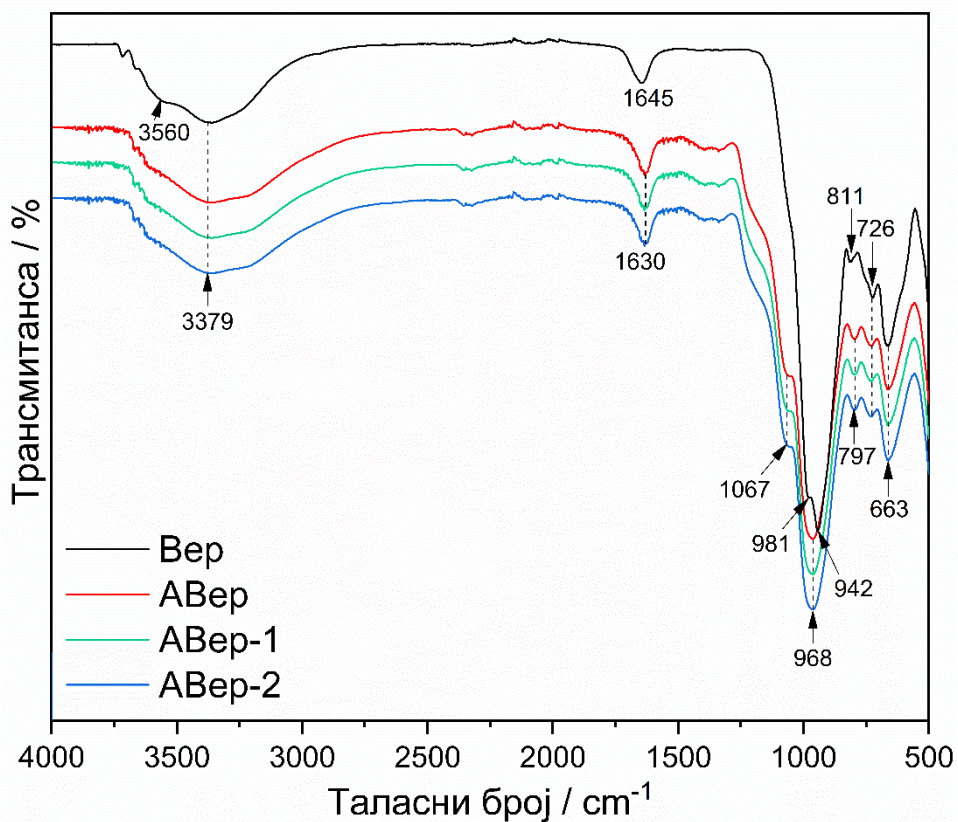


Слика 26: FTIR спектри узорка Вер-3 пре и након адсорпције никла



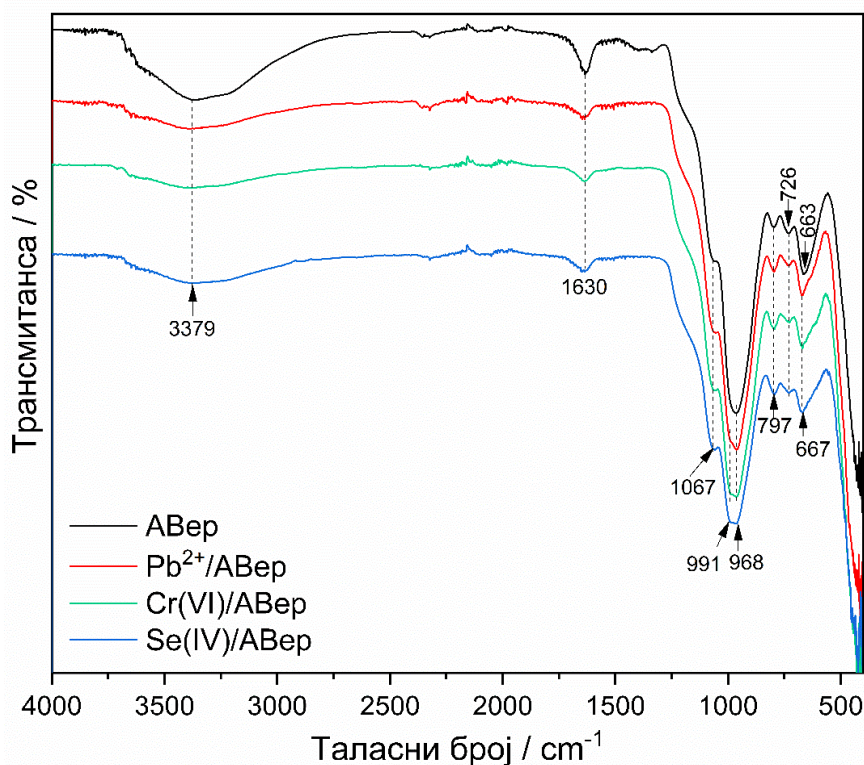
Слика 27: FTIR спектри узорка Вер-4 пре и након адсорпције никла

Утицај киселинске активације и поређење функционалних група у односу на полазни узорак може се видети на Слици 28. Поређењем FTIR спектара узорка АВер серије са полазним Вер узорком, могу се видети рефлексије које одговарају истезању и савијању О–Н групе, затим Mg–ОН, Si–O–Si, Si–O вибрације повезане са Al–O и Mg–O. Дакле све вибрације које указују на присуство лискуна о којима је детаљно дискутовано у првом пасусу овог поглавља [12,169]. Осим ових апсорпционих трака, благо повећање интензитета апсорбанце на 663 cm^{-1} је последица доприноса асиметричног растезања Fe–ОН везе; ова група присутна је како у узорку АВер-1 тако и у АВер-2 (Слика 28) [200].



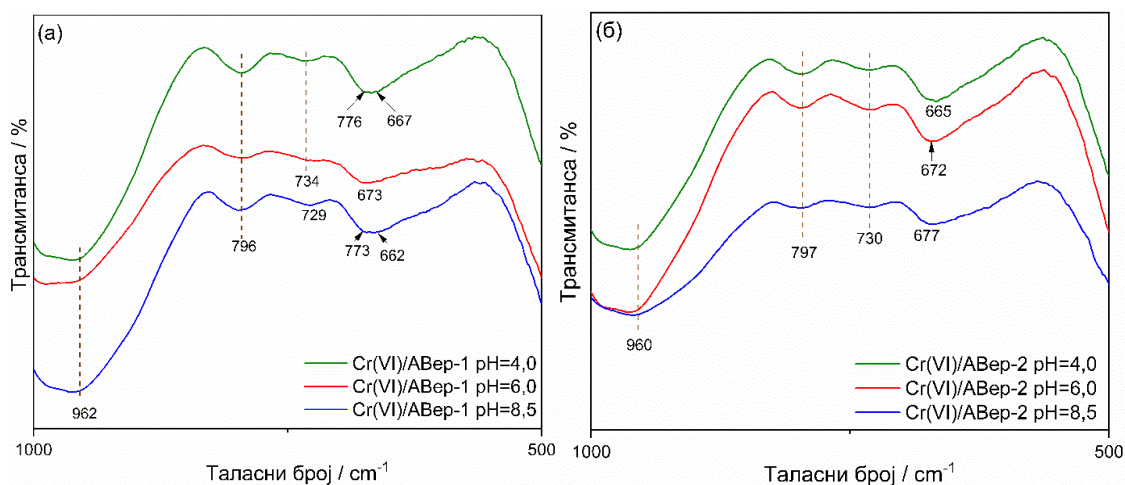
Слика 28: FTIR спектри узорака АВер серије уз спектар узорка Вер

Абсорпциони спектри који указују на интеракције између адсорбента серије АВер и оксианјонских ЗМ (хромата и селенита) као и катјона Pb^{2+} дати су на Слици 29. На овим спектрима (Слика 29) може се уочити, да након адсорпције претходно поменутих полутаната на АВер-у, долази до смањења апсорбанце инфрацрвеног зрачења О–Н групе као и вибрацијама метал – оксидни ањон [12].



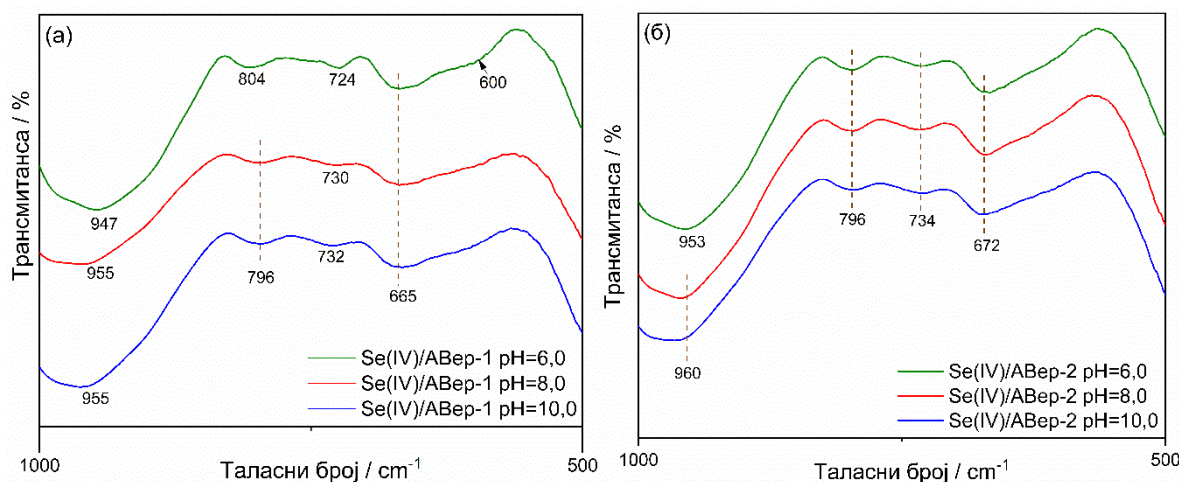
Слика 29: FTIR спектри узорка АВер пре и након адсорпције олова, хромата и селенита

FTIR спектри модификованих АВер узорака (АВер-1 и АВер-2) на различитим рН вредностима, након адсорпције хромата и селенита, приказани су на сликама 30 и 31 како би се показао начин везивања поменутих оксианјона на узорцима модификованим ОЖ. Литература указује да у благо базним срединама хромати формирају монодентатне и бидентатне комплексе унутрашње сфере на АОЖ [201], док на гетиту исти ови комплекси настају у киселој средини [202]. Селенити, са друге стране формирају монодентатне и бидентатне комплексе унутрашње али и оне спољашње сфере у веома широком опсегу рН вредности [203,204]. Траке, у региону између 1000 и 500 cm^{-1} , приписују се вибрацијама истежања Cr–O и Se–O везе [203], интерпретација спектра у овој области коришћена је за утврђивање адсорпционог механизма на оперативнима рН вредностима адсорпције.



Слика 30: FTIR спектри након адсорпције хромата на различитим рН вредностима узорка АВер-1 (а) и узорка АВер-2 (б)

На спектрима узорка АВер-1 добијених након адсорпције хромата (Слика 30а) на рН=4 и рН=6, уочљиве су траке на 962 и 796 cm^{-1} , које потичу од симетричних Cr–O и асиметричних Cr–O–Cr истезања унутар дихроматног јона, респективно. Приметне су и Cr–O–Fe и Cr–OH вибрације истезања на 734 и 776 cm^{-1} , респективно [205]. У киселијим срединама (рН<5,0) површина АОЖ је позитивно наелектрисана што знатно утиче на угао везе Cr–O–Fe као и на угао водоничне везе у односу на адсорбоване јонске врсте [205]. Самим тим очекивано је да се аналогни феномени јављају у структури оксианјона адсорбованих на гетиту [12]. Смањење интензитета траке истезања Cr–O, примећено је на спектру снимљеном на рН=8,5 (Слика 30а), док се траке на 734 и 667 cm^{-1} померају према нижим таласним бројевима (729 и 662 cm^{-1}). Адсорпцијом хромата на АВер-2 (Слика 30б) добијени су спектри који поседују траке које по свом интензитету, облику и положају у мноме личе на апсорпционе траке са Сlike 30б [12].



Слика 31: FTIR спектри након адсорпције селенита на различитим рН вредностима узорка АВер-1 (а) и узорка АВер-2 (б)

FTIR спектар снимљен након адсорпције селенита на узорку АВер-1 на рН=6 (Слика 31а) открива присуство бројних широких трака у региону између 1000 и 500 cm^{-1} , где се траке на 804 и 724 cm^{-1} приписују истезању везе Se–O у селенитном јону. Осим ових, примећују се и траке на 665 и 600 cm^{-1} које припадају Se–OH истезању унутар хидрогенселенитног ањона (Слика 31а) [204,206]. Повећање рН вредности са 8 на 10 проузрокује незнатно померање ових трака. Сличне траке могу се уочити и на Сlici 31б на којој су приказани FTIR спектри АВер-2 узорка након адсорпције селенита [12].

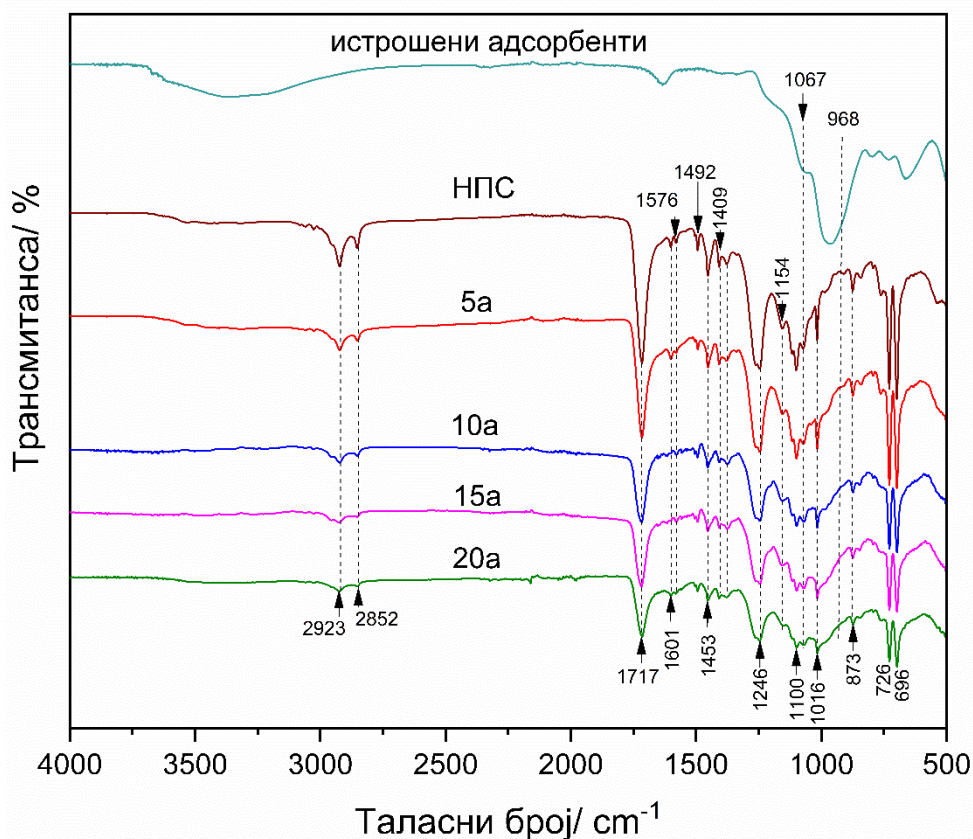
Посматрањем FTIR спектара на сликама 30 и 31 није могуће уочити јасне разлике између спектара истих парова адсорбент/адсорбат након промене рН вредности. Сходно томе, извршена је деконволуција спектара (Прилог, слике П20 и П21) како би се училе специфичне траке које одговарају вибрацијама адсорбованих врста на површини адсорбента. На FTIR спектрима узорка Вер-1 добијеним након деконволуције (Слика П20), могу се видети траке истезања: монодентатних комплекса хромата на 906, 810, и 792 cm^{-1} ; и бидентатних комплекса хромата на 955, 734 и 677 cm^{-1} формираних на површини АВер-1 (Слика П20) [203,207]. Повећањем рН вредности адсорбата приметно је благо померање апсорпционих трака и уз слабљење њиховог интензитета због слабије стабилности моно и бидентатних комплекса, што је у складу са студијом Лина и сарадника [207]. Слични резултати добијени су након деконволуције спектара АВер-2 након адсорпције хромата [12].

Са друге стране након деконволуције спектара са Сlike 31а јасније се виде апсорпционе траке које указују на формирање површинских комплекса који се преклапају са вибрацијама Al–O, Si–O и Mg–O из филосиликатне матрице. У случају адсорпције селенита на рН=6,0 на АВер-1 (Слика П21) вибрације Se–O везе у монодентатним комплексима унутрашње и спољашње сфере огледају се по присуству трака на 892, 850, 806 и 721 cm^{-1} ,

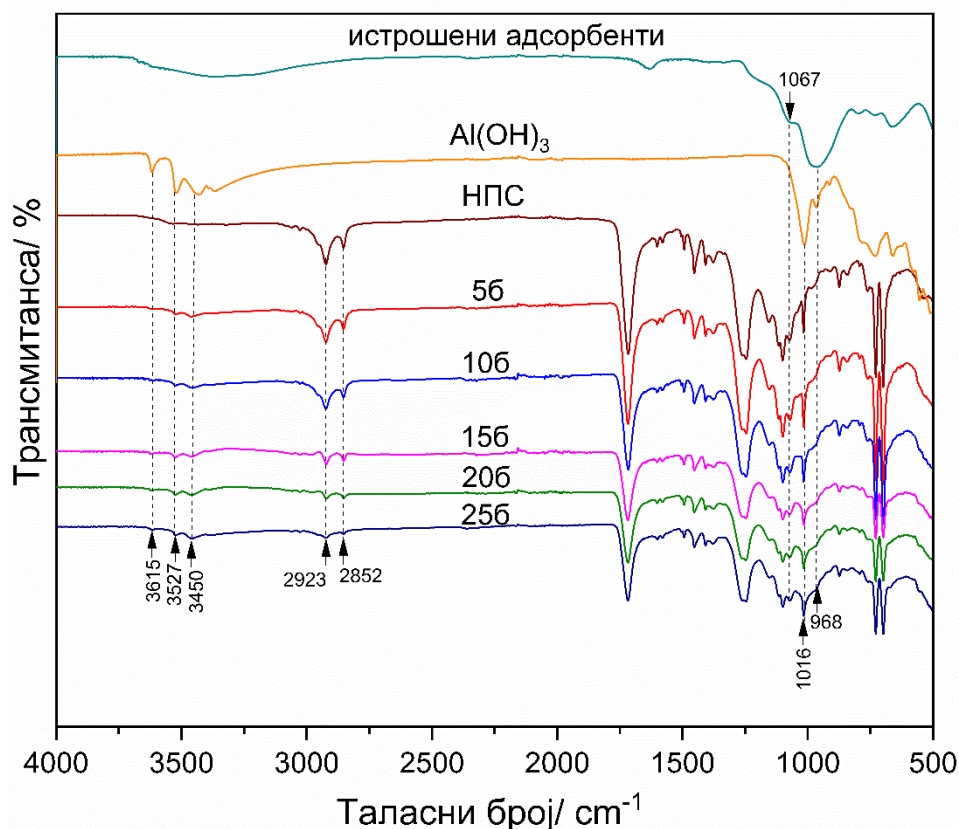
исте ове вибрације у бидентатном комплексу посматрају на 940, 765, 677 и 600 cm^{-1} [203,204,206,208]. На вишим рН вредностима, ове траке се незнатно померају уз значајно смањење интензитета. Сличан изглед трака као и њихов положај при промени рН уочен је и након деконволуције спектра АВер-2 након адсорпције селенита [12].

Представљени резултати FTIR-а у складу су са литературним подацима који потврђују да је адсорпција Pb^{2+} електростатичке природе [169] док је механизам адсорпције хромата и селенита праћен формирањем бидентатних комплекса површински везаних моно и бинуклеарно као и монодентатних комплекса [202,203].

У FTIR спектру композитних узорака, названих 5a-20a (Слика 32) и 5b-25b (Слика 33), могу се уочити карактеристичне траке за НПС. На свим спектрима уочавају се траке које се односе на НПС композите: на 2923 и 2852 cm^{-1} приписују се асиметричним и симетричним истезањима C–H везе, као и на 1492-1453 cm^{-1} које се приписују савијању C–H везе (слике 32 и 33). Трака на 1717 cm^{-1} указује на вибрације истезања карбонилне групе естра, док траке на 1601 и 1576 cm^{-1} приписују се истезањима C = C веза присутних у ароматичним структурама терефталоил јединици и полистиренских функционалности насталих умрежених полимера (слике 32 и 33). Траке које указују на истезање C–O и C–O–C веза јављају се на 1246 cm^{-1} и у региону 1100-1016 cm^{-1} . Такође, у региону од 873 до 696 cm^{-1} примећене су траке које се приписују деформацији C–H везе ван равни присутних ароматичних структура. Траке на 1067 и 968 cm^{-1} указују на истезање Si–O везе која потиче из пуниоца на бази истрошених адсорбената. Интензитет ових трака, након мешања са НПС смолом и умрежавања, постепено се смањује у свим спектрима 5a-20a (Слика 32) и 5b-25b (Слика 33) са појавом нове траке на 1016 cm^{-1} као резултат повећане количине додатог пуниоца у припремљеним композитима. На 5b-25b спектрима приметне су нове траке, које потичу од Al–OH истезања због додатка $\text{Al}(\text{OH})_3$ у смеши пуниоца „б“ серије НПС композита, и то у региону 3615-3450 cm^{-1} .



Слика 32: FTIR спектри НПС композита серије „а“ и њихових пуниоца



Слика 33: FTIR спектри НПС композита серије „б“ и њихових пуниоца

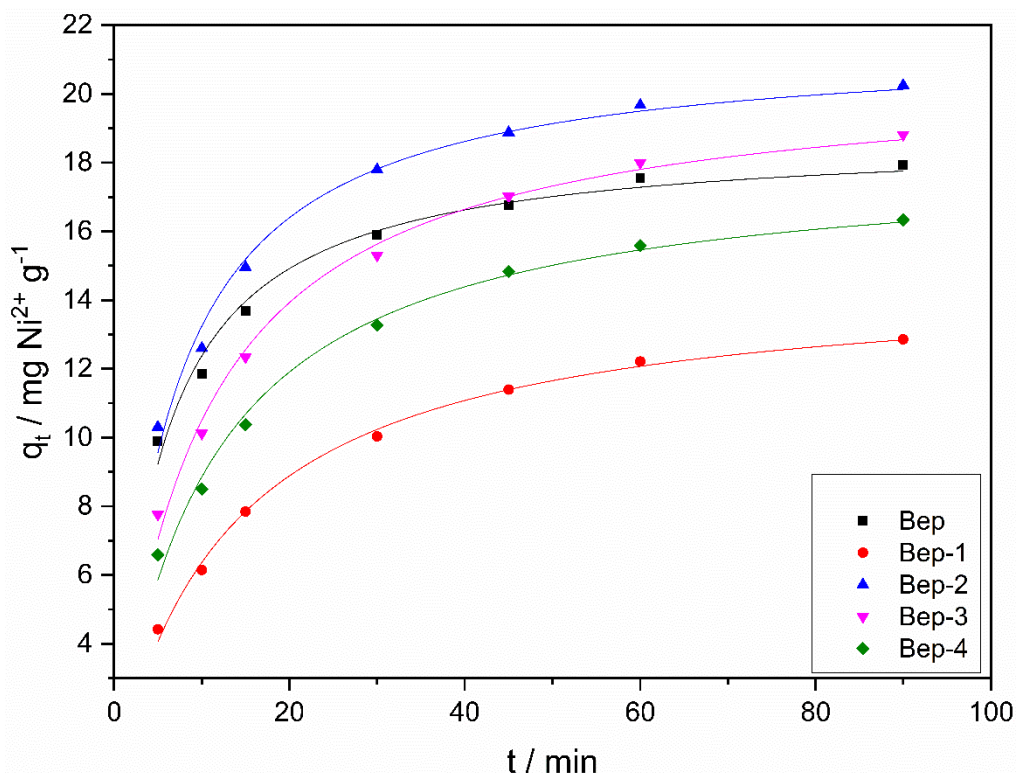
4.7. Резултати експеримената шаржне адсорпције

Резултати адсорпционих експеримената обављених у шаржном систему као што је описано у поглављу 3.6.1 а према шаблону (Табела П1) дати су у прилогу (табеле П3–П7), обрадом ових података добијени су резултати који су приказани и продискутовани у даљим поглављима.

4.7.1. Кинетика процеса шаржне адсорпције – реакциони модели

Брзина уклањања Ni^{2+} процесом адсорпције на узорцима серије Вер одређена је обрадом података из Табеле П3, док је кинетика уклањања олова и кадмијума одређена само за адсорбент Вер-2 (Табела П4). Такође, обрађени су подаци уклањања Pb^{2+} , Cr(VI) и Se(IV) на узорцима АВер, АВер-1 и АВер-2, Табеле П5, П6 и П7 респективно. Обрађени подаци су корелисани кинетичким моделима датих у Табели 2. Модел ПДР – показао је најбоље корелисање са експерименталним подацима кинетике уклањања у односу на остале реакционе кинетичке моделе, што указује да је адсорпциони механизам условљен силама привлачења кроз интеракцију електронских парова адсорбената и адсорбата, и могућу хемијску природу адсорпције. Сличне резултате добили су и други аутори [209,210] који су истраживали адсорпцију Ni^{2+} на минералима лискуна. Сви узорци Вер серије показали су сличан тренд уклањања Ni^{2+} у току времена. Праћење кинетике адсорпције мерењем времена потребног за постизање половине максималног адсорпционих капацитета показало је да узорци Вер и Вер-2 достижу половину максималног адсорпционог капацитета (из модела ПДР) након 5 мин. Осталим узорцима потребно је више времена да остваре половину максималног адсорпционог капацитета (Вер-3 и Вер-4 за 10 min а узорак Вер-1 након 15

min). Обрађени експериментални подаци уклања никла у зависности од времена на температури 298 K заједно са кривама које одговарају ПДР моделу дате су на Слици 34. У Прилогу су дате и зависности уклањања никла од контактеног времена на температури 308 K (Слика П22) и 318 K (Слика П23).

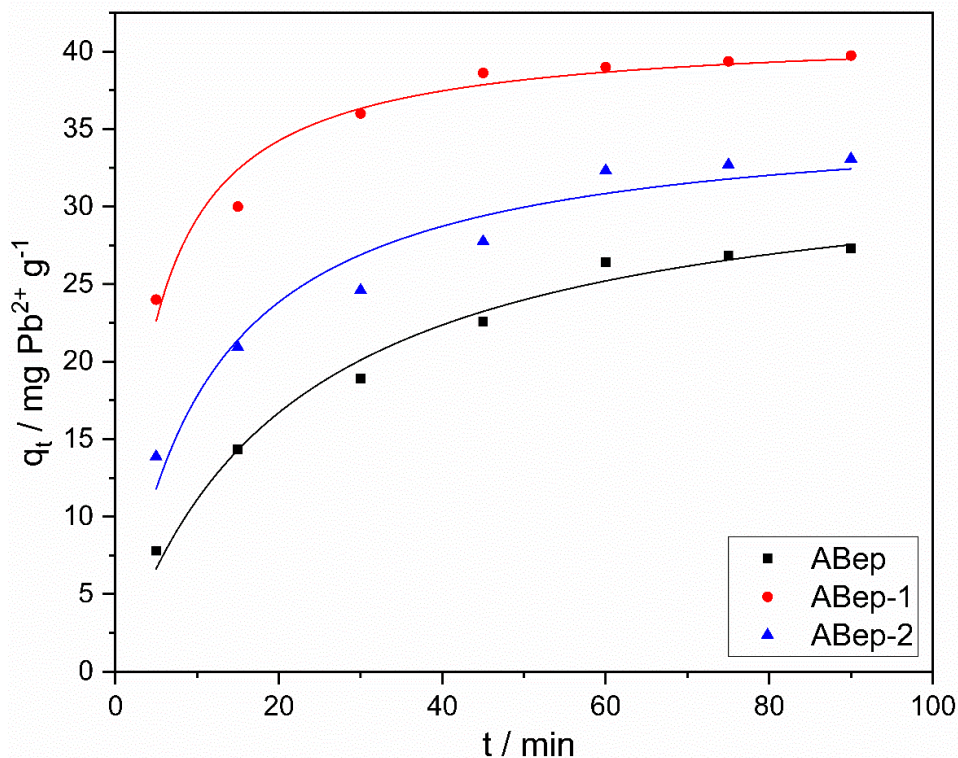


Слика 34: Тренд уклањања никла у зависности од времена на узорцима серије Вер ($C(\text{Ni})_п \approx 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} \leq 7,50$; $T = 298 \text{ K}$, $m/V = 8:60 \text{ g dm}^{-3}$) [169]

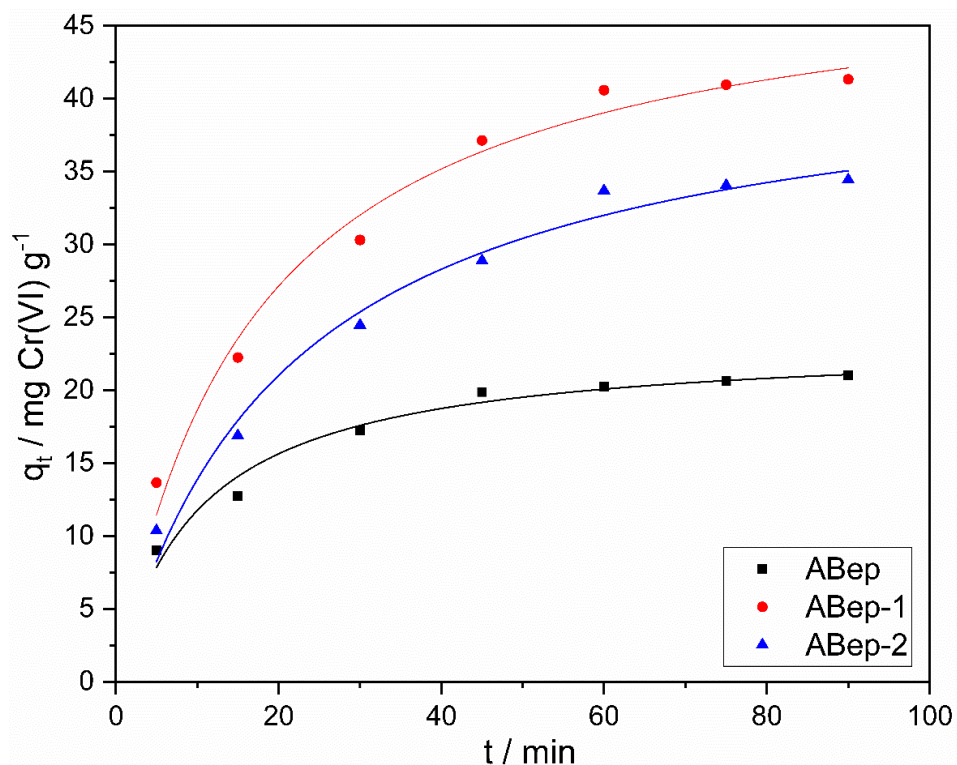
Поређењем константи брзине ПДР (Табела П8) утврђено је да узорак Вер има највећу вредност ове константе на свим испитиваним температурама. Овај резултат је и очекиван јер на површини узорка Вер не постоје друге фазе које би успориле адсорпциони процес. На температури од 298 K, узорак Вер-2 (узорак са најбољим адсорпционим перформансама у односу на остале узорке Вер серије) има вредност константе k_2 од $0,006412 \text{ g} (\text{min mg})^{-1}$, док је за узорак Вер вредност овог параметра је $0,00862 \text{ g} (\text{min mg})^{-1}$. Резултати указују да присуство ферита на површини Вер омета кинетику адсорпционог процеса док истовремено повећава адсорпциони капацитет узорка (Табела П8). Узорак Вер-1, има највећу константу брзине ПДР међу свим модификованим узорцима Вер серије (Вер-2, 3 и 4) али истовремено најнижу вредност адсорпционог капацитета. Овакав резултат могуће је објаснити великим приносом честица магнетита на површини Вер које су блокирале активна места и смањиле адсорпциони капацитет. Са друге стране оне својим присуством убрзавају кинетику адсорпције што је у сагласности са литературним подацима [46]. Нешто бољу кинетику уклањања никла у односу на Вер-1 показао је узорак Вер-4, који садржи две фазе, оксид хрома(III) и железа(III). Принос честица оксида на узорку Вер-4 је мали (Слика 19) међутим присуство две фазе на површини Вер-4 неповољно утиче на кинетику адсорпције [169].

Узорци АВер-1 и АВер-2 су супериорни у односу на основни узорак (АВер) и у погледу адсорпционог капацитета и у поглед убрзине адсорпције. Време потребно за достизање половине максималног капацитета износило је око 15 min за хромате, док је за олово било мање од 5 min. Адсорпција селенита је најизраженија на узорку АВер-2 где је време за достизање половине максималног капацитета мање од 30 min. Параметри ПДР кинетике адсорпције олова, хромата и селенита на адсорбентима АВер серије уз ANOVA

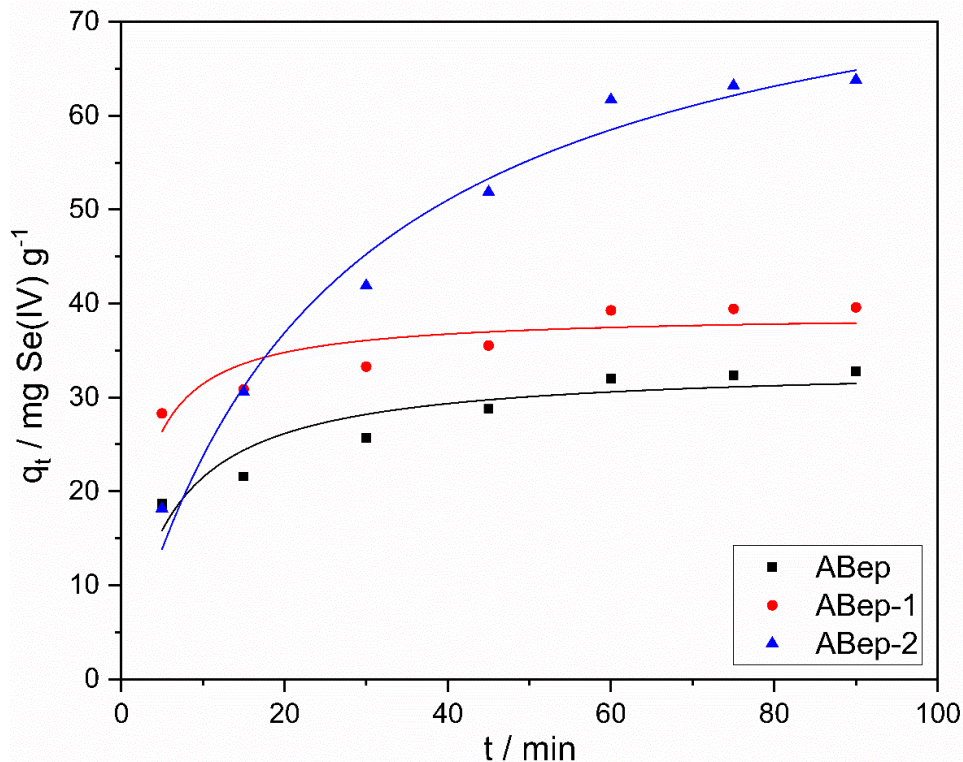
(енгл. Analysis of Variance) приказани су у табелама П9, П10 и П11, респективно. Резултати уклањања олова, хромата и селенита у функцији од времена на температури 298 К уз криве које одговарају ПДР моделу дате су на сликама 35, 36 и 37, респективно.



Слика 35: Тренд уклањања олова у зависности од времена на узорцима АВер серије ($C(\text{Pb})_{\text{п}} \approx 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 5,00$; $T = 298 \text{ K}$, $m/V = 8:60 \text{ g dm}^{-3}$)



Слика 36: Тренд уклањања хромата у зависности од времена на узорцима АВер серије ($C(\text{Cr})_{\text{п}} \approx 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 6,64$; $T = 298 \text{ K}$, $m/V = 8:60 \text{ g dm}^{-3}$)



Слика 37: Тренд уклањања селенита у зависности од времена на узорцима АВер серије ($C(\text{Se})_{\text{п}} \approx 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,74$; $T = 298 \text{ K}$, $m/V = 8:60 \text{ g dm}^{-3}$)

Из Табеле П9 се може видети да се максимални адсорпциони капацитет олова незнатно мења са повећањем температуре код сва три адсорбента, што указују да адсорпција олова није дифузионо контролисан процес. Из исте табеле (Табела П9) може се видети да узорак АВер-1 поседује највећи адсорпциони капацитет (q_e) као и константу k_2 (Слика 35). Ови резултати указују на то да фаза гетита не само да пружа додатну површину за адсорпцију олова већ и афирмише процес јонске измене. Ови параметри су нешто нижи за узорак АВер-2.

Хромати и селенити су присутни као анјонске врсте, стога се не могу адсорбовати механизмом катјонске измене. Међутим, они се могу хемисорбовати или физисорбовати на површини адсорбената. Из табела П10 и П11 се може видети да адсорбент АВер нема исти афинитет према хроматима и селенитима, пошто су трендови $q_e(T)$ међусобно супротни. Прегледом литературних података уочени су аналогни трендови и објашњења овог феномена. Проучавање активних места лискуна и глина користећи спектроскопске методе откривени су феномени којим се објашњава редукција хромата на површини ових минерала [211,212]. Захваљујући редукцији хрома(VI) у Cr^{3+} јоне, пораст температуре – повећава брзину редукције хромата те настали Cr^{3+} убрзо реакцијом јонске измене улази у интеркалациони слој лискуна и глина. Студија коју је извео Седерлунд и сарадници [213] потврдила је да минерали лискуна и глина имају различите афинитете према селенитним врстама. Наиме, мусковит поседује нижи афинитет од биотита и вермикулита. С обзиром да мусковит настаје као производ мезотермалне алтерације биотита и вермикулита овај процес се наставља и у киселој средини присутној током адсорпције селенита, може се очекивати да ће се уклањање селена(IV) смањивати са растом температуре. Из табела П9–П11, може се видети да ПДР константе расту са повећањем температуре за све парове адсорбент – адсорбат.

Адсорпциони афинитет према хроматима на композитним адсорбентима (АВер-1 и АВер-2) је већи него на узорку АВер (Слика 36). У Табели П10, може се уочити да константа ПДР за адсорпцију хромата има нижу вредност на композитним адсорбентима него на основном материјалу. Узорци АВер-1 и АВер-2 на свој површини поседују гетит и АОЖ, респективно. Ова два ОЖ обезбеђују додатну површину за адсорпцију хромата, који међутим истовремено ометају кинетику адсорпције. Објашњење овог феномена лежи у дифузију хроматних и дихроматних анјона кроз порозну структуру ових оксихидроксида. Проласком дихроматних анјона кроз поре гетита и АОЖ често се дешава везивање анјона за зид поре путем водоничних веза, онемогућавајући транспорт других Cr (VI) врста кроз унутрашњост честице адсорбента. Ради поређења, $k_2 / (g \text{ (min mg)}^{-1})$ на температури 298 K за узорке АВер-1 и АВер-2 износи $9,662E-4$ и $9,071E-4$, респективно, док за узорак АВер износи $0,003256$.

Када је у питању кинетика уклањања селенита на узорцима АВер серије (Табела П11) може се видети да узорак АВер-2 има већи q_e параметар од узорка АВер-1. Међутим, константа ПДР, k_2 за узорак АВер-2 је много нижа него у случају АВер-1. Ради илустрације, $k_2 / g \text{ (min mg)}^{-1}$ износи $3,241E-4$ за АВер-2, док за узорак АВер-1 износи $0,00248$ (на температури од 298 K). Објашњење за овакву разлику између адсорпције селенита лежи у површинској морфологији гетита и АОЖ. Аморфни железни оксихидроксици поседују поре неправилног облика, стога постоје бројна различита адсорпциона места где би се селенити могли везати преко комплекса унутрашње сфере [213]. Присуство гетита знатно повећава специфичну површину АВер-1 узорка (Табела 8), међутим, адсорпциона места су слична и могућност везивања путем комплекса унутрашње сфере је смањена. Отуда је константа ПДР за адсорпцију Se(IV) кроз уједначене поре гетита већа него кроз хетерогене поре АОЖ.

4.7.2. Кинетика процеса шаржне адсорпције – примена дифузионих модела

За разлику од реакционих модела кинетике адсорпције који процес адсорпције посматрају као хемијски процес, дифузионих модели кинетику процеса адсорпције описују као феномене преноса масе. У литератури се могу срести различити типови дифузионих модела [169]. Унутарчестични (В – М) модел је коришћен за описивање процеса преноса масе полутанта ка површини адсорбента. Резултати корелисања експерименталних података овим моделом указују да се транспорт полутанта до површине испитиваних адсорбентата одвија у два узастопна корака:

- (I) први се односи на пренос адсорбата кроз дифузиони слој (слој око честице адсорбента);
- (II) други (спорији корак) представља процес дифузије адсорбата кроз унутрашње поре честица адсорбента.

Резултати добијени корелисањем експерименталних података сорпције појединих полутаната узорцима серије Вер и АВер одговарајућим В-М моделом дати су у Табели 11. Експерименти адсорпције урађени су на 298 K и односу $m/V = 8:60 \text{ g dm}^{-3}$, док су остали оперативни параметри варирали у зависности од експерименталних услова (3.6.1).

Табела 11: Параметри В-М модела за тестиране парове адсорбент/адсорбат на температури од [12,169]

Адсорбент (полутант)	$K_{id1} / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	$C_1 / \text{mg g}^{-1}$	$K_{id2} / \text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$
Вер (Ni^{2+})	1,72	6,03	0,202
Вер-1 (Ni^{2+})	1,69	0,81	0,095
Вер-2 (Ni^{2+})	2,01	6,10	0,135

Вер-3 (Ni ²⁺)	2,31	2,70	0,270
Вер-4 (Ni ²⁺)	1,80	7,79	0,531
Вер-2 (Pb ²⁺)	3,40	-3,56	0,842
АВер (Pb ²⁺)	3,27	0,963	0,516
АВер-1 (Pb ²⁺)	3,70	15,7	0,404
АВер-2 (Pb ²⁺)	3,03	7,91	0,430
АВер (Cr(VI))	2,48	3,40	0,430
АВер-1 (Cr(VI))	5,22	1,95	0,431
АВер-2 (Cr(VI))	4,21	0,874	0,433
АВер (Se(IV))	1,60	24,6	0,172
АВер-1 (Se(IV))	2,27	13,3	0,432
АВер-2 (Se(IV))	7,48	1,43	1,212

Вредности параметара дифузије (K_{id1} и K_{id2}) указују на хидродинамичке особине честица адсорбената. Тако параметар K_{id1} указује на дебљину дифузионог слоја око честице односно показује на морфологију адсорбента и површински хемијски састав. Параметар K_{id2} указује на димензију пора, њихову бројност и приступачност. Код узорака серије Вер може се уочити веза између дебљине интеркалационог слоја (Табела 9) и вредности параметра K_{id2} . Тако, узорак Вер-1 има најтањи интеркалациони слој (10,35 Å) и самим тим вредност параметра $K_{id2} / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ је најнижа и износи 0,095. Осим дебљине интеркалационог слоја на параметре дифузије утичу и специфична површина адсорбента, ККИ као и афинитет адсорбента према специфичном полутанту. Из Табеле 11 јасно се види да узорак Вер-2 има већи афинитет према јонима олова него према јонима никла, што су и потврдили резултати компететивне адсорпције. Дифузија никла кроз унутрашње поре узорка Вер-4 је најбржа у односу на све узорке Вер серије, највероватније услед веома ниског приноса честица нано величине на површини овог узорка (Слика 19). Може се закључити да уз мали принос наночестица расте вредност параметра дифузије кроз унутрашње поре, међутим то може штетно утицати на адсорпциони капацитет [169].

Параметри дифузије Pb²⁺ (K_{id1} и K_{id2}) на узорцима серије АВер су међусобно веома слични што указује да се адсорпција олова на овим узорцима врши истим механизмом при веома сличним хидродинамичким параметрима. Међутим, дифузија олова кроз унутрашње поре модификованих узорака (АВер-1 и АВер-2) нешто је спорија у односу на узорак АВер (Табела 11). Овај феномен се може објаснити чињеницом да депоновани оксихидроксици, иако повећавају број адсорпционих места, такође ометају катјонску размену задржавајући природно везане катјоне унутар међуслојева лискуна и глина присутних у узорцима (Табела 8) [12].

Адсорпција анјона (хромата и селенита) на узорцима АВер серије одвија се већом брзином у односу на полазни материјал (АВер) што зависи од морфологије адсорбената и површинског хемијског састава. Параметри K_{id2} за адсорпцију хромата су веома слични што значи да адсорпциона места хромата унутар пора АВер адсорбената поседују сличан хемијски потенцијал тако да је брзина дифузије кроз поре слична. Разлика између проучаваних адсорбената лежи у различитом дифузионом слоју око честица. Очекивано, анјонске врсте се одбијају од негативно наелектрисане површине лискуна и глина, али захваљујући присуству ОЖ површине АВер-1 и АВер-2 прекривене су хидроксилним групама гетита и АОЖ, респективно. Њихово присуство омогућава везивање анјонских врста те је транспорт анјона кроз дифузиони слој око честица убрзан.

Корелисањем података кинетике адсорпције селенита на узорку АВер-2 моделом В-М указују на веома високе вредности параметара дифузије у односу на друга два узорка (Табела 11). Ови резултати указују на велики афинитет селенитних јонских врста према адсорпционим местима присутним на површини аморфних минерала присутним на АВер-2 [213]. Нешто нижи афинитет према селенитима и ниже параметре дифузије уочени су код

узорка АВер-1 који поседује хидроксилне групе услед присуства гетита на својој површини. Висока кристалиничност депонованог ОЖ на површини АВер-1 умањује његова адсорпциона својства [12]. У Табели 11 могу се лако уочити високе вредности одсечка C_1 у код узорка АВер и АВер-1, што говори о великом иницијалном трансферу селенитних врста према површини ових адсорбента и њиховом везивању на њиховој спољашњој површини. Овај тренд се нагло окончава те нема израженог даљег тренда раста адсорпционог капацитета током времена, што је потврђено и резултатима представљеним на Слици 37. Узорак АВер показао је низак афинитете према Se(IV) врстама захваљујући негативно наелектрисаној површини минерала лискуна и глина. Ова чињеница као последицу има ниже вредности параметара дифузије (K_{id1} и K_{id2}) у односу на модификоване узорке (АВер-1 и АВер-2).

4.7.3. Енергија активације процеса адсорпције и термодинамика активације

Коришћењем једначина (1, 2 и 3) из вредности параметара константе ПДР одређене на температурама 298, 308 и 318 К могуће је одредити активационе параметре за процес адсорпције полутаната на тестираним адсорбентима. Табела 12 садржи вредности активационе енергије процеса адсорпције Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr(VI) и Se(IV) заједно са енталпијом, ентропијом и Гибсовом енергијом активације на припремљеним адсорбентима.

Табела 12: Енергија активације, енталпија, ентропија и Гибсова активациона енергија за процес адсорпције полутаната на испитиваним узорцима

Узорак	Полутант	Енергија активације/ kJ mol ⁻¹	Енталпија активације/ kJ mol ⁻¹	Ентропија активације/ J (mol K) ⁻¹	Гибсова енергија активације/ kJ mol ⁻¹
Вер		9,304	6,74	-262,31	84,95
Вер-1		12,762	10,20	-253,33	85,73
Вер-2	Ni	4,250	1,69	-281,23	85,53
Вер-3		6,272	3,71	-276,43	86,13
Вер-4		13,364	10,81	-253,81	86,48
Вер-2	Pb	28,021	25,46	-221,23	91,42
Вер-2	Cd	21,957	19,40	-238,25	90,43
АВер		30,61	28,04	-206,95	89,75
АВер-1	Pb	5,318	2,76	-281,79	86,77
АВер-2		16,18	13,62	-252,29	88,83
АВер		0,843	-1,72	-298,28	87,21
АВер-1	Cr(VI)	12,94	10,38	-267,78	90,22
АВер-2		18,28	15,73	-250,35	90,37
АВер		47,73	45,18	-149,92	89,87
АВер-1	Se(IV)	29,81	27,25	-203,41	87,90
АВер-2		19,07	16,51	-256,31	92,93

Резултати приказани у Табели 12 указују да узорци Вер-2 и Вер-3 имају најнижу енергију активације међу свим узорцима серије Вер. Присуство магнетита на површини (уз отежани пренос масе полутанта до површине адсорбента Вер-1) доприноси повећању енергије активације [46]. Потпуна аналогија постоји и код модификације Вер мешовитим Cr₂O₃/Fe₂O₃ (Вер-4). Отежан пренос масе до површине адсорбента манифестује се повећањем

енергије активације. Манган и кобалт ферит настали у хидротермалној реакцији (присутни у узорцима Вер-2 и Вер-3, респективно) изазивају деформацију површине/структуре, мењају ККИ, што доводи до повећања адсорпционог капацитета и снижавање енергије активације. У Табели 12 се такође може видети да Pb^{2+} јони, а у мањој мери и Cd^{2+} јони немају активациони потенцијал као јони Ni^{2+} . Овај феномен долази услед онемогућености катјона са високо дифузивним електронским орбиталама (какве су бр орбитале код Pb^{2+} , односно 4d орбитале Cd^{2+}) да изврше активацију адсорбента односно да олакшају адсорпциони активациони процес. Јони никла са друге стране поседују мање-дифузивне 3d орбитале па је активација енергетски ефикаснија [169].

На основу резултата приказаних у Табели 12 се може видети да се адсорпција олова (која се углавном врши механизмом јонске измене) промовише у присуству ОЖ. Наиме, енергија активације адсорпције и енталпије активације се смањују, уз додатно мањење ентропије активације. Ове промене вредности потичу од промене механизма јонске размене због присуства гетита и АОЖ на површини АВер-1 и АВер-2. Ниже вредности E_a подразумевају да ОЖ подржавају јонску измену и својим присуством стабилизују стварање активационих комплекса. Међутим, ту енергију је потребно прерасподелити на појединачне активационе фазе, то јест на формирање метастабилних активираних комплекса. До сличних резултата дошао је и Даренсбург [214].

Енергија активације процеса адсорпције хромата, као и остали термодинамички активациони параметри су приказани у Табели 12. Судаћи по резултатима, полазни материјал АВер серије, адсорбује хромате на другачији начин него АВер-1 и АВер-2. Највероватније, благо негативна енталпија активације је резултат формирања вишеструких веза током процеса активације које су још увек присутне када се процес адсорпције заврши. Друго објашњење је пронађено у литератури и оно потиче од истраживања феномена редукције хромата на површини лискуна [211,212]. Међутим, највећи део енергије се троши на прерасподелу бројних интермедијарних стања, на шта указује вредност ΔS^\ddagger . Модификовани узорци имају сличне вредности за E_a и ΔH^\ddagger али пошто се на површини АВер-1 промовише адсорпција хромата, ове две вредности су нешто ниже.

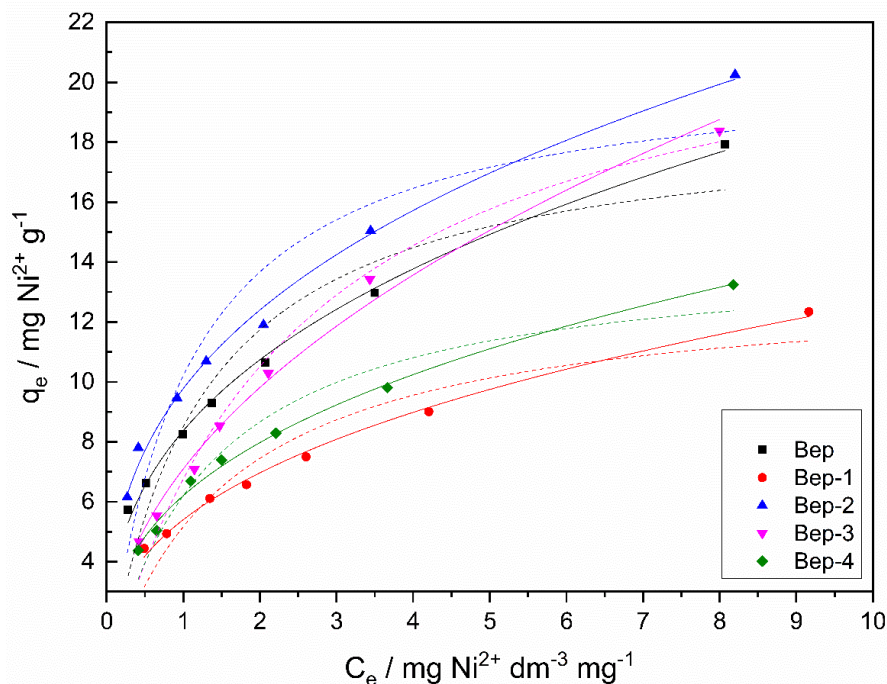
Очекивано је да енергија активације и енталпије активације имају високе вредности у случају адсорпције Se(IV), будући да се селенитне јонске врсте адсорбују на специфичним адсорпционим местима. Захваљујући афинитету према таквим адсорпционим местима, селенитни анјони пролазе кроз неколико конформационих стања који на крају доводе до адсорпције на најповољнијим местима адсорпције. Као што је претходно поменуто, таква јединствена места адсорпције су присутна на површини АВер-2 где аморфна структура АОЖ, укључујући аморфни хематит, подеснији избор за адсорпцију Se(IV) [213]. Отуда је на узорку АВер-2 одређена најнижа вредност енергије активације адсорпције Se(IV).

4.7.4. Равнотежна адсорпција

За адсорпциони процес кажемо да је достигао стање равнотеже када без обзира на концентрацију адсорбента односно његов хемијски потенцијал не долази до даљег повећања количине адсорбата на површини адсорбента. Како феномен адсорпције у највећој мери зависи од концентрације адсорбата и температуре, праћење процеса адсорпције најлакше је посматрати мерењем равнотежног адсорпционог капацитета у функцији концентрације адсорбата на одређеној температури (адсорпциона изотерма). У Табели 3 побројане су неке од најчешће коришћених адсорпционих изотерми. Корелисањем експерименталних података добијених мерењем концентрације адсорбата након 90 min адсорпције (Табела П1) при

одређеним експерименталним условима, одређени су параметри Ленгмирове, Фројндлихове и Д-Р адсорпционе изотерме.

Добијени подаци равнотеже адсорпције никла (Табела П3) на узорцима серије Вер дали су одлично поклапање са Фројндлиховом изотермом ($R^2 > 0,986$, $\chi^2 < 0,849$), док је корелација са Ленгмировим моделом резултирала слабијим корелационим параметрима. У Табели П11 дати су параметри Ленгмирове и Фројндлихове изотерме на температурама (298, 308 и 318 К) уз одабране ANOVA статистичке параметре. На Слици 38 представљени су подаци равнотежне адсорпције никла на узорцима серије Вер на температури од 298 К корелисани нелинеарним адсорпционим изотермама (Ленгмир и Фројндлих).



Слика 38: Ленгмирова (пуне линије) и Фројндлихова (испрекидане линије) адсорпционе изотерме [169]

У Прилогу (слике П24 и П25) графички су приказани Ленгмирове и Фројндлихове адсорпционе изотерме на температурама 308 и 318 К, респективно. Резултати корелације података равнотежне адсорпције применом Д-Р модела су ниски ($0,764 < R^2 < 0,923$), међутим овај модел даје параметар адсорпционе енергије који је употребљен за дефинисање адсорпционог механизма [169].

Резултати приказани у Табели П12 указују на пораст адсорпционог капацитета са повећањем температуре, што указује на ендотермну природу адсорпционог процеса. Такође, могуће је успоставити везу ових података са резултатима ККИ (Табела 8): узорци са већим вредностима ККИ поседују и већи q_m , изузев узорка Вер-1. Узорак Вер-1 разликује се од осталих модификација јер има најмању дебљину интеркалационог слоја (Табела 9) а при том највећи принос депонованих оксида метала на површини. Услед тога пренос масе адсорбата кроз унутрашњост пора адсорбента је отежан на шта указују и подаци кинетике адсорпционог процеса. Као резултат овог феномена адсорбат не долази до свих активних места на адсорбенту и адсорпциони капацитет је нижи, $q_m(\text{Вер})=18,89 \text{ mg g}^{-1}$ док је $q_m(\text{Вер-1})=13,33$

mg g^{-1} . Такође, приметно је да се за већину узорака постепено повећава вредност $1/n$ са порастом температуре, осим у случају Вер-2 и Вер-3. При порасту температуре долази до накнадне хомогенизације узорка Вер-3 и то вероватно хомогенизације депонованог кобалт

ферита коме су магнетни домени у међусобној анихилацији (Табела 10). Вредности $1/n$ из табеле П12 указују да је површина адсорбената хетерогена, на шта указују и микроскопске анализе као и литература [215].

Равнотежни адсорпциони капацитети (Прилог, табеле П13, П14 и П15) АВер серије према олову, хроматима и селенитима, респективно, слажу се са резултатима кинетике адсорпционих процеса, поглавље 4.7.1. Параметар $1/n$ из Фројндлихове адсорпционе изотерме указује на униформност површине, као што је претходно поменуто. Више вредности параметра $1/n$ указују на то да је површина хетерогенија. У случају адсорпције Se(IV) повећање температуре доводи до смањења параметра $1/n$ (Прилог, Табела П16) на свим адсорбентима серије АВер, док у свим осталим случајевима овај параметар расте. Као што је раније објашњено у дискусији о кинетици адсорпције, кисели раствор селенита ($pH=2,74$) омогућава алтерацију биотита/вермикулита у мусковит. Стога, повећање температуре доводи до даље алтерације минерала лискуна у флогопит што резултује све униформнијом површином.

Поређење литературних података везаних за адсорпционе перформансе филосиликатних минерала (као и њихових модификација) са резултатима адсорпције тестираних материјала дати су у Табели 13.

Табела 13: Поређење адсорпционих капацитета испитиваних узорка са литературним подацима

Материјал	Адсорпциони капацитет (Ленгмир) /mg g ⁻¹					Референца
	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cr(VI)	Se(IV)	
Каолинит кис, активиран	/	/	/	13,9	/	[216]
Fe – бентонит	/	/	/	/	112,5	[217]
γ-Al ₂ O ₃ /смектит	/	/	/	/	12,0	[218]
Бутиламин вермикулит	/	/	160,6	/	/	[219]
Активирани мусковит	/	/	22,95	/	/	[220]
Анилин–глина	/	/	/	5,46	/	[221]
Монтморилонит	21,10	30,7	21,1	/	/	[222]
Каолинит	7,10	6,80	11,5	/	/	[223]
Клиноптилолит	15,55	4,88	26,81	/	/	[224]
Композит хитозан – глина	32,36	72,31	/	/	/	[225]
Na – бентонит	13,96	/	/	/	/	[226]
Палигорскит са глином	33,40	/	62,11	58,48	/	[226]
Вер	18,89					Резултати тезе
Вер-1	13,33					
Вер-2	20,68	30,62	34,40			
Вер-3	23,63					
Вер-4	14,36					
АВер			30,21	23,10	38,92	
АВер-1			48,64	54,14	58,57	
АВер-2			40,36	41,55	120,5	

Узорци серије Вер показали су сличне или боље адсорпционе перформансе у односу на приказане литературне податке. Међутим, треба имати у виду да ови узорци немају

изражену специфичну површину и да нису активирани, самим тим резултати који су дали су сасвим очекивани. Може се видети да добијени композити поседују нижи адсорпциони капацитет према олову једино у односу на узорак вермикулита модификован бутиламином [219]. У случају адсорпције селенита, добијени адсорбент АВер-2 остварио је већи адсорпциони капацитет од осталих филосиликатних материјала. Узорак АВер-1 је такође показао одличне адсорпционе перформансе према хроматима те има нешто мањи адсорпциони капацитет од мешавине палигорскита и глине која је међутим тестирана на знатно већој концентрацији хромата (Potgieter et al, 2006). Присуство ОЖ на површини АВер-1 и АВер-2 узорака, омогућило је адсорпцију анионских врста, што је потврђено високим вредностима адсорпционих капацитета према хроматима (АВер-1) и према селенитима (АВер-2)[12,169].

4.7.5. Термодинамика адсорпционог процеса

Термодинамички параметри (промена Гибсове енергија (ΔG^θ), промена енталпије (ΔH^θ) и промена ентропије (ΔS^θ)) утврђени су коришћењем Вант Хофових термодинамичких једначина (1, 2) у температурном опсегу 298-318 К док је за рачунање бездимензионе Ленгмирове константе коришћена једначина коју је предложио Миловић (једначина 3). Корелисање података са Вант-Хофовом једначином потврђена је високом вредношћу коефицијент детерминације (параметар R^2).

Table 14: Термодинамички параметри адсорпције тешких метала на Вер серији узорака [169]

Узорак (полутант)	$\Delta G^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Вер (Ni^{2+})	-36,41	1,48	127,02
Вер-1 (Ni^{2+})	-35,74	4,65	135,37
Вер-2 (Ni^{2+})	-36,67	11,06	159,91
Вер-3 (Ni^{2+})	-35,10	21,08	188,31
Вер-4 (Ni^{2+})	-37,90	4,56	142,34
Вер-2 (Pb^{2+})	-35,10	2,67	126,62
Вер-2 (Cd^{2+})	-33,53	19,07	176,26

На основу приказаних резултата види се да су вредности промене Гибсове енергије сличне (најмања апсолутна вредност је за адсорпцију Cd^{2+} на узорку Вер-2 а највећа апсолутна вредност је одређена за адсорпцију Ni^{2+} на узорку Вер-4) што указује да адсорпциони процеси су сличне спонтаности. Међутим, стандардна промена енталпије и ентропије се значајно разликују. Адсорпција на узорак Вер је процес адсорпције са најнижом вредношћу стандардне промене енталпије и ентропије. Адсорпција јонских врста се састоји из два узастопна процеса: десолватације (ендотерман процес) и везивања (егзотерман процес). У случају везивања Ni^{2+} на површини Вер, процес десолватације дао је нешто већи допринос у односу на везивање јона никла (као комплекс унутрашње сфере или јонски везан на негативној површини Т-О-Т слојева), тако да је укупан процес ендотерман. У случају других адсорбента, допринос процеса десолватације је већи. Узорци Вер-1 и Вер-4 показали су сличне вредности ΔH^θ и ΔS^θ , што указује на то да активна места имају сличан

адсорпциони афинитет као и да је механизам адсорпције сличан. Вредности ΔH^\ominus и ΔS^\ominus за узорке на којима су депоновани манган ферит (Вер-2) и кобалт ферит (Вер-3) су блиске вероватно због сличних физичкохемијских својстава ова два композита. Композит Вер-2 у свом интеркалационом слоју поседује велику количину јона Na^+ ; присуство катјона полутант приморало је јоне Na^+ да напусте интеркалациони слој и да солватирају, ублажавајући тако ендотермну природу јонске измене. Разлике међу ΔH^\ominus и ΔS^\ominus за уклањање Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} јона на површини Вер-2 потичу од разлика између стандардне енталпије и стандардне ентропије формирања овиј јонских врсте [5,169].

Вредности термодинамичких параметара адсорпције олова, хромата и селенита узорцима АВер серије приказане су у Табели 15.

Табела 15: Термодинамички параметри адсорпције тешких метала и селенита на АВер серији узорка [12]

Адсорбент	Полутант	$\Delta G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
АВер		-41,28	0,66	140,67
АВер-1	Pb^{2+}	-40,34	3,62	147,42
АВер-2		-39,71	1,06	136,73
АВер		-36,26	2,05	128,47
АВер-1	Cr(VI)	-36,46	4,71	138,08
АВер-2		-36,92	1,41	128,52
АВер		-35,10	-0,63	115,61
АВер-1	Se(IV)	-36,37	2,48	130,27
АВер-2		-34,84	12,31	158,10

Резултати приказани у Табели 15 указују на већу спонтаност адсорпције олова од адсорпције хрома(VI) и Se(IV) врста, највероватније услед великог пораста ентропије током процеса јонске измене [12]. У случају адсорпције анјона, ΔS^\ominus је нешто мања у свим случајевима осим адсорпције селенита узорком АВер-2. Повећање ентропије долази од десолватације и адсорбента и селенитних јонских врста. Међутим, у случају Se(IV) адсорпције на површини АВер, десолватација је мање изражена, те молекули воде који солватишу Se(IV) служе као мостови за њихово везивање на површину лискуна и глина присутних у узорку АВер. Овај феномен такође објашњава благо егзотерман процес адсорпције праћен најнижим повећањем ентропије. Утврђено је и да највеће повећање ентропије процеса адсорпције хромата управо на узорку АВер-1 где присуство дихроматних јона омета пренос масе у унутрашње поре адсорбента, услед промене структуре адсорбента, што доводи до повећања ентропије и нешто израженијег ендотермног процеса. АОЖ формирају неправилне поре на површини АВер-2, што доводи до повећања ентропије адсорпције олова и хромата и ниже је него у случају АВер-1 узорка. Такође, мање енергије се троши за процес десолватације тако да је и промена енталпије мања. Најуређенија површина АВер остаје у великој мери уређена и након адсорпције, али одсуство ОЖ снижава вредности промене енталпије при адсорпцији полутаната [12].

Изостерична топлота адсорпције је параметар који може користити у осмишљавању и вођењу процеса адсорпције. Наиме, овај параметар квантификује утицај температуре на интензитет адсорпције али и десорпције. Изостерична топлота утврђена је коришћењем података равнотежних концентрација полутаната добијених на различитим температурама при константним вредностима дозе адсорбента (односно m/V). У Прилогу су дате равнотежне концентрације полутаната у експериментима адсорпције узорцима серије Вер (Табела П17) као и серије АВер (Табела П18). Вредности изостеричне топлоте при различитим дозама адсорбената дате су у Табели 16.

Табела 16: Изостерична топлота при различитим дозама адсорбента за тестиране адсорбенте [12,169]

Адсорбент (полутант)	Изостерична топлота адсорпције/ kJ mol^{-1}		
	$m/V=8:6 \text{ g/dm}^{-3}$	$m/V=8:15 \text{ g/dm}^{-3}$	$m/V=8:60 \text{ g/dm}^{-3}$
Вер (Ni^{2+})	7,942	6,510	3,325
Вер-1 (Ni^{2+})	10,975	11,041	4,136
Вер-2 (Ni^{2+})	40,845	16,383	7,376
Вер-3 (Ni^{2+})	20,280	15,304	5,034
Вер-4 (Ni^{2+})	14,389	8,791	5,558
Вер-2 (Pb^{2+})	13,374	11,320	5,179
Вер-2 (Cd^{2+})	17,272	13,581	6,500
АВер (Pb^{2+})	8,436	4,152	2,782
АВер-1 (Pb^{2+})	5,425	4,303	2,719
АВер-2 (Pb^{2+})	4,856	3,905	3,356
АВер (Cr(VI))	7,906	4,958	2,464
АВер-1 (Cr(VI))	7,811	6,702	4,389
АВер-2 (Cr(VI))	6,414	5,836	4,152
АВер (Se(IV))	-15,507	-10,825	-7,683
АВер-1 (Se(IV))	4,984	2,674	1,591
АВер-2 (Se(IV))	9,150	6,282	3,531

Висока изостерична топлота у комбинацији са високим односом m/V указује на то да би десорпција била фаворизован процес на ниској температури, док ниска изостерична топлота при ниском односу m/V указују да температура не утиче у великој мери на интензитет адсорпције што иде у прилогу вођењу процеса на нижој температури. Поређењем вредности изостеричне топлоте за адсорпцију никла на Вер серији при најмањој дози адсорбента приметан је тренд опадања дат у низу: Вер-2>Вер-4>Вер-3>Вер-1>Вер. Судећи по вредностима $\Delta_{iso}H$, модификација Вер-2 је најбољи кандидат за пречишћавање воде загађене јонима никла, овај узорак показује највећи утицај температуре на адсорпционе перформансе при свим m/V односима, као и највеће смањење изостеричне топлоте при најмањем m/V односу. У Табели 16 је такође и уочљив тренд $\Delta_{iso}H (\text{Pb}^{2+}/\text{Вер-2}) < \Delta_{iso}H (\text{Cd}^{2+}/\text{Вер-2}) < \Delta_{iso}H (\text{Ni}^{2+}/\text{Вер-2})$. Претпоставља се да овакав тренд потиче због разлике у јонском радијусу ових тешких метала, наиме $r(\text{Pb}^{2+}) > r(\text{Cd}^{2+}) > r(\text{Ni}^{2+})$ [5], што имплицира да процес десолватације јона већих јонских радијуса изискује мању промену енталпије. Самим тим, повећање температуре не доприноси значајнијој промени изостеричне топлоте при адсорпцији јона већих радијуса као што су Pb^{2+} и Cd^{2+} као што је то у случају Ni^{2+} [169].

Као што се може видети из Табеле 16, баш као и у случају серије Вер и код АВер серије види се да при ниском односу m/V изостерична топлота је такође ниска. Овај феномен се објашњава слабијим интеракцијама између адсорбованих врста услед слабије изражене конкуренције за адсорпционо место. Повећањем m/V односа ове интеракције су интензивније што доводи до повећања изостеричне топлоте. Приметно је да полазни материјал АВер серије, има знатно веће вредности изостеричне топлоте при високим m/V односима. Овакав резултат проузрокован је чињеницом да минерали лискуна и глина присутни у АВер узорку везују полутанте на адсорпциона места која су близу једна другима, а најчешће на лискуне [12]. Када је површина прекривена ОЖ адсорбат се везује како на површини филосиликатних минерала тако и на површину ОЖ. Слични резултати добијени су и у студијама адсорпције на другим филосиликатним композитима [217,219].

4.8. Резултати компететивне адсорпције

Резултати компететивне адсорпције узорака из серије Вер према катјонима Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} представљени у Табели П19, док резултати компететивне адсорпције узорака из серије АВер према ањонима хроматима и селенитима дата је у Табели П20. Упоредна селективност адсорбена према полутантима израчуната је помоћу једначине (31):

$$f_{X/Y} = \frac{q_{m,X}C_{e,Y}}{q_{m,Y}C_{e,X}} \quad (31)$$

Где $f_{X,Y}$ је селективност адсорбента према полутанту X у односу на Y, $q_{m,X}/q_{m,Y}$ је однос адсорпционих капацитета (X у односу на Y) док је $C_{e,Y}/C_{e,X}$ однос равнотежних концентрација разматраних полутант.

Селективност адсорбента Вер-2 према јонима Pb^{2+} у односу на јоне Ni^{2+} износила је 3,16, док је селективност Ni^{2+} у односу на Cd^{2+} 3,30. Ови резултати указују да је адсорбент Вер-2 високо селективан према Pb^{2+} , као и према Ni^{2+} у одређеној мери [169].

Израчуната компететивна селективност селенита у односу на хромате за узорке АВер, АВер-1 и АВер-2 износи 1,73; 0,792 и 3,20 респективно, што указује на то да је адсорбент АВер-2 селективнији према селенитима у односу на хроматне врсте. Узорци АВер и АВер-1 нису нарочито селективни према селенитима највероватније због површинске морфологије и високе кристалиничности присутних минералних фаза, као што је раније дискутовано [12].

4.9. Резултати адсорпције/десорпције у колони

Адсорбенти који су показали највише вредности адсорпционог капацитета у шаржном систему, тестирани су и у колони. У ту сврху одабрани су следећи адсорбенти: Вер-2 (тестиран на олово, кадмијум и никл), адсорбент АВер-1 (олово, хромати) и АВер-2 (селенити). Континуалним мерењима концентрације полутанта на излазу из колоне одређени су параметри Бохарт – Адамсовог модела као и тачка пробоја (ТП).

За адсорбент Вер-2 утврђено је да су ТП при којима долази до исцрпљивање колоне, у зависности од запреминског протока (1,0; 2,0 и 3,0 $cm^3 min^{-1}$), износиле за Pb^{2+} 4800, 4600 и 4400 cm^3 , Cd^{2+} 2300, 2100 и 1900 cm^3 и Ni^{2+} 1800, 1600 и 1400 cm^3 , респективно.

За адсорбент АВер-1 утврђено је да су ТП при којима долази до исцрпљивање колоне (у случају адсорпције олова и хромата), односно адсорбентом АВер-2 (у случају адсорпције селенита) у зависности од запреминског протока (0,5; 1,0 и 1,5 $cm^3 min^{-1}$), износиле за Pb^{2+} 8000, 7800 и 7600 cm^3 , Cr(VI) 9600, 9000 и 8600 cm^3 и Se(IV) 10600, 10000 и 8700 cm^3 , респективно.

Резултати експеримената адсорпције у колони дати су у Прилогу у табелама П21 – П26, док су резултати добијени корелацијом ових података, заједно са ANOVA статистичким параметрима, дати у табелама П27 – П32. Како Бохарт Адамсов модел даје параметар N_H (првобитно расположив капацитет адсорбента) који одговара адсорпционом капацитету адсорбента али по јединици запремине адсорбента, за добијање вредности адсорпционог капацитета по јединици масе адсорбента (q) коришћена је једначина (32):

$$q = \frac{N_{\Pi}}{d_B} \quad (32)$$

Где је d_B ($g\ dm^{-3}$) насипна густина адсорбента у колони.

Као што се у табелама може видети вредности максималног адсорпционог капацитета добијени у проточном систему у великој мери одговарају вредностима добијеним корелисањем података кинетике адсорпције ПДР моделом. Вредности су умањене јер се у проточном систему не могу добити тако високе вредности адсорпционих капацитета јер долази до ТП пре него што површина адсорбента у потпуности буде засићена полутант. Такође, из табела П27 – П32 може се видети да кинетичка константа, $k_{ВА}$ у великој мери прати тренд константе ПДР, k_2 на шта сугеришу и други аутори [227,228].

Експерименти адсорпције/десорпције рађени су у сврху испитивања могућности регенерације адсорбената. Коришћени су узорци Вер-2 (као адсорбент јона Ni, Cd и Pb), АВер-1 (као адсорбент Pb и Cr(VI)) и АВер-2 (као адсорбент Se(IV)) на начин који је описан у литератури [229]. Резултати ових експеримената дати су у Табели 17 где су приказане вредности стопе регенерације адсорбената ($P/\%$) као и вредности адсорпционих капацитета остварених у различитим циклусима.

Табела 17: Адсорпциони капацитети и стопа регенерације адсорбената

Адсорбент (полутант)	Циклус					
	I		III		V	
	$q/\ mg\ g^{-1}$	$P/\ %$	$q/\ mg\ g^{-1}$	$P/\ %$	$q/\ mg\ g^{-1}$	$P/\ %$
Вер-2 (Ni ²⁺)	18,853	93,10	17,832	88,06	16,653	82,24
Вер-2 (Cd ²⁺)	19,034	91,29	17,983	86,25	16,801	80,58
Вер-2 (Pb ²⁺)	26,661	90,07	24,834	83,90	23,197	78,37
АВер-1 (Pb ²⁺)	37,378	94,15	36,008	90,72	34,769	87,58
АВер-1 (Cr(VI))	40,209	97,30	38,953	94,26	38,354	92,81
АВер-2 (Se(IV))	59,513	96,33	57,146	92,50	55,274	89,47

Стопа регенерације уклањања никла адсорбентом Вер-2 је након првог циклуса адсорпције/десорпције (ЦАД) износила 93%, док је после петог циклуса износила 82%. Стопа регенерације адсорбената Вер-2 након ЦАД олова је нешто нижа и износи 90% након првог циклуса и 78% након петог циклуса (Табела 17). Овакви резултати показују да је афинитет адсорбента према олову далеко већи у односу кадмијум и никл. Овај феномен потиче од чињенице да, највероватније, долази до хидролизе јона Pb²⁺ настаје олово(II) хидроксид који остаје заробљен у структури адсорбента. У случају јона Cd²⁺ и Ni²⁺ хидролиза је слабије изражена јер се њихови хидроксида таложе на знатно вишим рН вредностима [5].

Стопа регенерације адсорбената АВер-1 и АВер-2 је виша у односу на регенерацију адсорбента Вер-2. Највероватније да присуство ОЖ на површини ова два адсорбента омогућава везивање полутант механизмом физисорпције у већој мери него што је то случај код узорка Вер-2. Из приказаних резултата може се видети да се адсорбенти АВер-1 и АВер-2 најбоље регенеришу након ЦАД хромата и селенита, респективно. Као што је већ поменуто у претходним поглављима ови полутанти налазе се у облику анјона, те самим тим нису везане на исти начин као јони олова за површину узорака АВер серије.

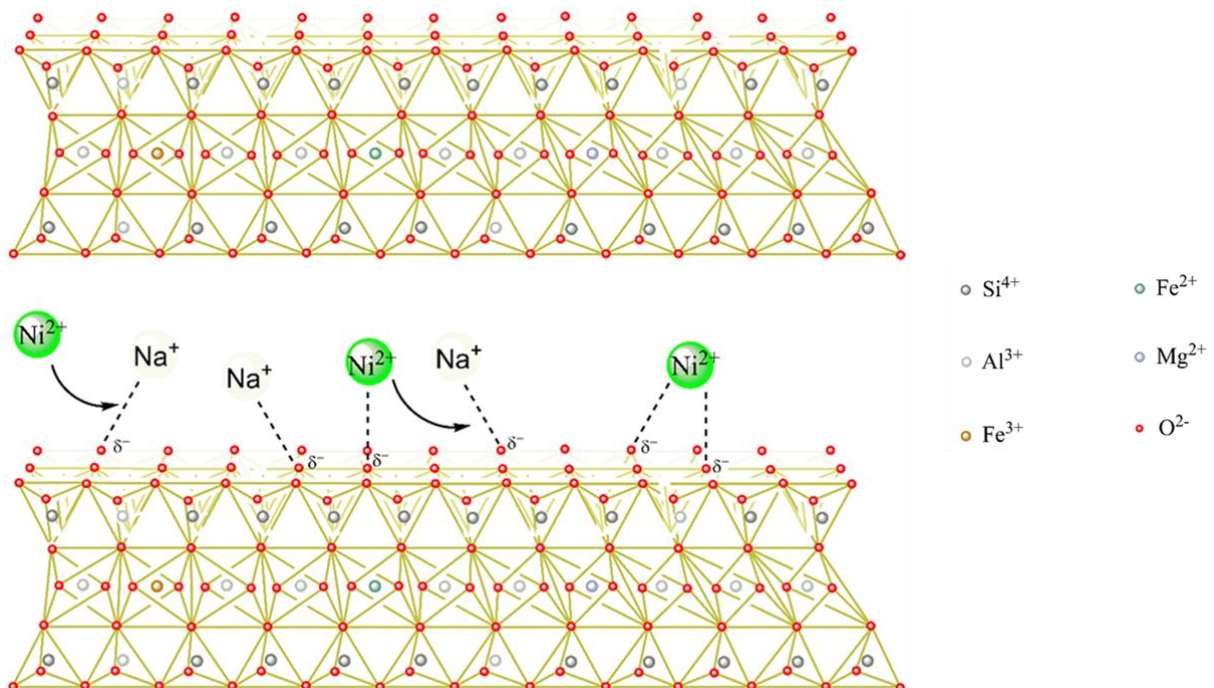
4.10. Механизми адсорпционих процеса

За дефинисање механизма адсорпције потребно је узети у обзир како кинетику адсорпције тако и адсорпциону равнотежу и термодинамику адсорпционог процеса. У раду Инглезакиса и Зорпаса [230] вршено је истраживање јонске измене на зеолитима, као и упоређивање термодинамичких и активационих параметара са опште прихваћеним граничним вредностима које би указивале на одређени механизам адсорпције (хемисорпција, физисорпција или јонска измена). Закључак ових истраживача био је да иако је утврђено да је јонска измена извршена (хемијском анализом раствора након адсорпције), ни термодинамички, ни кинетички параметри нису се поклапали са табличним вредностима који указују на одређени механизам адсорпције. У Табели 18 дате су вредности горепомнутих параметара који указују на неки од претходно наведених механизма адсорпције.

Табела 18: Граничне вредности термодинамичких параметара, адсорпционе енергије и енергије активације који одговарају одређеном механизму адсорпције [230]

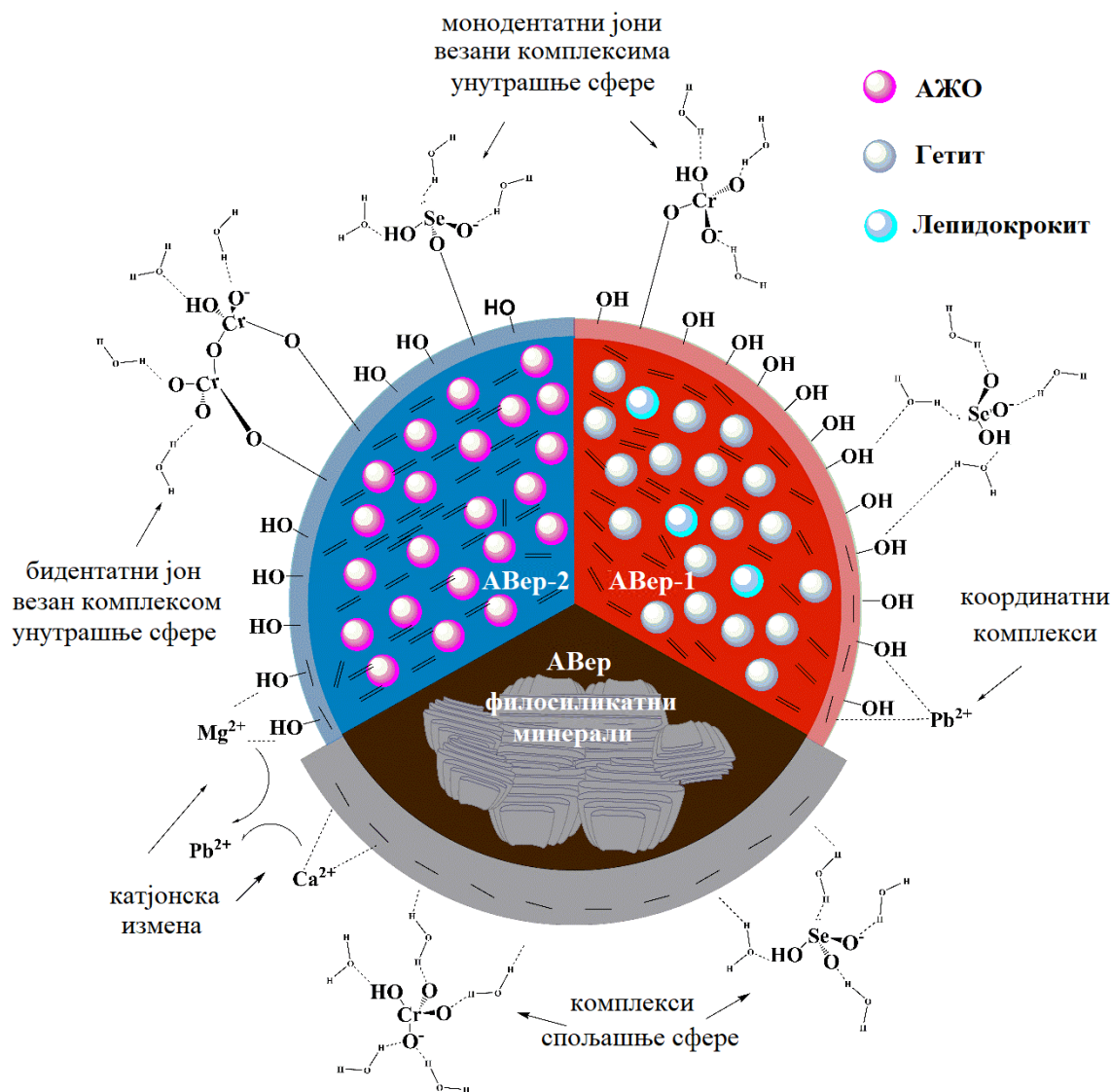
	$\Delta H^\ominus / kJ mol^{-1}$	Адсорпциона енергија/ $kJ mol^{-1}$	Енергија активације/ $kJ mol^{-1}$
Јонска измена	<40	8 – 16	24 – 40
Физисорпција	<80	<8	<40
Хемисорпција	>80	>16	>40

У случају адсорпције тешких метала (никла, олова и кадмијума) на узорцима из серије Вер, сви параметри (Табела 12 и 14) указују да се процес одвија механизмом јонске измене, као што је детаљно описано у публикацији [169]. На Слици 39 дат је шематски приказ механизма јонске измене који се среће код свих узорака Вер серије.



Слика 39: Механизам јонске измене никла јонима натријума у интеркалационом слоју вермикулита

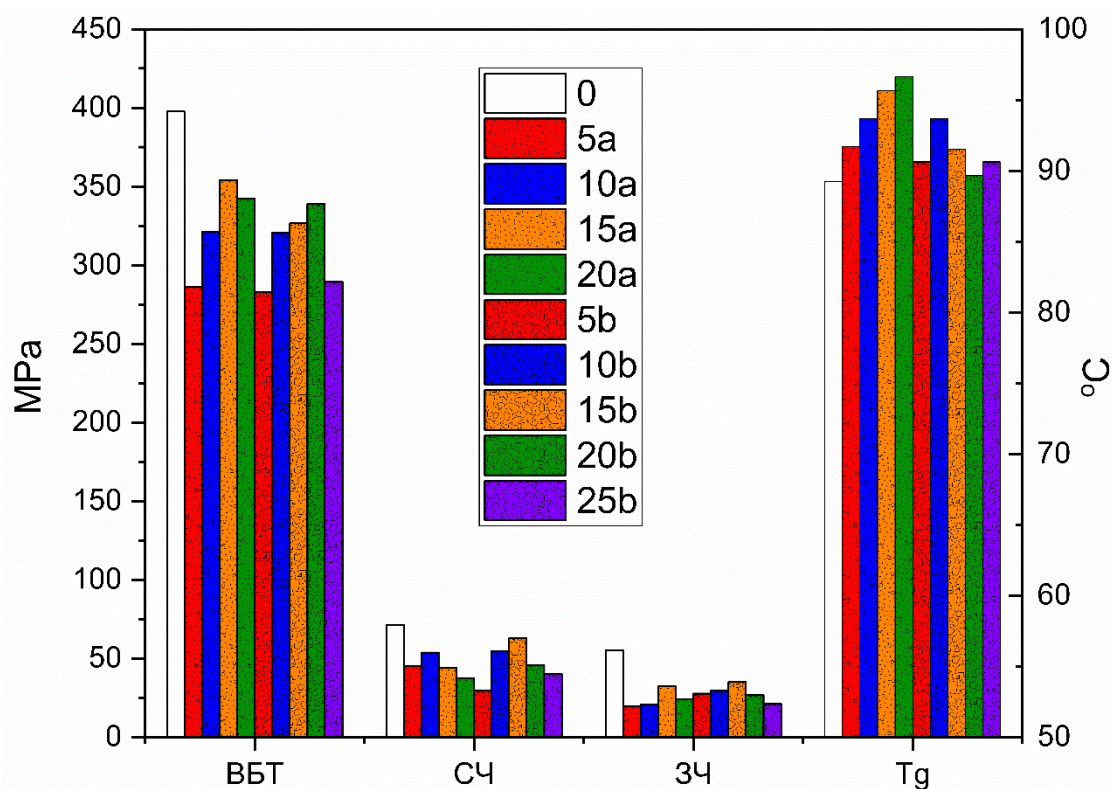
У случају адсорпције полутаната на узорцима серије АВер параметри имају доста различите вредности. На пример, параметри активационе енергије који се добијају корелисањем података равнотежне адсорпције Д-Р моделом мање су од 8 kJ mol^{-1} за адсорпцију хромата и селенита на узорку АВер док у свим другим случајевима вредности су веће од 8 kJ mol^{-1} . Са друге стране енергија активације адсорпције селенита на узорку АВер има вредност $47,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ док за све остале случајеве има мању вредност $<19 \text{ kJ mol}^{-1}$. Вредности промене енталпије (ΔH^\ominus) имају благо позитивне вредности али не веће 40 kJ mol^{-1} . Из ових вредности се једино са сигурношћу може утврдити да адсорпција олова на узорцима АВер серије, се одвија по механизму јонску измене, док адсорпција хромата и селенита се одвија по сложенем механизму који укључује и физисорпцију и хемисорпцију која укључује стварање комплекса унутрашње и спољашње сфере. На Слици 40 схематски је приказан механизам везивања Pb^{2+} , Cr(VI) , Se(IV) на узорцима серије АВер.



Слика 40: Механизми адсорпције полутаната на узорцима серије АВер

4.11. Механичка, реолошка својства и запаљивост композита НПС и истрошених адсорбената

Механичка, реолошка својства и запаљивост НПС композита испитивана су са циљем одређивања утицаја пуниоца на основна својства НПС смола, како би се потврдила могућност њихове даље употребе. На Слици 41 су приказане сумарне вредности Викерсовог броја тврдоће (ВБТ), затезне чврстоће (ЗЧ), савојне чврстоће (СЧ) као и вредност температуре преласка из стакластог у гумолико стање, T_g (енгл. Glass-transition temperature) како за чисту НПС тако и за њене композите са пуниоцима серије „а“ и „б“.



Слика 41: Савојна, затезна чврстоћа, ВБТ као и T_g вредности полазног НПС узорка и његових композита

Као што се и очекивало, а потврђено је и у литератури композити НПС са пуниоцима на бази лискуна као и њихове мешавине са алуминијум хидроксидом (АЛХ) имају слабија механичка својства у односу на чисте НПС [3,231]. Присуство сферних честица АЛХ као и љуспица лискуна не везује се хемијски са матрицом НПС, а осим тога не формира се никаква мрежа којом би се могла побољшати затезна или савојна чврстоћа. Њихово присуство онемогућава умрежавање полимера што доводи до слабијег степена умрежавања и слабења структуре умреженог полимера. Међутим, утврђено је да су додатком пуниоца у НПС матрицу савојни и Јунгов модул повећали вредности за обе серије НПС композита (Прилог, табеле П33–П36). Крутост узорака серије „а“ и „б“ у ова два теста највероватније потичу од укљештене морфологије обе серије композита где љуспице адсорбената и сфере АЛХ онемогућавају пропацију пукотина и тако повећавају вредности оба модула [232]. ВБТ такође прати СЧ и ЗЧ композита као што се и очекивало за НПС композите са диспергованим пуниоцима [233]. Чиста НПС матрица има највећу вредност ВБТ од 397 МПа, НПС композити серије „а“ су тврђи али имају мању ЗЧ и СЧ од композита серије „б“.

Са повећањем садржаја пуниоца на бази лискуна расте и T_g , наине T_g основне НПС матрице је близу 90 °C [234], а достиже вредност од 96,4 °C за композит 20а. Када се користе сами, пуниоци на бази лискуна постепено повећавају T_g као што потврђује и литература [3].

Међутим, када се ови пуниоци додају у смеси са АЛХ овај тренд није регуларан, пошто T_g неправилно мења вредности са додатком смеше пуниоца (Слика 41, T_g серије „б“). Највероватније, АЛХ у интеракцији са филосиликатним минералима присутним у адсорбентима ствара разне цементе калцијума и магнезијума [235,236]. Присуство цементних фаза спушта T_g на нешто ниже вредности као што потврђују и литературни подаци [237].

Резултати запаљивости према стандардном тесту UL 94 (Табела 19) показали су да су композити обе серије НПС мање запаљиви него чиста немодификована НПС матрица. На званичном сајту теста [164] могу се наћи објашњења свих ознака који су дати у Табели 19; ове ознаке означавају опадање запаљивости у низу: VTM 1>V2>V1>5VB>5VA. Резултати указују да су узорци серије „б“ мање запаљиви од узорака серије „а“ (као на пример узорак 10б је мање запаљив од узорка 10а). Овакви резултати су очекивани с обзиром да је АЛХ (присутан у узорцима серије „б“) препознатљив као пунилац који знатно смањује запаљивост пластичних материјала [238]. Додатком 20% пуниоца у виду истрошених адсорбената обе серије, постижу се резултати најниже запаљивости НПС полимера. Ови резултати указују да истрошени адсорбенти на бази лискуна и оксида метала могу добити своју нову вредност инкорпорирањем у НПС матрице као пуниоци који смањују запаљивост композита на бази полимера.

Табела 19: Резултати теста запаљивости UL 94 на НПС композитима, обе серије

Узорак	Резултат
Чист НПС (0)	UL 94 VTM 1
5a	UL 94 V2
10a	UL 94 V2
15a	UL 94 5VB
20a	UL 94 5VA
5b	UL 94 V2
10b	UL 94 V1
15b	UL 94 V1
20b	UL 94 5VA
25b	UL 94 5VA

5. ЗАКЉУЧАК

Предмет истраживања ове докторске дисертације био је припрема композита оксида/оксихидроксида метала и минерала вермикулита, њихова физичкохемијска карактеризација и испитивање адсорпционих својстава добијених композита према: металима (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и $Cr(VI)$) и металоиду $Se(IV)$. Такође, испитана је могућа употреба истрошених адсорбената инкорпорирањем у НПС матрицу у циљу њиховог безбедног складиштења. На основу извршених експеримената који су били обухваћени предметним истраживањима, дошло се до следећих закључака:

- Наношењем ферита и мешовитог оксида хрома(III) и железа(III) методом ко-преципитације и хидротермалне ко-преципитације на неактивираној површини минерала вермикулита дошло је до промене ККИ, специфичне површине, pH_{PZC} вредности као и магнетних својстава добијених композита.
- У зависности од реакционих услова мењала се вредност pH_{PZC} добијених композита, и то према вишим вредностима (уколико учесник или продукт реакције дају базну реакцију), односно према нижим вредностима, у супротном случају.
- Реакциони услови као и предретман утичу на растојање између Т-О-Т слојева, односно дебљину интеркалационог слоја; примена вакуума у предретману смањује растојање Т-О-Т слојева, ако се наношење оксида или оксихидроксида не врши хидротермално или на довољно високој температури.
- Активацијом површине вермикулита хлороводоничном киселином долази до промене овог лискуна те он алтерира у минерале: каолинит, хајлозит, сепиолит, мусковит и флогопит. Његова специфична површина се знатно повећава (до 50 пута) као и вредност ККИ (више од два пута).
- Примећена је алтерација минерала биотитског вермикулита у флогопит након адсорпције никла на модификованим узорцима из серије Вер. До ње долази услед тежње Fe^{3+} јона да напусти тетраедарске положаје, највероватније због присуства ферита и мешовитог оксида хрома и железа на површини ових узорака.
- Нанешене честице ферита могу се наталожити тако да се њихови магнетни домени анихилирају, те магнетна својства добијених композита могу бити слабије изражена у односу на почетни материјал (узорак Вер-3). Када су магнетни домени статистички усмеренији, добијени композити имају далеко израженија феромагнетна својства, што олакшава манипулацију адсорбентом и његову примену.
- Нанешене честице ферита и мешовитог оксида хрома(III) и железа(III) имају пречнике у опсегу од 100 nm (манган ферит, узорак Вер-2) до 2 μm (кобалт ферит, узорак Вер-3). Депоноване честице гетита и АОЖ имају димензије од 100 nm (кад су депоноване саме) до 3 μm (када су депоноване у виду гроздова).
- Присуство натријума у интеркалационом слоју утиче на повећање адсорпционих својстава композитних узорака, јер омогућава процес јонске измене катјонима тешких метала (Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) што је и потврђено у узорку Вер-2. Самим тим, у процесу регенерација припремљених адсорбената препоручује се коришћење натријум хлорида као реагенса захваљујући којем

се јони натријума уносе у интеркалациони слој и који афирмишу процес јонске измене током процеса адсорпције.

- Наношењем ОЖ на активирану површину вермикулита добијени су композити који имају знатно боље адсорпционе перформансе према ањонским полутантима али и према олову.
- FTIR спектри указали су на вибрације свих веза типичних за минерале лискуна; највећи број ових вибрација имају карактеристичне траке у IR спектру испод 1100 cm^{-1} тако да је због преклапања трака једини начин за тумачење спектра деконволуција спектра.
- Експерименти адсорпције полутаната на припремљеним композитима рађени су у шаржном систему за све припремљене узорке као и у проточном систему, за оне адсорбенте (Вер-2, АВер-1 и АВер-2) који су показали најбоља адсорпциона својства према одређеним полутантима.
- Корелисањем експерименталних података кинетике адсорпционих процеса у шаржном систему, утврђено је одлично слагање са реакционим моделом ПДР што указује да је механизам условљен силама привлачења кроз интеракцију електронских парова адсорбената и адсорбата. Корелисање кинетичких података дифузионим унутарчестичним (В–М) моделом показало је да се процес адсорпције одвија у два корака преноса масе, од којих први је бржи и указује на транспорт полутаната из дубине раствора до површине честице адсорбента, и други корак, који је спорији, који указује на дифузију полутаната кроз унутрашње поре адсорбента.
- Везивање хромата афирмисано је на површини АВер-1 узорка који на својој површини има ОЖ: гетит и лепидокрокит, кристалиничност ова два минерала је велика, поре су правилне што погодује везивању Cr(VI) јонских врста. Са друге стране, селенити су показали већи афинитет према адсорбенту АВер-2 на чијој површини су депоновани АОЖ, чије честице имају аморфну структуру, неправилне поре што погодује Se(IV) јонским врстама.
- Сви адсорбенти имају хетерогену површину на шта указује одлично слагање резултата равнотежне адсорпције са Фројндлиховом адсорпционом изотермом. Повећање температуре најчешће води дањем повећању хетерогености површине осим у случају Вер-3, где су присутне честице кобалт ферита које се са повећањем температуре хомогенизују (највероватније у структуре сложенијих магнетних домена).
- Одређивањем термодинамичких параметара процеса адсорпције утврдило се да процес адсорпције свих полутаната тече спонтано, при чему је процес адсорпције ендотерман и праћен повећањем ентропије након адсорпције свих испитаних полутаната. Изузетак је адсорпција селенита на узорку АВер где је процес адсорпције егзотерман услед разлике у степену десолватације селенитних врста.
- У експериментима компетитивне адсорпције адсорбент Вер-2 показао је највећу селективност према олову, нешто мању према никлу, а најмању према кадмијуму. Узорак АВер-2 је селективнији према селенитима него према хроматима, док је за узорак АВер-1 обрнут случај.

- Адсорпциони експерименти вршени у колони показали су да адсорбенти који имају велике адсорпционе афинитете према полутантима имају и добре перформансе када се примењују у експериментима континуалне адсорпције. Њихови адсорпциони капацитети су нешто нижи него у случају шаржне адсорпције али кинетика уклањања полутаната је задовољавајућа. Осим тога тестирани адсорбенти, нарочито адсорбенти АВер-1 и АВер-2 показали су високе стопе регенерације што их класификује у адсорбенте који се могу даље тестирати и у већим системима.
- Везивање катјона тешких метала на узорцима серије Вер врши се механизмом јонске измене на шта су указали, како термодинамички параметри тако и вредност параметра енергије активације. Везивање анјонских полутаната на адсорбентима серије АВер одвија се углавном механизмом хемисорпције уз формирање комплекса унутрашње као и комплекса спољашње сфере, док се везивање олова врши како јонском изменом тако и везивањем у координационо ковалентне комплексе.
- Складиштењем истрошених адсорбената у матрице НПС доводи до смањења запаљивости насталих композита. Настали НПС композити имају ослабљена механичка својства у односу на чисту НПС (осим Јунговог модула и модула савијања). Температура преласка из гумоликог у стакласто стање (T_g) расте са повећањем садржаја истрошених адсорбената у НПС матрици у односу на чист НПС узорак, када се истрошени адсорбенти помешају са АЛХ тада није могуће наћи законитост промене T_g услед формирања разних цементних фаза калцијума и алуминијума.

6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. Ritchie, M. Roser, Our World in Data (2023).
- [2] S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga, Chem Soc Rev 48 (2019) 463–487.
- [3] M. Xanthos, Functional Fillers for Plastics, John Wiley & Sons, 2010.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2019).
- [5] Л. Ростислав, В. Молочко, Л. Андреева, Константы Неорганических Веществ. Справочник, Второе изд, Дрофа, Москва, 2006.
- [6] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, Interdiscip Toxicol 7 (2014) 60–72.
- [7] Milan Jokanović, Toksikologija, 1st ed., Medika Graf, Beograd, 2001.
- [8] A.E. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta, Ecotoxicol Environ Saf 148 (2018) 702–712.
- [9] J.D. Dana, A System of Mineralogy, BoD–Books on Demand, 2022.
- [10] Merchant Research and Consulting Ltd, Merchant Research and Consulting Ltd (2024) 1–3.
- [11] K. Momma, F. Izumi, J Appl Crystallogr 44 (2011) 1272–1276.
- [12] M. Bugarcic, Z. Velickovic, Z. Radovanovic, M. Milosevic, S. Mijatov, J. Stojanovic, A. Marinkovic, Science of Sintering (2024) OnLine-First.
- [13] A. Weiss, G. Koch, U. Hofmann, Berichte Der Deutsche Keramische Gesellschaft 22 (1955) 12–17.
- [14] D. Hillel, Introduction to Environmental Soil Physics, 1st ed., Academic Press, Amsterdam, 2003.
- [15] R. Tomanec, S. Popov, D. Vucinic, P. Lazic, Physicochemical Problems Mineral Processing 31 (1997) 247–254.
- [16] Б. Вакањац, Рударско–Геолошки Факултет Београд, Катедра Економске Геологије, Посебна Издања Бр 4 (1992).
- [17] H.S. Katz, J. V Mileski, Handbook of Fillers for Plastics, Springer Science & Business Media, 1987.
- [18] S.H. Kauffman, J. Leidner, R.T. Woodhams, M. Xanthos, Powder Technol 9 (1974) 125–133.
- [19] Dendrolog, Dendrolog (2024) 1–1.
- [20] L.D. Andrić, Liskuni: Priprema i Primena, Prva, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, 2006.
- [21] Y. Al-Douri, Metal Oxide Powder Technologies : Fundamentals, Processing Methods, and Applications, Matthew Dean, Amsterdam, 2020.
- [22] B.D. Stojanovic, A.S. Dzunuzovic, N.I. Ilic, in: Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides, Elsevier, 2018, pp. 333–359.

- [23] J.-E. Lane, *New Public Management*, 1st ed., Routledge, London, 2000.
- [24] H.-S. Ryang, Y.J. Chung, I.J.T. Snyder, A.-M.J. Sung, *Metal Oxide Sols and Process for Making the Same*, US 6,169,119 B1, 2001.
- [25] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, *Journal of Nanoparticle Research* 3 (2001) 227–235.
- [26] Q. Yang, Z. Lu, J. Liu, X. Lei, Z. Chang, L. Luo, X. Sun, *Progress in Natural Science: Materials International* 23 (2013) 351–366.
- [27] L.A. Dobrzański, D. Pakula, M. Staszuk, in: *HandBook of Manufacturing Engineering and Technology*, Springer-Verlag London Ltd, 2015, pp. 2755–2803.
- [28] G. Cotin, B. Heinrich, F. Pertont, C. Kiefer, G. Francius, D. Mertz, B. Freis, B. Pichon, J.M. Strub, S. Cianfèrani, N. Ortiz Peña, D. Ihiawakrim, D. Portehault, O. Ersen, A. Khammari, M. Picher, F. Banhart, C. Sanchez, S. Begin-Colin, *Small* 18 (2022).
- [29] I. Kontopoulou, A. Angelopoulou, N. Bouropoulos, *Mater Lett* 165 (2016) 87–90.
- [30] S.H. Sohrabnezhad, M.J. Mehdipour Moghaddam, T. Salavatiyan, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 125 (2014) 73–78.
- [31] K. Rahimi, A. Yazdani, *Mater Sci Semicond Process* 80 (2018) 38–43.
- [32] V. Sharma, K.M. Eberhardt, R. Sharma, J.B. Adams, P.A. Crozier, *Chem Phys Lett* 495 (2010) 280–286.
- [33] M. Kurt, O. Saban Kamber, Y. Kaynak, G. Atakok, O. Girit, *Mater Des* 30 (2009) 3217–3224.
- [34] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, *Journal of American Chemical Society* 108 (1986) 5641–5642.
- [35] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, *Ultrason Sonochem* 20 (2013) 815–819.
- [36] K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nature* 353 (1991) 414–416.
- [37] J. Zhu, S. Wei, H. Gu, S.B. Rapole, Q. Wang, Z. Luo, N. Haldolaarachchige, D.P. Young, Z. Guo, *Environ Sci Technol* 46 (2012) 977–985.
- [38] M. Sharma, M. Joshi, S. Nigam, S. Shree, D.K. Avasthi, R. Adelung, S.K. Srivastava, Y. Kumar Mishra, *Chemical Engineering Journal* 358 (2019) 540–551.
- [39] M.E. Mahmoud, S.A.A. Abou Ali, S.M.T. Elweshahy, *Int J Biol Macromol* 111 (2018) 393–399.
- [40] W. Liu, L. Yang, S. Xu, Y. Chen, B. Liu, Z. Li, C. Jiang, *RSC Adv* 8 (2018) 15087–15093.
- [41] A.A. Farghali, M. Bahgat, A. Enaiet Allah, M.H. Khedr, *Beni Suef Univ J Basic Appl Sci* 2 (2013) 61–71.
- [42] Q. Zhang, Q. Du, M. Hua, T. Jiao, F. Gao, B. Pan, *Environ Sci Technol* 47 (2013) 6536–6544.
- [43] W. Mu, Q. Yu, rui Hu, X. Li, H. Wei, Y. Jian, *Appl Surf Sci* 423 (2017) 1203–1211.
- [44] A. Priyadarshi, M. Khavari, T. Subroto, P. Prentice, K. Pericleous, D. Eskin, J. Durodola, I. Tzanakis, *Ultrason Sonochem* 79 (2021).
- [45] M.P. Dojcinovic, Z.Z. Vasiljevic, V.P. Pavlovic, D. Barisic, D. Pajic, N.B. Tadic, M.V. Nikolic, *J Alloys Compd* 855 (2021).

- [46] H. Baseri, S. Tizro, *Process Safety and Environmental Protection* 109 (2017) 465–477.
- [47] L. Tan, J. Xu, X. Xue, Z. Lou, J. Zhu, S.A. Baig, X. Xu, *RSC Adv* 4 (2014) 45920–45929.
- [48] S.K. Panda, I. Aggarwal, H. Kumar, L. Prasad, A. Kumar, A. Sharma, D.V.N. Vo, D. Van Thuan, V. Mishra, *Environ Chem Lett* 19 (2021) 2487–2525.
- [49] I.M. Ivanenko, Yu.M. Fedenko, S.M. Lesik, N.V. Kutsan, *Ecological Sciences* 33 (2020) 110–114.
- [50] T. Tatarchuk, L. Soltys, W. Macyk, *J Mol Liq* 384 (2023).
- [51] Z. Fallah, E.N. Zare, M. Ghomi, F. Ahmadijokani, M. Amini, M. Tajbakhsh, M. Arjmand, G. Sharma, H. Ali, A. Ahmad, P. Makvandi, E. Lichtfouse, M. Sillanpää, R.S. Varma, *Chemosphere* 275 (2021).
- [52] R. Jain, *RSC Adv* 12 (2022) 32197–32209.
- [53] J. Zhang, S. Lin, M. Han, Q. Su, L. Xia, Z. Hui, *Water (Switzerland)* 12 (2020).
- [54] F.I. El-Dib, D.E. Mohamed, O.A.A. El-Shamy, M.R. Mishrif, *Egyptian Journal of Petroleum* 29 (2020) 1–7.
- [55] M. Kragović, A. Daković, M. Marković, J. Krstić, G.D. Gatta, N. Rotiroti, *Appl Surf Sci* 283 (2013) 764–774.
- [56] H. Strunz, E.H. Nickel, *Chemical-Structural Mineral Classification System* 9 (2001).
- [57] M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, *J Taiwan Inst Chem Eng* 44 (2013) 295–302.
- [58] M. Li, J. Liu, Y. Xu, G. Qian, *Environmental Reviews* 24 (2016) 319–332.
- [59] T.H. Nguyen, T.V. Nguyen, S. Vigneswaran, N.T.H. Ha, H. Ratnaweera, *Minerals* 13 (2023).
- [60] A. Anjum, S.A. Mazari, Z. Hashmi, A.S. Jatoi, R. Abro, A.W. Bhutto, N.M. Mubarak, M.H. Dehghani, R.R. Karri, A.H. Mahvi, S. Nasser, *Heliyon* 9 (2023).
- [61] S. Wu, C. Liu, X. Li, B. Xiao, Q. Hu, *Geoderma* 406 (2022) 115514.
- [62] D. Zhu, M. Zhang, J. Chen, M. Mortimer, Y. Wu, J. Liu, Q. Huang, P. Cai, *Geoderma* 410 (2022) 115650.
- [63] M. Sinhababu, N. Kumar, M. Dutta, U. G, *Pigment and Resin Technology* 50 (2021) 163–176.
- [64] N. Ajith, A.K. Satpati, A.K. Debnath, K.K. Swain, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 56 (2021) 1007–1018.
- [65] M.A. Amrani, A.M. Ghaleb, A.E. Ragab, M.Z. Ramadan, T.M. Khalaf, *Applied Sciences (Switzerland)* 10 (2020) 1–15.
- [66] L. Hao, M. Liu, N. Wang, G. Li, *RSC Adv* 8 (2018) 39545–39560.
- [67] D.E. Giles, M. Mohapatra, T.B. Issa, S. Anand, P. Singh, *J Environ Manage* 92 (2011) 3011–3022.
- [68] J. Xiao, Z. Pan, T. Zhang, Y. Lu, Y. Wang, *Ceram Int* 49 (2023) 6015–6029.
- [69] X. Fang, G. Lu, A. Mahmood, Y. Wang, X. Wang, X. Xie, Z. Tang, J. Sun, *Chemical Engineering Journal* 396 (2020).

- [70] P. Safarzadeh kermani, N. Rezaei, M. Ghatee, *Ceram Int* 47 (2021) 21679–21687.
- [71] F.J. Maile, G. Pfaff, P. Reynders, *Prog Org Coat* 54 (2005) 150–163.
- [72] R.T. Wojcik, *Modern Paint and Coatings* 83 (1993) 39.
- [73] C.R.G. Furtado, J.L. Leblanc, R.C.R. Nunes, *Eur Polym J* 36 (2000) 1717–1723.
- [74] K. Velavan, K. Palanikumar, E. Natarajan, W.H. Lim, *Journal of Materials Research and Technology* 10 (2021) 99–109.
- [75] T. Saravanakumar, V. Kavimani, K. Soorya Prakash, T. Selvaraju, *Prog Org Coat* 129 (2019) 32–42.
- [76] N. Jadhav, T. Matsuda, V. Gelling, *J Coat Technol Res* 15 (2018) 363–374.
- [77] M.I. Carretero, M. Pozo, *Appl Clay Sci* 47 (2010) 171–181.
- [78] S.-I. Ohta, *Clay Science* 12 (2006) 119–124.
- [79] S. Taruta, R. Fujisawa, K. Kitajima, *J Eur Ceram Soc* 26 (2006) 1687–1693.
- [80] Q. Tian, D. Kong, T. Zhai, *Science and Engineering of Composite Materials* 23 (2016) 573–577.
- [81] S.A. Suvorov, V. V. Skurikhin, *Refractories and Industrial Ceramics* 44 (2003) 186–193.
- [82] Modra Stijena, *Modra Stijena* (2024) 1–2.
- [83] J. Jiang, Y. Bitla, C.-W. Huang, T. Hien Do, H.-J. Liu, Y.-H. Hsieh, C.-H. Ma, C.-Y. Jang, Y.-H. Lai, P.-W. Chiu, W.-W. Wu, Y.-C. Chen, Y.-C. Zhou, Y.-H. Chu, *Sci Adv* 3 (2017) 1–8.
- [84] M. Li, Y. Wang, Y. Wang, X. Wei, *Ceram Int* 43 (2017) 15442–15446.
- [85] M. Osada, T. Sasaki, *Advanced Materials* 24 (2012) 210–228.
- [86] J.W. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, J. Rodriguez, *IEEE Trans Electron Devices* 50 (2003) 1771–1778.
- [87] J. Azadmanjiri, C.C. Berndt, J. Wang, A. Kapoor, V.K. Srivastava, C. Wen, *J Mater Chem A Mater* 2 (2014) 3695–3708.
- [88] Mica Tapes, *Mica Mastered* (2024) 1–3.
- [89] S. Kaur, S. Singh, L. Singh, *Applied Radiation and Isotopes* 148 (2019) 7–12.
- [90] K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, *Water Res* 43 (2009) 2569–2594.
- [91] H. Suquet, S. Chevalier, C. Marcilly, D. Barthomeuf, *Clay Miner* 26 (1991) 49–60.
- [92] W.T. Tsai, K.J. Hsien, C.W. Lai, in: *Ind Eng Chem Res*, American Chemical Society, 2004, pp. 7513–7520.
- [93] T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, L.F. D’Elia Camacho, *Fuel Processing Technology* 144 (2016) 164–169.
- [94] D.E. Packham, *Int J Adhes Adhes* 23 (2003) 437–448.
- [95] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 41 (2010) 806–819.
- [96] C.R. Vandenabeele, S. Lucas, *Materials Science and Engineering R: Reports* 139 (2020).

- [97] S. Guruvenket, G.M. Rao, M. Komath, A.M. Raichur, *Appl Surf Sci* 236 (2004) 278–284.
- [98] T.C. Alex, R. Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 37 (2016) 1–26.
- [99] K. Gobindlal, Z. Zujovic, P. Yadav, J. Sperry, C.C. Weber, *Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 20877–20886.
- [100] F.E. Putz, G.G. Parker, R.M. Archibald, *Source: The American Midland Naturalist* 112 (1984) 24–28.
- [101] M.L. Sham, J. Li, P.C. Ma, J.K. Kim, *J Compos Mater* 43 (2009) 1537–1564.
- [102] C. Aydemir, B.N. Altay, M. Akyol, *Color Res Appl* 46 (2021) 489–499.
- [103] S.S. Salih, M. Kadhom, M.A. Shihab, T.K. Ghosh, *J Polym Environ* 30 (2022) 4238–4251.
- [104] C. Wang, M. Chen, H. Hu, J. Huang, T. Jiang, L. Peng, Q. Shi, Q. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 472 (2023).
- [105] M. Honda, Y. Kaneta, T. Yaita, *AIP Adv* 13 (2023).
- [106] M. Ibrahim, C. Wenzel, M. Lalleman, B.N. Balzer, N. Schwierz, *Langmuir* 39 (2023) 15553–15562.
- [107] W. de Poel, S.L. Vaessen, J. Drnec, A.H.J. Engwerda, E.R. Townsend, S. Pintea, A.E.F. de Jong, M. Jankowski, F. Carlà, R. Felici, J.A.A.W. Elemans, W.J.P. van Enckevort, A.E. Rowan, E. Vlieg, *Surf Sci* 665 (2017) 56–61.
- [108] W. Stawiński, A. Węgrzyn, T. Dańko, O. Freitas, S. Figueiredo, L. Chmielarz, *Chemosphere* 173 (2017) 107–115.
- [109] S. Nock, J.A. Spudich, P. Wagner, *FEBS Lett* 414 (1997) 233–238.
- [110] S. Das, Prateek, P. Sharma, M. Kumar, R.K. Gupta, H. Sharma, *Materials Today Sustainability* 23 (2023).
- [111] K.W.B. Hunvik, A. Støvneng, B. Pacáková, S. Raaen, *Appl Surf Sci* 490 (2019) 430–435.
- [112] J. Li, L. Wang, C. Han, F. Su, Y. Leng, L. Ye, *Chin J Chem Eng* 28 (2020) 2587–2591.
- [113] A.R. Sánchez-Rodríguez, E. Gómez-Álvarez, J.M. Méndez, U.M. Skiba, D.L. Jones, D.R. Chadwick, M.C. del Campillo, R.B. Fernandes, J. Kleffmann, V. Barrón, *Chemosphere* 338 (2023).
- [114] X. Fang, G. Lu, A. Mahmood, Z. Tang, Z. Liu, L. Zhang, Y. Wang, J. Sun, *J Photochem Photobiol A Chem* 400 (2020).
- [115] B. Han, B. He, R. Geng, X. Zhao, P. Li, J. Liang, Q. Fan, *J Mol Liq* 274 (2019) 362–369.
- [116] R. Ahmad, A. Mirza, *Groundw Sustain Dev* 7 (2018) 101–108.
- [117] T.A. Saleh, M. Tuzen, A. Sari, *J Environ Chem Eng* 7 (2019).
- [118] A.A. Basaleh, M.H. Al-Malack, T.A. Saleh, *J Environ Chem Eng* 7 (2019).
- [119] A. Regti, A. El Kassimi, M.R. Laamari, M. El Haddad, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 24 (2017) 1–9.
- [120] D.E. Carritt, S. Goodgal, *Deep Sea Research* (1953) 1 (1954) 224–243.

- [121] L. Wang, Y.S. Ok, D.C.W. Tsang, D.S. Alessi, J. Rinklebe, O. Mašek, N.S. Bolan, D. Hou, *Soil Use Manag* 38 (2022) 14–38.
- [122] M. del M. Orta, J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, S. Medina-Carrasco, E. Alonso, *Appl Clay Sci* 198 (2020).
- [123] G.A. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, 2010.
- [124] P. Sens, J.-F. Joanny, *Phys Rev Lett* 84 (2000) 4862–4865.
- [125] B. Gao, Y. Gao, Y. Li, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 542–549.
- [126] N.K. Jilagam, A. Sau, S.V. Addepalli, A. Hens, S. Dutta, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 242 (2023).
- [127] N.A. Zubair, R.M. Moawia, M.M. Nasef, M. Hubbe, M. Zakeri, *J Polym Environ* 30 (2022) 1199–1227.
- [128] J. Porath, B. Olin, *Biochemistry* 22 (1983) 1621–1630.
- [129] N.R. Mijailović, B. Nedić Vasiljević, M. Ranković, V. Milanović, S. Uskoković-Marković, *Catalysts* 12 (2022).
- [130] R.I. Bickley, F.S. Stone, *J Catal* 31 (1973) 389–397.
- [131] A.P. Angelopoulos, *J Colloid Interface Sci* 243 (2001) 292–299.
- [132] S. Arrhenius, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 4 (1889) 96–116.
- [133] H. Eyring, *J Chem Phys* 3 (1935) 107–115.
- [134] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [135] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451–465.
- [136] W.J. Weber, J.C. Morris, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31–60.
- [137] S. Kuo, E.G. Lotse, *Soil Sci* 116 (1974) 400–406.
- [138] F.W. Cope, *J Chem Phys* 40 (1964) 2653–2656.
- [139] H. Dünwald, C. Wagner, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie Der Elementarprozesse, Aufbau Der Materie* 24 (1934) 53–58.
- [140] I. Langmuir, *J Am Chem Soc* 40 (1918) 1361–1403.
- [141] H. Freundlich, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 57 (1906) 385–470.
- [142] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, in: *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR: Physical Chemistry Section*, 1947, pp. 331–337.
- [143] M.I. Temkin, *Acta Physiochim. URSS* 12 (1940) 327–356.
- [144] J.H. Vant Hoff, *Etudes De Dynamique Chimique*, Kessinger Publishing, LLC, Whitefish, Montana, 1884.
- [145] J.W. Gibbs, *Am J Sci* 16 (1878) 441–458.
- [146] S.K. Milonjić, *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (2007) 1363–1367.
- [147] S. Builes, S.I. Sandler, R. Xiong, *Langmuir* 29 (2013) 10416–10422.

- [148] U. Schwertman, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, Second edi, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [149] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *Activated Carbon for Water Treatment*, Second edi, DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, 1988.
- [150] M. Bugarčić, J. Perendija, M. Milošević, D. Milošević, M. Obradović, N. Karić, A. Marinković, in: 6th International Student Conference on Technical Sciences, Bor: University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, 2019, pp. 9–9.
- [151] C. Santhosh, A. James, Malathy. T, M. Saranya, R. Ramachandran, S. Felix, M. T, V. Velmurugan, A. Grace, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 3 (2013) 120–126.
- [152] M. Bugarčić, M. Sokić, B. Marković, M. Milivojević, A. Marinković, J. Perendija, Z. Lopičić, in: XXII YuCorr International Conference, 2021, pp. 84–94.
- [153] M. Zhong, P. Fei, X. Fu, Z. Lei, B. Su, *Ind Eng Chem Res* 52 (2013) 8230–8235.
- [154] M. Bugarčić, D. Milošević, M. Sokić, G. Jovanović, Z. Lopičić, A. Marinković, M. Milivojević, in: XIV International Mineral Processing and Recycling Conference, University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, 2021, pp. 154–159.
- [155] R. Pandu, *Material Science Research India* 11 (2014) 128–145.
- [156] M. Bugarčić, P. Batinić, K. Pantović Spajić, M. Sokić, B. Marković, M. Milivojević, A. Marinković, in: Šesti Naučno-Stručni Skup Politehnika, Beograd: Akademija tehničkih strukovnih studija, 2021, pp. 99–104.
- [157] M. Bugarčić, A. Jovanović, A. Marinković, J. Bošnjaković, M. Sokić, A. Radosavljević-Mihajlović, M. Milivojević, in: XIV Conference of Chemist, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Banja Luka: University in Banja Luka, Faculty of Technology, 2022, pp. 200–205.
- [158] U. Schwertman, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, Second edition, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [159] T. Mori, S.-C. Tsai, *Taguchi Methods*, New York, NY 10016, USA, 2011.
- [160] G.S. Bohart, E.Q. Adams, *J Am Chem Soc* 42 (1920) 523–544.
- [161] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, V. Dondur, G.E. Rottinghaus, V. Medaković, S. Zarić, *Colloids Surf B Biointerfaces* 46 (2005) 20–25.
- [162] S.K. Milonjić, A.L. Ruvarac, M. V. Šušić, *Thermochim Acta* 11 (1975) 261–266.
- [163] B.L. Morris, A. Wold, *Review of Scientific Instruments* 39 (1968) 1937–1941.
- [164] Boedeker Plastics, *Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances* (2023) 1–3.
- [165] A. Wiewióra, J.L. Pérez-Rodríguez, L.A. Perez-Maqueda, J. Drapała, *Appl Clay Sci* 24 (2003) 51–58.
- [166] I. Barshad, F.M. Kishk, *Contr. Mineral. and Petrol* 24 (1969) 136–155.
- [167] J. Martín, M. del M. Orta, S. Medina-Carrasco, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, *Environ Res* 164 (2018) 488–494.
- [168] M.A. Osman, C. Moor, W.R. Caseri, U.W. Suter, *J Colloid Interface Sci* 209 (1999) 232–239.

- [169] M. Bugarčić, Z. Lopičić, T. Šoštarčić, A. Marinković, J.D. Rusmirovic, D. Milošević, M. Milivojević, *J Environ Chem Eng* 9 (2021).
- [170] M. Tadic, M. Panjan, B.V. Tadic, S. Kralj, J. Lazovic, *Ceram Int* 48 (2022) 10004–10014.
- [171] T. Ma, H. Sun, T. Peng, Q. Zhang, *Appl Clay Sci* 208 (2021).
- [172] K.L. Vyverberg, J.M. Jaeger, A. Dutton, *Journal of Sedimentary Research* 88 (2018) 1261–1275.
- [173] J.G. Acker, O.P. Bricker, *Geochim Cosmochim Acta* 56 (1992) 3073–3092.
- [174] G.M. Schwartz, *Economic Geology* 53 (1958) 164–177.
- [175] R. Kretzschmar, W.P. Robarge, A. Amoozegar, M.J. Vepraskas, *Biotite Alteration to Halloysite and Kaolinite in Soil-Saprolite Profiles Developed from Mica Schist and Granite Gneiss*, ELSEVIER, 1997.
- [176] L. Stoch, W. Sikora, *Clays Clay Miner* 24 (1976) 156–162.
- [177] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos, *Minerals* 12 (2022).
- [178] C.M. Flynn, *Chem Rev* 84 (1984) 31–41.
- [179] E. Jansen, A. Kyek, W. Schäfer, U. Schwertmann, *Appl Phys A Mater Sci Process* 74 (2002) 1004–1006.
- [180] W. Eerenstein, T.T.M. Palstra, S.S. Saxena, T. Hibma, *Phys Rev Lett* 88 (2002) 4.
- [181] W. Eerenstein, T.T.M. Palstra, T. Hibma, S. Celotto, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 66 (2002) 1–4.
- [182] E.M. Spiridonov, A.A. Serova, I.M. Kulikova, N.N. Korotaeva, N.N. Zhukov, *Can Mineral* 54 (2016) 429–452.
- [183] R.C. O’Handley, in: *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, 1st editio, Wiley-Interscience, New York, NY 10016, USA, 2000, p. 768.
- [184] R. Tomanec, S. Popov, D. Vucinic, P. Lazic, *Physicochemical Problems Mineral Processing* 31 (1997) 247–254.
- [185] G.A. Swayze, H.A. Lowers, W.M. Benzel, R.N. Clark, L. Rhonda, Z.S. Perlman, T.M. Hoefen, M.D. Dyar, *American Mineralogist* (in Press) (2018) 119.
- [186] J.D. Russel, V.C. Farmer, B. Velde, *Mineral Mag* 37 (1970) 869–879.
- [187] V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*, Fourth, Mineralogical Society, London, 1974.
- [188] H. Suquet, S. Chevalier, C. Marcilly, D. Barthomeuf, *Clay Miner* 26 (1991) 49–60.
- [189] V.A.J. Silva, P.L. Andrade, M.P.C. Silva, A.D. Bustamante, L. De Los Santos Valladares, J. Albino Aguiar, *J Magn Magn Mater* 343 (2013) 138–143.
- [190] I. Karimzadeh, H.R. Dizaji, M. Aghazadeh, *J Magn Magn Mater* 416 (2016) 81–88.
- [191] T.T. Srinivasan, C.M. Srivastava, N. Venkataramani, M.J. Patni, *Bulletin of Materials Science* 6 (1984) 1063–1067.
- [192] A. Bava, F. Cappellini, E. Pedretti, F. Rossi, E. Caruso, E. Vismara, M. Chiriva-Internati, G. Bernardini, R. Gornati, *Biomed Res Int* 2013 (2013).

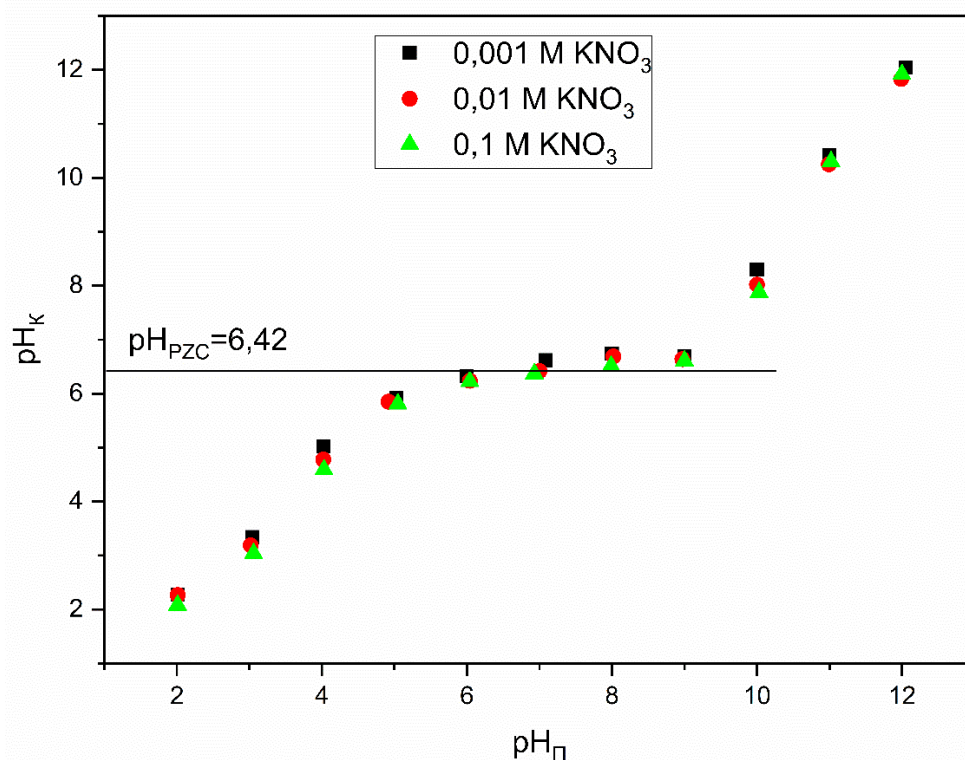
- [193] B. Jansi Rani, N. Dhivya, G. Ravi, S.S. Zance, R. Yuvakkumar, S.I. Hong, *ACS Omega* 4 (2019) 10302–10310.
- [194] R.D. Waldron, *Physical Review* 99 (1955) 1727–1729.
- [195] H.D.T. Nguyen, H.T. Nguyen, T.T. Nguyen, A.K. Le Thi, T.D. Nguyen, Q.T.P. Bui, L.G. Bach, *Materials* 12 (2019).
- [196] K. Zipare, J. Dhumal, S. Bandgar, V. Mathe, G. Shahane, *Journal of Nanoscience and Nanoengineering* 1 (2015) 178–182.
- [197] A. Arockia, R. Adaikalam, *Advanced Nano-Bio-Materials and Devices* 1 (2018) 71–77.
- [198] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M.M. Doroodmand, R. Safi, *J Magn Magn Mater* 324 (2012) 1854–1861.
- [199] Institute of Chemistry University of Tartu, Estonia (2015).
- [200] S. Kar, S.M. Equeenuddin, *Groundw Sustain Dev* 9 (2019).
- [201] C.P. Johnston, M. Chrysochoou, *Geochim Cosmochim Acta* 138 (2014) 146–157.
- [202] S. Fendorf, M.J. Eick, P. Grossl, D.L. Sparks, *Environ Sci Technol* 31 (1997) 315–320.
- [203] C.P. Johnston, M. Chrysochoou, *Environ Sci Technol* 50 (2016) 3589–3596.
- [204] C. Su, D.L. Suarez, *Soil Science Society of America Journal* 64 (2000) 101–111.
- [205] C.P. Johnston, M. Chrysochoou, *Environ Sci Technol* 46 (2012) 5851–5858.
- [206] J. Kretzschmar, N. Jordan, E. Brendler, S. Tsushima, C. Franzen, H. Foerstendorf, M. Stockmann, K. Heim, V. Brendler, *Dalton Transactions* 44 (2015) 10508–10515.
- [207] X. Lin, G. Wei, X. Liang, J. Liu, L. Ma, J. Zhu, *Minerals* 11 (2021) 1–17.
- [208] H. Wijnja, C.P. Schulthess, *J Colloid Interface Sci* 229 (2000) 286–297.
- [209] K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 1–13.
- [210] S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, *J Colloid Interface Sci* 295 (2006) 21–32.
- [211] E.S. Ilton, C.O. Moses, D.R. Veblen, *Geochim Cosmochim Acta* 64 (2000) 1437–1450.
- [212] C. Joe-Wong, G.E. Brown, K. Maher, *Environ Sci Technol* 51 (2017) 9817–9825.
- [213] M. Söderlund, J. Virkanen, S. Holgersson, J. Lehto, *J Environ Radioact* 164 (2016) 220–231.
- [214] D.J. Darensbourg, in: *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, 1982, pp. 113–150.
- [215] L.A. Attia, R. Gamal, *J Mol Liq* 369 (2023).
- [216] K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 7232–7240.
- [217] H. Wang, T. Wu, J. Chen, Q. Zheng, C. He, Y. Zhao, *J Radioanal Nucl Chem* 303 (2015) 107–113.
- [218] N. Mayordomo, U. Alonso, T. Missana, *Science of the Total Environment* 572 (2016) 1025–1032.
- [219] Z. Ahmed, P. Wu, J. Wu, B. Lu, S.A. Abbasi, S. Rehman, Y. Li, Z. Shang, *Environ Technol* (2022) 1–22.

- [220] M.N. Rashed, A.A. Arfien, F.A. El-Dowy, *Aswan University Journal of Environmental Studies* 1 (2020) 183–203.
- [221] M. Hajjaji, A. Beraa, *Appl Water Sci* 5 (2015) 73–79.
- [222] S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, *J Environ Manage* 87 (2008) 46–58.
- [223] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namieśnik, *J Colloid Interface Sci* 304 (2006) 21–28.
- [224] V.N. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Çelik, *Chemical Engineering Journal* 197 (2012) 379–386.
- [225] Z. rong Liu, S. qi Zhou, *Process Safety and Environmental Protection* 88 (2010) 62–66.
- [226] J.H. Potgieter, S.S. Potgieter-Vermaak, P.D. Kalibantonga, *Miner Eng* 19 (2006) 463–470.
- [227] Q. Hu, S. Pang, D. Wang, Y. Yang, H. Liu, *Journal of Physical Chemistry B* 125 (2021) 8494–8501.
- [228] K.H. Chu, *Chemical Engineering Journal* 380 (2020).
- [229] I.A. Hussein, M.R. Vegi, *Appl Water Sci* 10 (2020) 1–13.
- [230] V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, *Desalination Water Treat* 39 (2012) 149–157.
- [231] F. Lou, K. Wu, Q. Wang, Z. Qian, S. Li, W. Guo, *Polymers (Basel)* 11 (2019).
- [232] A. Das, B.K. Satapathy, *Mater Des* 32 (2011) 1477–1484.
- [233] N.A. Wilson García, J.L. Almaral Sánchez, R.Á. Vargas Ortiz, A. Hurtado Macías, N. Flores Ramírez, E. Aguilar Palazuelos, J. Flores Valenzuela, A. Castro Beltrán, C.G. Alvarado Beltrán, *J Appl Polym Sci* 138 (2021).
- [234] T. Kovačević, S. Brzić, M. Kalagasidis Krušić, J. Nešić, L. Radović, M. Dojčinović, J. Rusmirović, *J Compos Mater* 55 (2021) 4207–4220.
- [235] E. Litwinek, D. Madej, *J Therm Anal Calorim* 139 (2020) 1693–1706.
- [236] N.M.A. Khalil, S.A.S. El-Hemaly, L.G. Girgis, *Ceram Int* 27 (2001) 865–873.
- [237] D. Jansen, Z. Lu, X.M. Kong, J. Pakusch, E. Jahns, F. Deschner, C. Schmidtke, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 52 (2019).
- [238] R. Zhou, Z. Ming, J. He, Y. Ding, J. Jiang, *Polymers (Basel)* 12 (2020).

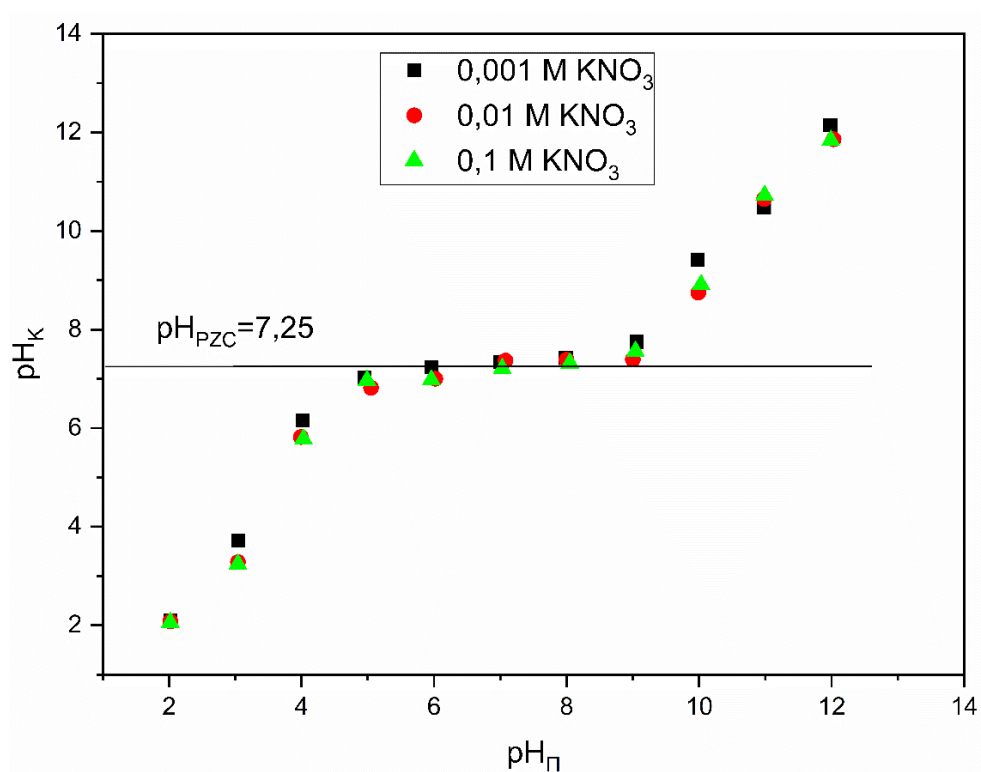
7. ПРИЛОГ

Табела П1: Шаблон експеримената према којим су вршени експерименти шаржне адсорпције

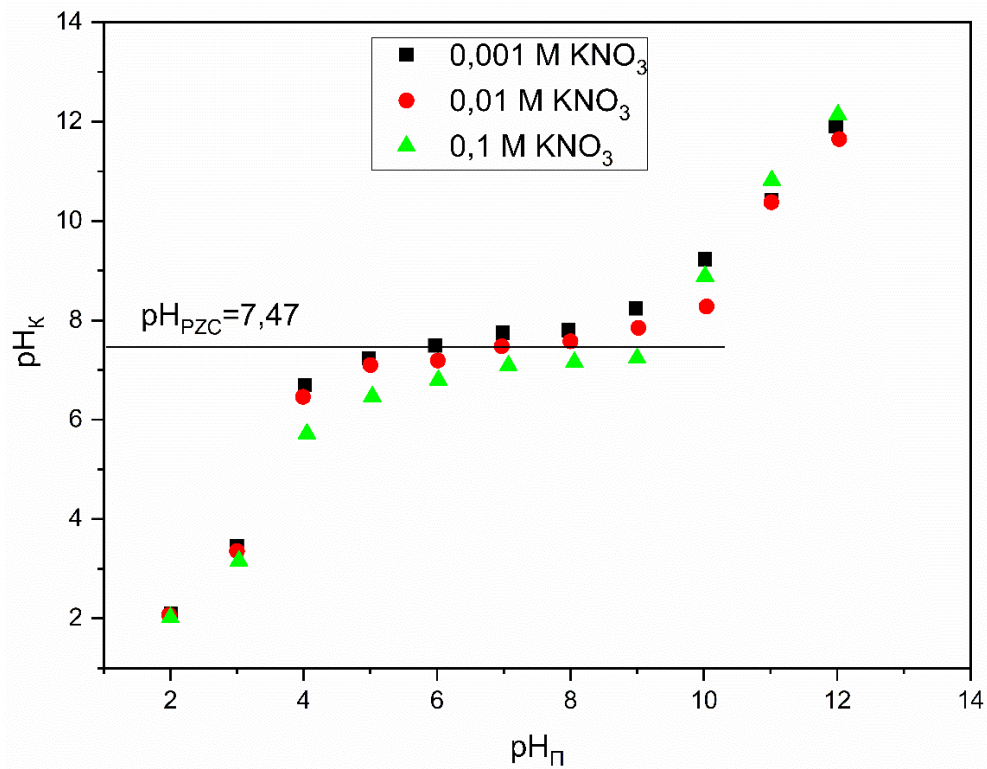
Број експеримента	Температура/ °C	Време/ min	Маса адсорбента/ mg
1	25	90	10
2	25	90	7,5
3	25	90	5,0
4	25	90	2,5
5	35	90	10
6	35	90	7,5
7	35	90	5,0
8	35	90	2,5
9	45	90	10
10	45	90	7,5
11	45	90	5,0
12	45	90	2,5
13	25	5	1
14	25	15	1
15	25	30	1
16	25	90	1
17	35	5	1
18	35	15	1
19	35	30	1
20	35	90	1
21	45	5	1
22	45	15	1
23	45	30	1
24	45	90	1



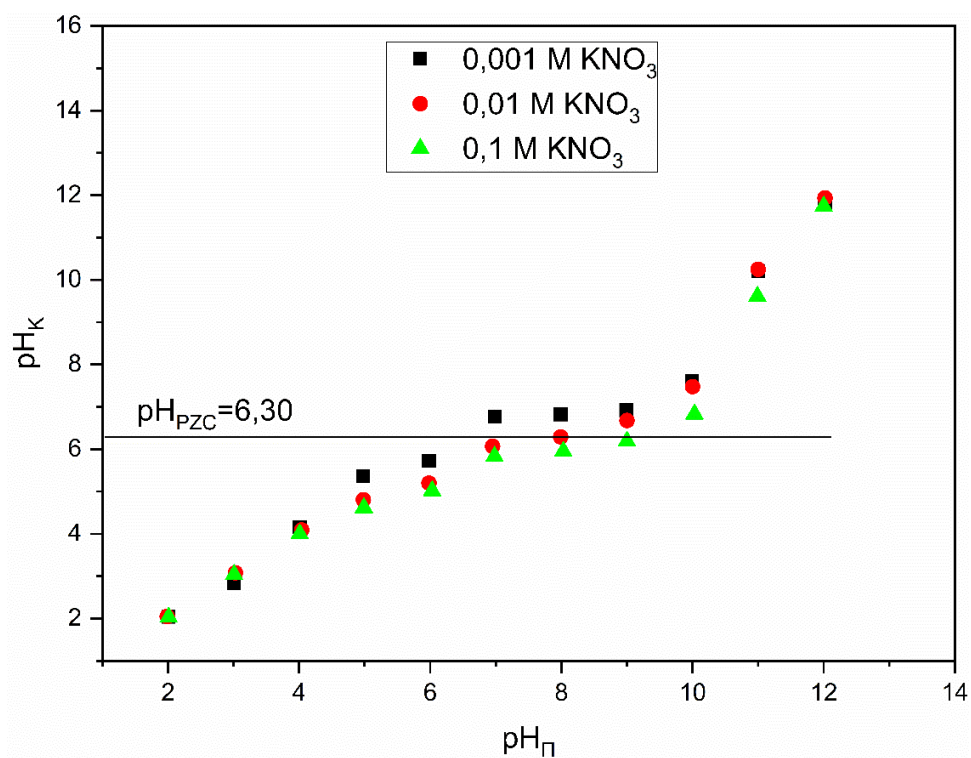
Слика П1: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравнотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка Вер



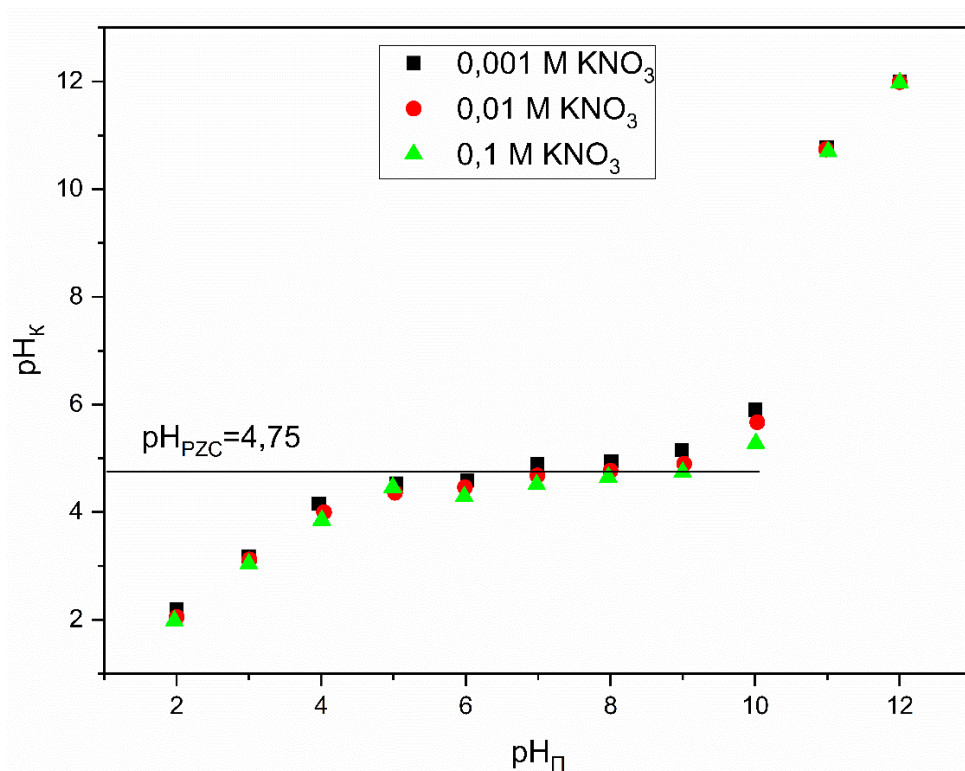
Слика П2: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравнотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка Вер-1



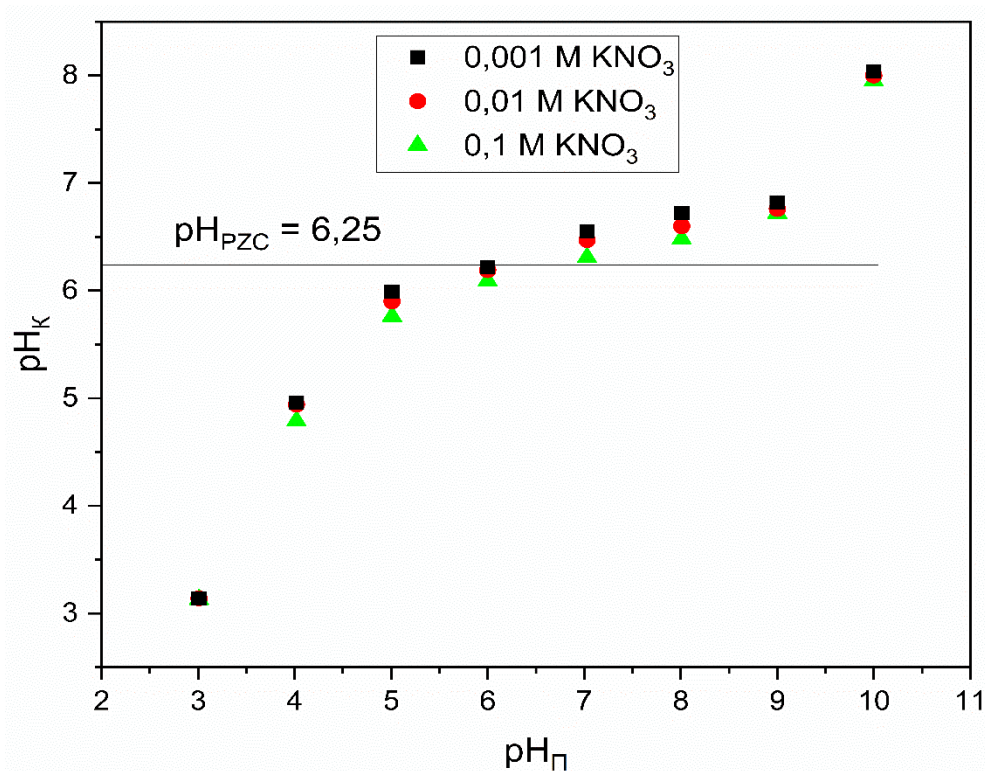
Слика П3: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравнотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка Вер-2



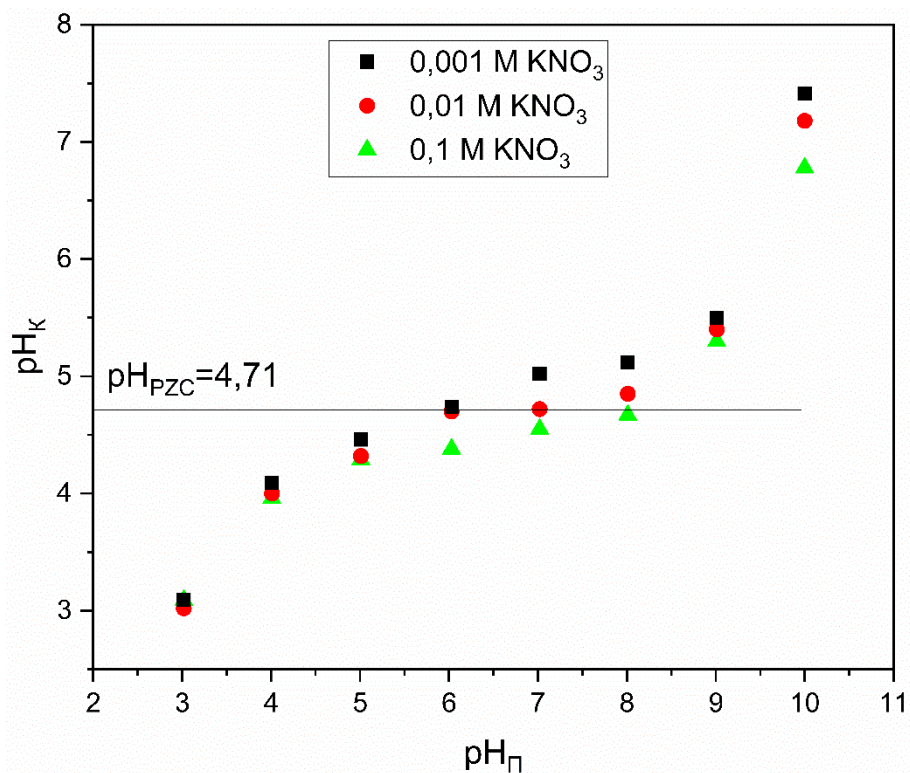
Слика П4: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравнотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка Вер-3



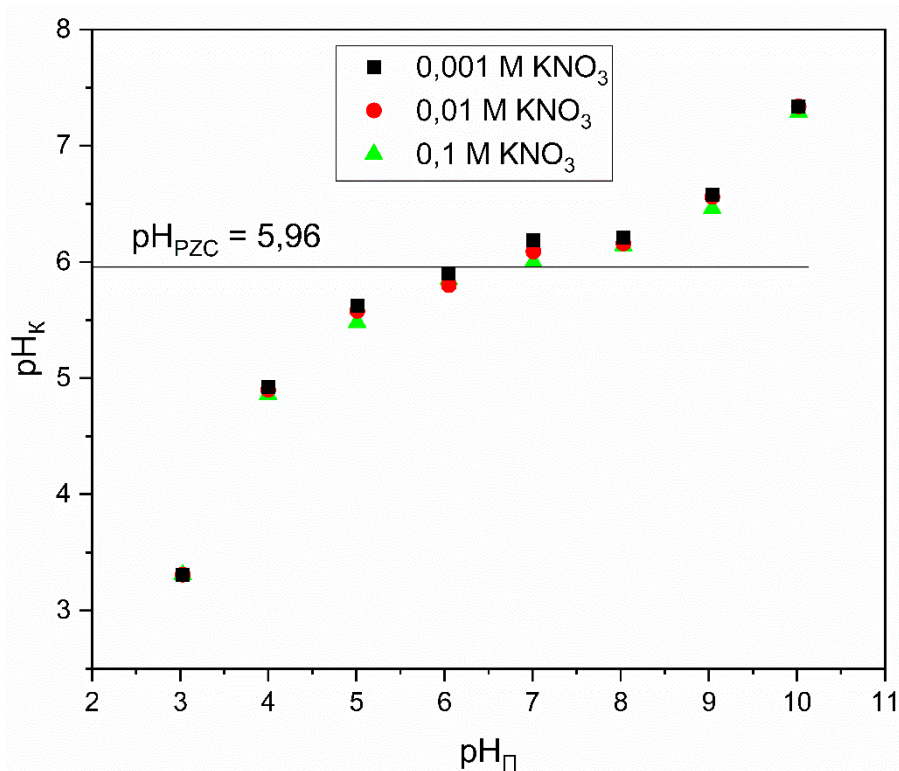
Слика П5: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравниотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка Вер-4



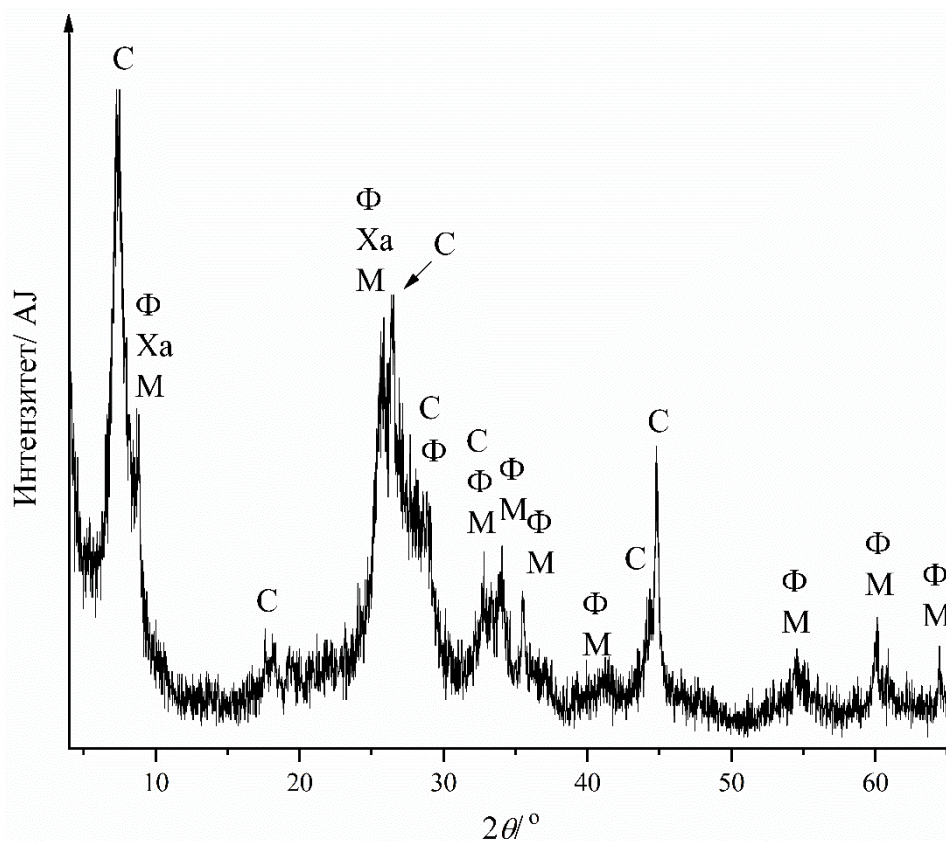
Слика П6: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравниотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка АВер



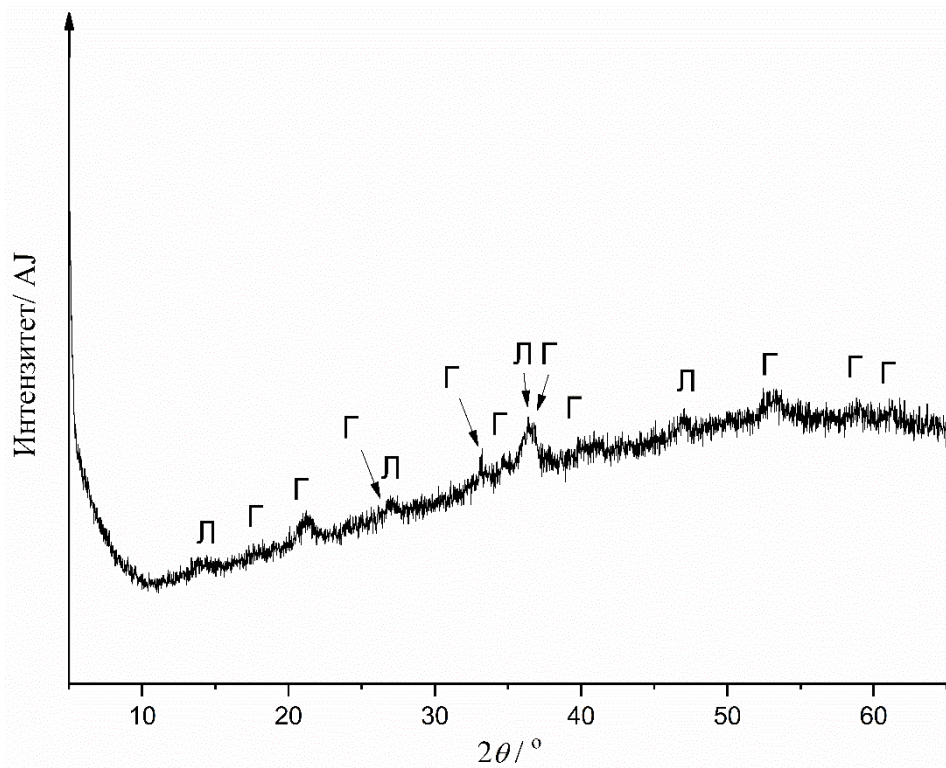
Слика П7: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравнотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка АВер-1



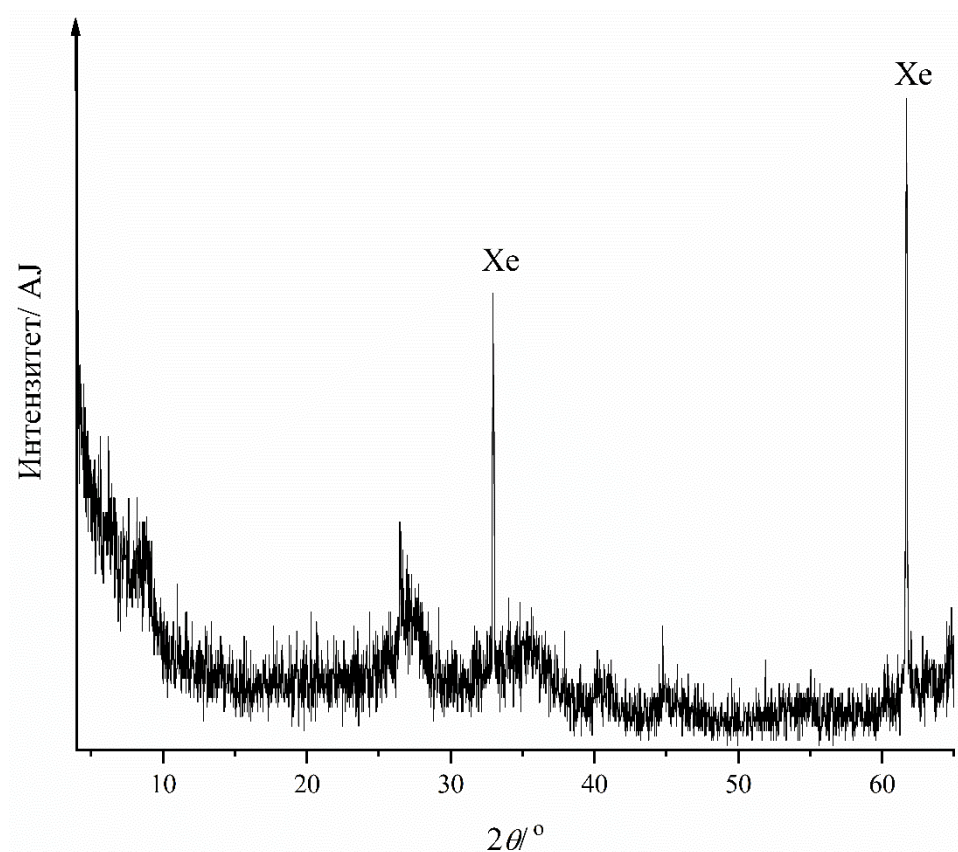
Слика П8: Дијаграм зависности крајње рН вредности од почетне након уравнотежавања раствора при различитим јонским јачинама узорка АВер-2



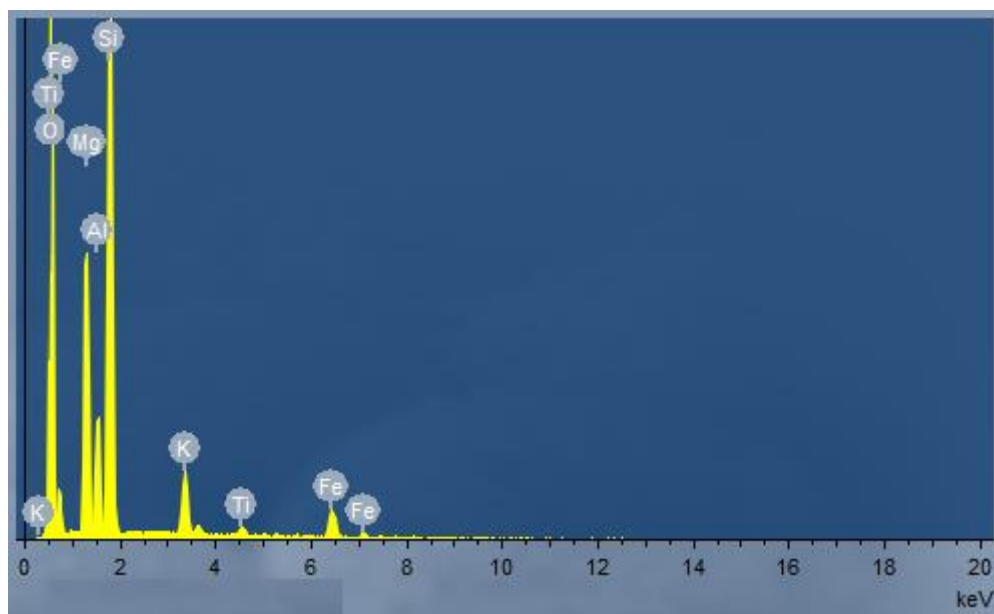
Слика П9: Дифрактограм узорка АВер-25



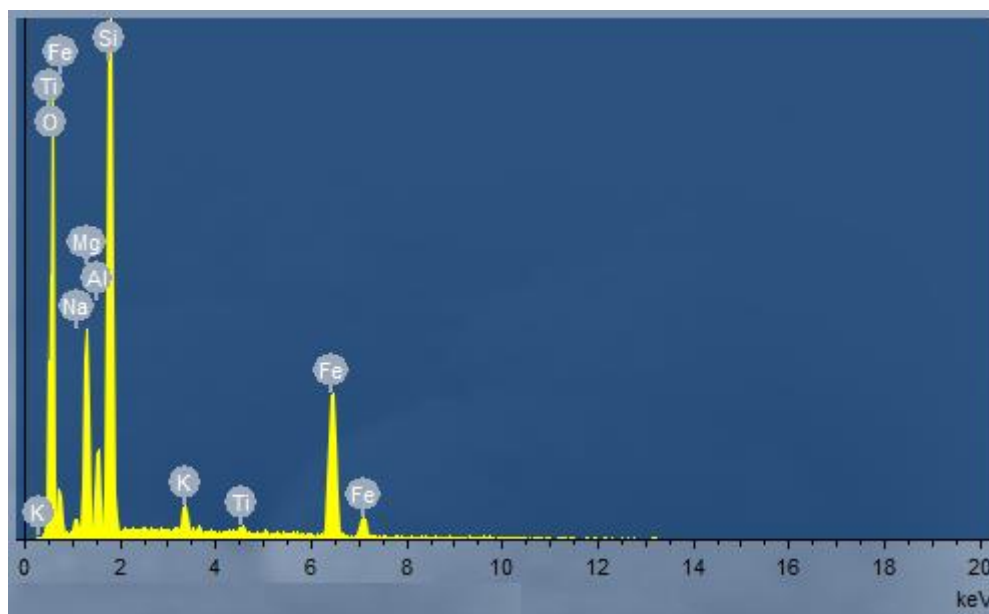
Слика П10: Дифрактограм узорка Гетита



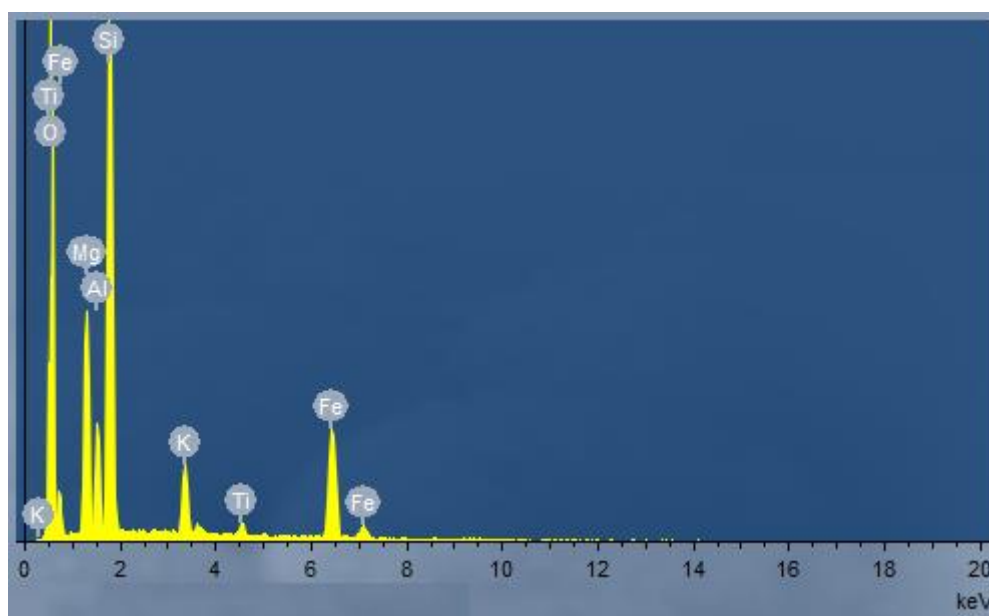
Слика П11: Дифрактограм узорка АОЖ



Слика П12: EDS узорка АВер



Слика П13: EDS узорка АВер-1

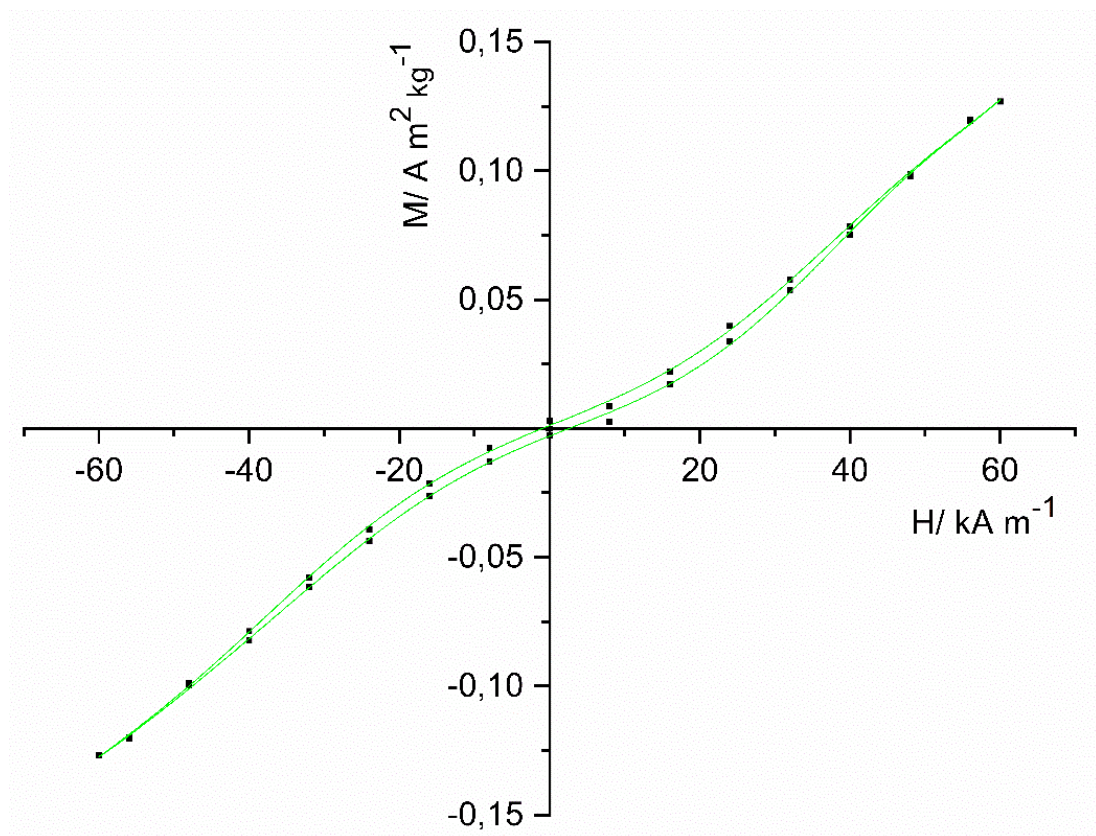


Слика П14: EDS узорка АВер-2

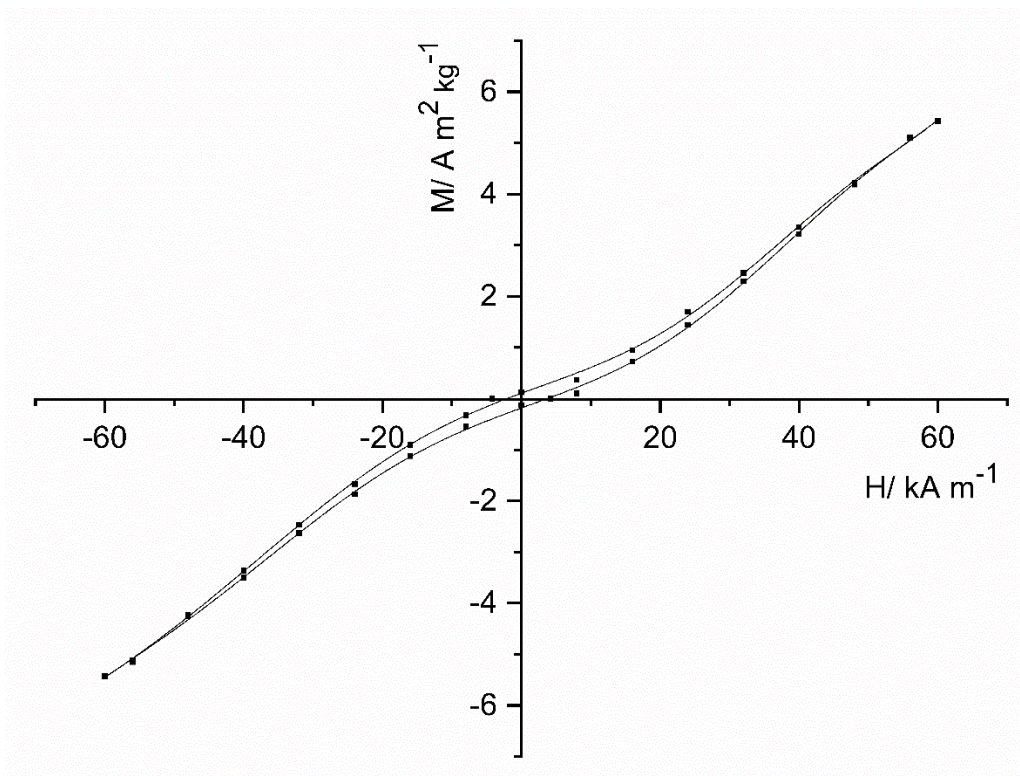
Табела П2: Елементарни састав узорка Вер серије према SEM-EDS анализи

Узорак	Вер	Вер-1	Вер-2	Вер-3	Вер-4
O/ мас, %	67,95	55,05	57,94	58,26	66,41
Mg/ мас, %	10,97	11,98	11,23	9,73	10,26
Al/ мас, %	3,90	4,04	3,43	3,36	3,98
Si/ мас, %	12,89	15,49	14,21	13,84	14,01
K/ мас, %	2,32	5,74	2,14	2,88	2,25

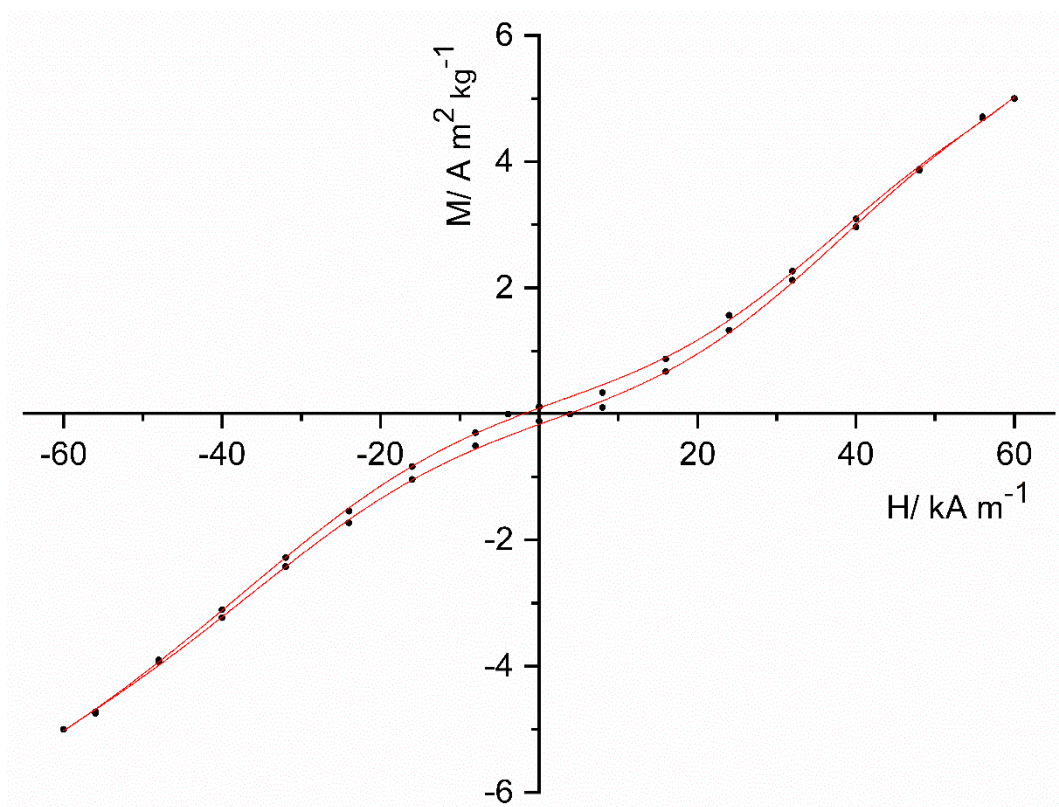
Ti/ мас, %	0,30	0,48	0,38	0,44	0,40
Fe/ мас, %	1,67	7,21	10,23	8,80	1,87
S/ мас, %	/	/	/	2,07	/
Mn/ мас, %	/	/	0,43	/	/
Co/ мас, %	/	/	/	0,61	/
Cr/ мас, %	/	/	/	/	0,83



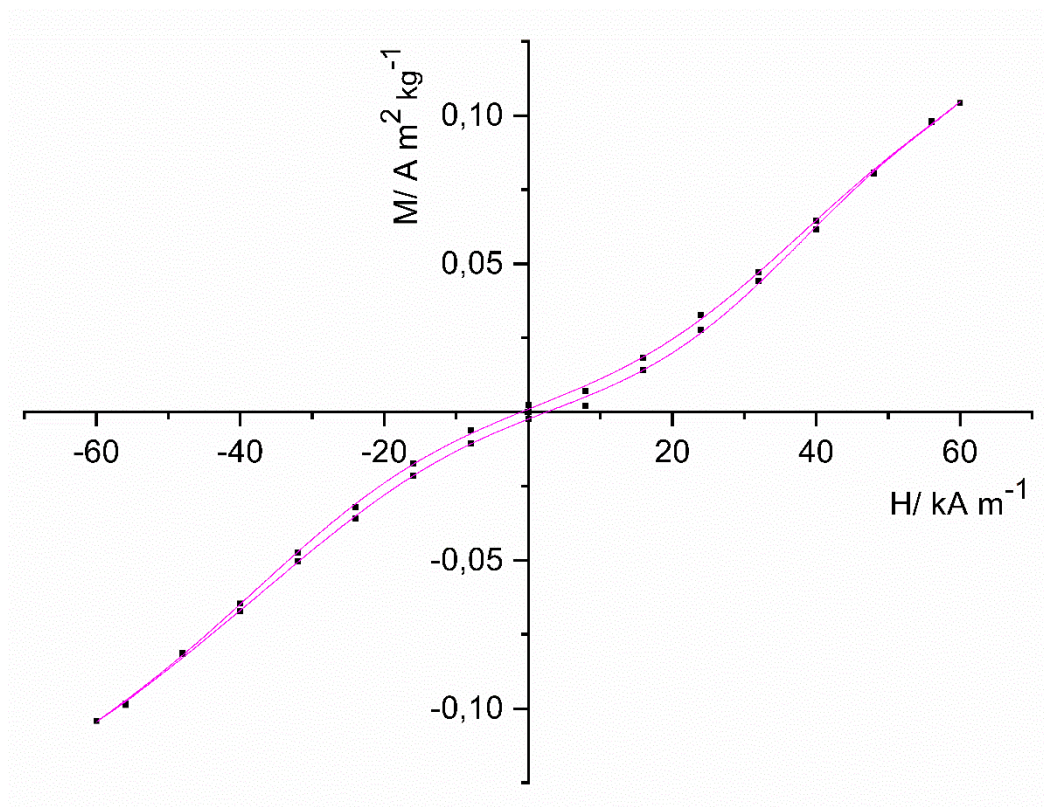
Слика П15: Феромагнетна хистерезис крива узорка Вер



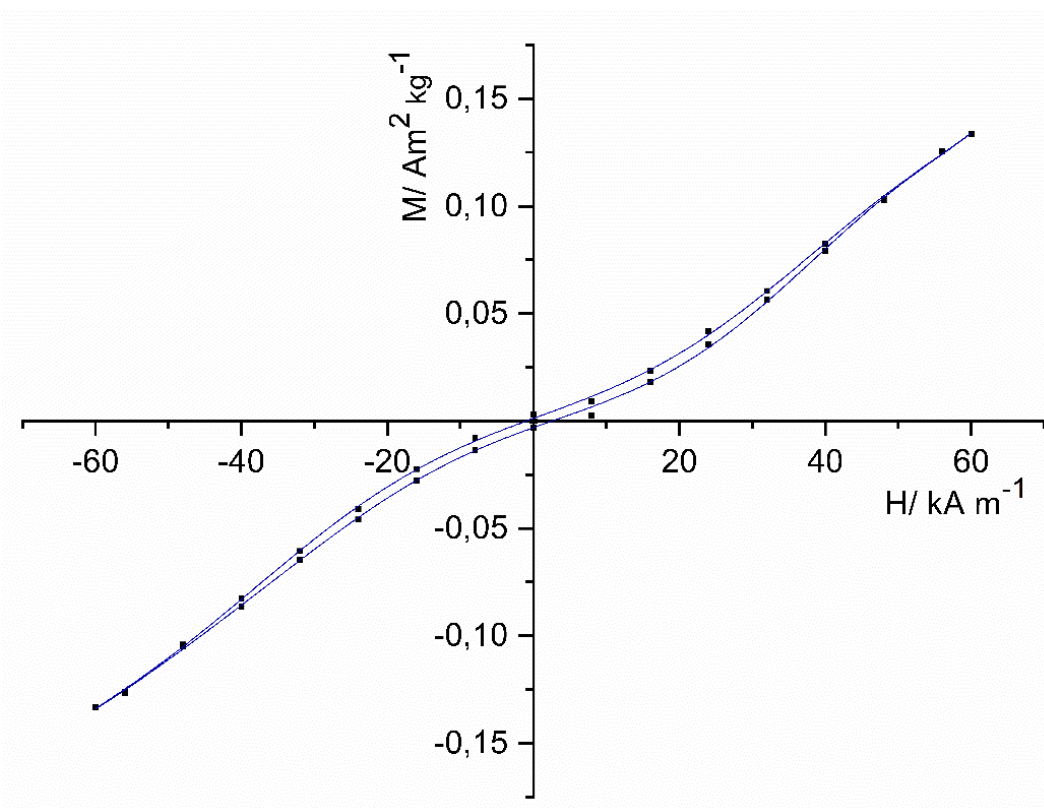
Слика П16: Феромагнетна хистерезис крива узорка Вер-1



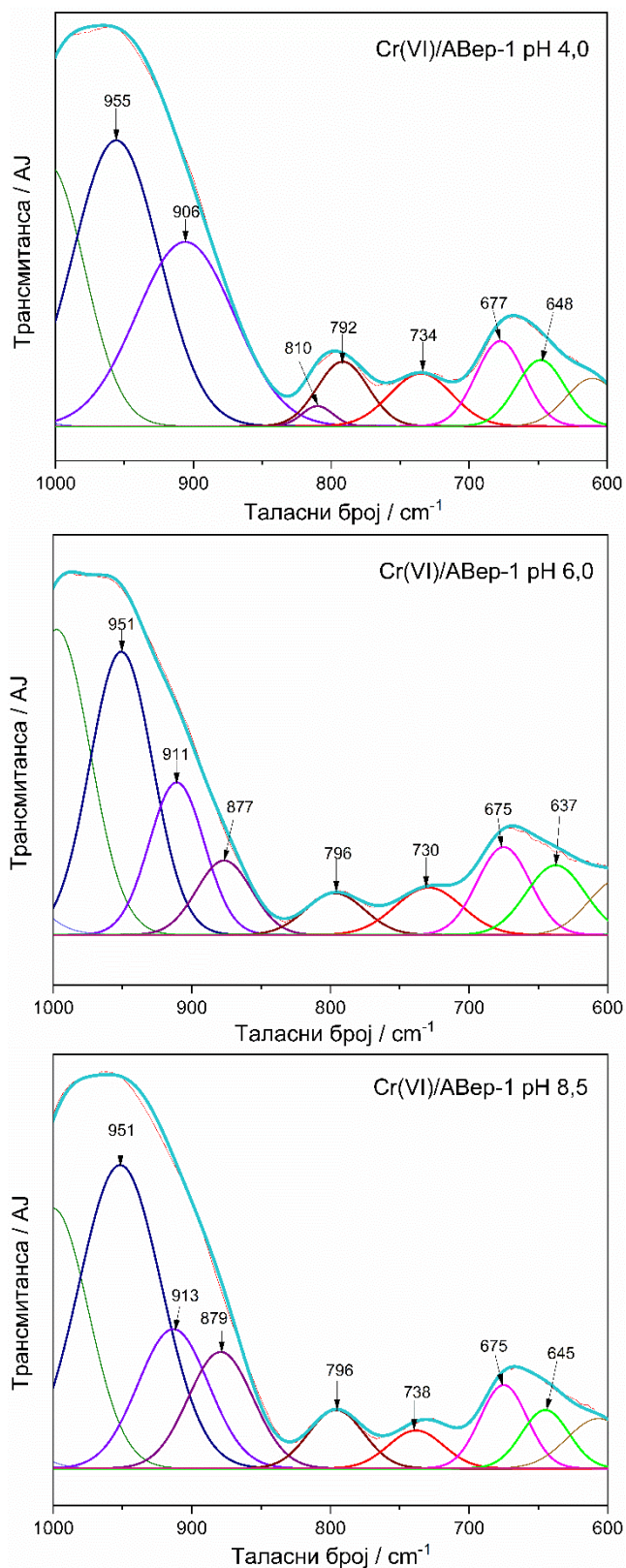
Слика П17: Феромагнетна хистерезис крива узорка Вер-2



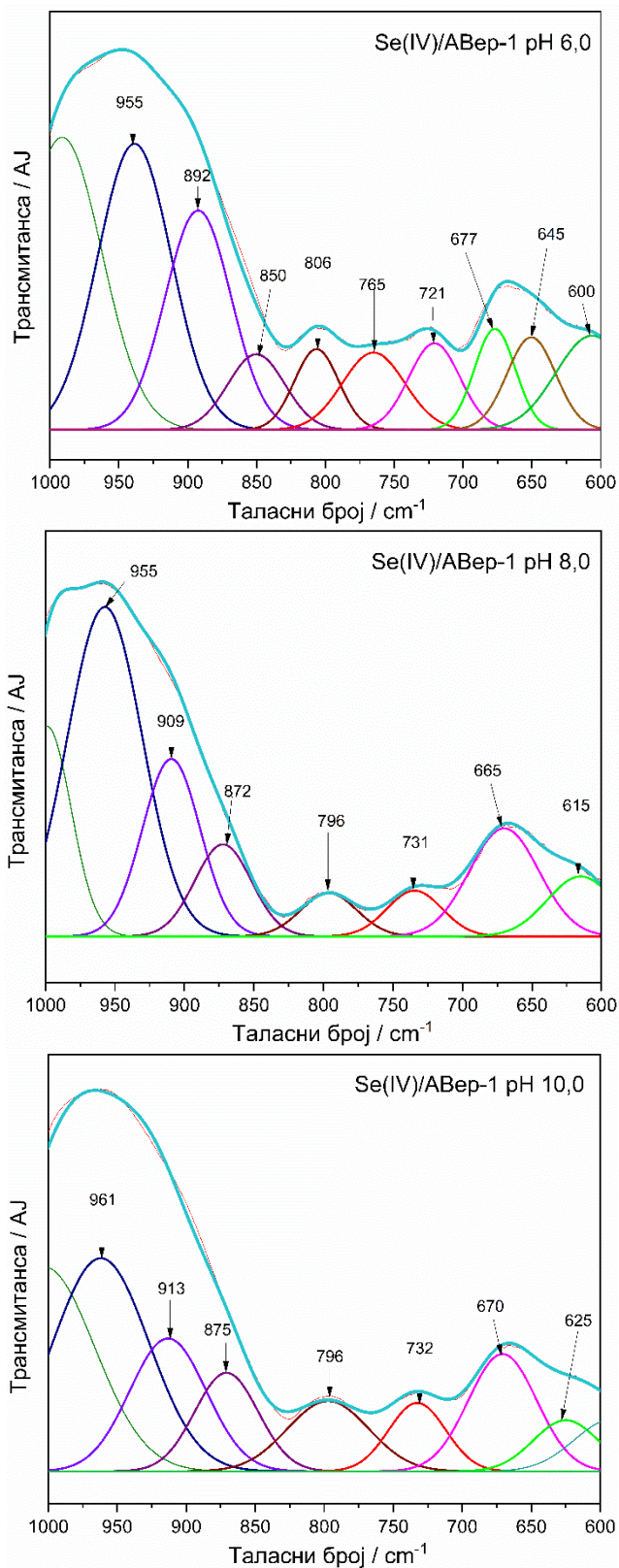
Слика П18: Феромагнетна хистерезис крива узорка Вер-3



Слика П19: Феромагнетна хистерезис крива узорка Вер-4



Слика П20: Деконвуловани FTIR спектри узорака АВер-1 снимани након адсорпције хромата при различитим рН вредностима



Слика П21: Деконвуловани FTIR спектри узорка АВеп-1 снимани након адсорпције селенита при различитим рН вредностима

Табела П3: Резултати адсорпције никла на узорцима серије Вер

Број експеримента	Концентрација никла/ mg dm ⁻³				
	Вер	Вер-1	Вер-2	Вер-3	Вер-4
1	2,81	4,89	2,70	4,22	4,11
2	3,84	5,87	3,10	4,91	4,90
3	4,97	6,74	4,60	5,72	5,49
4	6,69	8,11	6,56	6,62	6,98
5	2,64	4,89	1,83	3,37	3,48
6	3,49	5,87	2,39	3,85	4,15
7	4,46	6,74	3,53	4,67	4,89
8	6,05	7,35	5,68	5,85	6,34
9	2,47	4,89	0,96	2,52	2,85
10	3,14	5,87	1,68	2,80	3,39
11	3,96	6,74	2,47	3,62	4,29
12	5,63	6,65	4,85	5,19	5,62
13	9,14	10,22	9,53	9,41	9,37
14	8,77	9,84	9,00	8,90	8,95
15	8,40	9,47	8,65	8,41	8,55
16	8,07	9,16	8,20	8,00	8,18
17	9,12	9,77	8,84	8,95	8,88
18	8,73	9,42	8,35	8,50	8,54
19	8,22	9,14	8,09	7,90	8,06
20	7,74	8,71	7,50	7,51	7,59
21	8,66	9,31	8,14	8,49	8,40
22	8,22	9,00	7,70	8,09	8,12
23	7,98	8,81	7,40	7,40	7,56
24	7,58	8,33	6,81	7,04	7,10

Табела П4: Резултати адсорпције олова и кадмијума на узорку Вер-2

Број експеримента	Концентрација контаминанта/ mg dm ⁻³	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺
1	22,90	12,53
2	23,70	12,68
3	24,60	13,17
4	26,70	13,77
5	19,94	10,31
6	20,57	10,64
7	21,63	11,19
8	24,13	12,34
9	16,30	8,08
10	16,90	8,38
11	18,10	8,97
12	21,20	10,51
13	32,67	17,42
14	31,90	17,01
15	31,20	16,63
16	29,60	15,18

17	31,81	14,73
18	30,67	14,27
19	29,50	14,16
20	28,00	12,73
21	31,01	14,41
22	28,87	13,33
23	27,48	13,01
24	25,95	11,64

Табела П5: Резултати адсорпције олова, хромата и селенита на узорку АВер

Број експеримента	Концентрација контаминанта/ mg dm ⁻³		
	Pb ²⁺	Cr(VI)	Se(IV)
1	1,66	2,20	3,36
2	1,90	2,81	3,92
3	2,07	3,62	4,60
4	4,82	7,00	7,20
5	1,50	2,01	3,80
6	1,70	2,60	4,67
7	1,97	3,39	5,12
8	4,58	6,64	8,17
9	1,34	1,82	4,98
10	1,51	2,41	5,23
11	1,86	3,19	5,65
12	4,34	6,28	9,14
13	8,76	8,19	8,66
14	7,89	7,68	8,32
15	7,28	7,10	8,01
16	6,16	6,62	7,16
17	6,35	8,02	11,28
18	5,60	7,51	10,37
19	4,85	7,03	9,95
20	4,22	6,42	8,94
21	7,88	7,80	11,36
22	7,10	7,30	10,59
23	6,55	6,91	9,85
24	5,74	6,22	8,70

Табела П6: Резултати адсорпције олова, хромата и селенита на узорку АВер-1

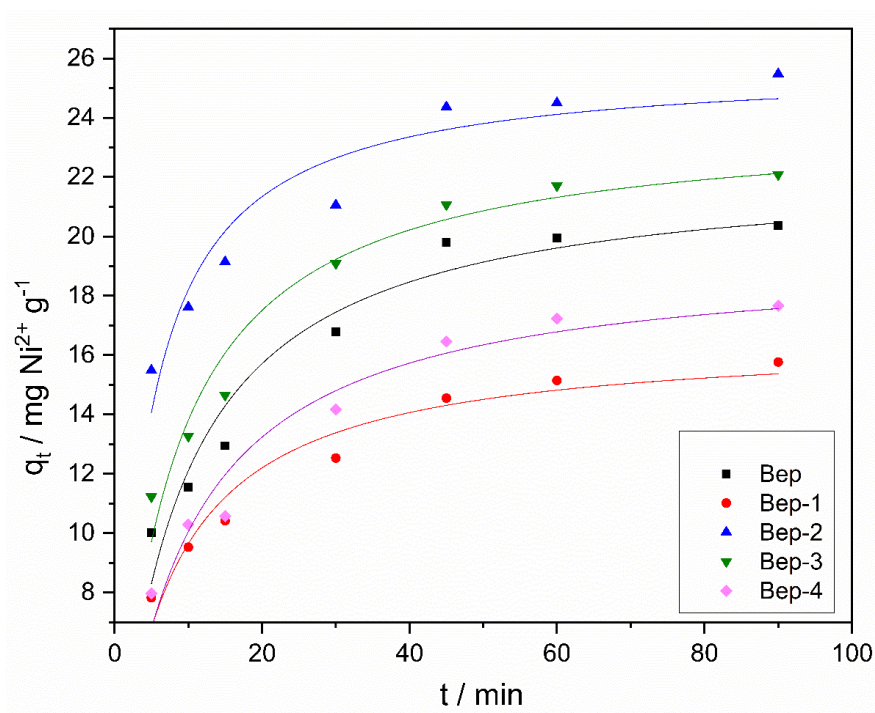
Број експеримента	Концентрација контаминанта/ mg dm ⁻³		
	Pb ²⁺	Cr(VI)	Se(IV)
1	0,87	1,39	2,80
2	1,20	1,43	3,12
3	1,68	1,66	4,16
4	4,07	3,02	8,25

5	0,82	1,26	2,64
6	1,11	1,32	3,01
7	1,56	1,50	3,83
8	3,88	2,87	8,07
9	0,78	1,14	2,47
10	0,99	1,21	2,90
11	1,44	1,34	3,50
12	3,66	2,72	7,89
13	6,58	7,58	9,94
14	5,83	6,43	9,56
15	4,98	5,36	9,02
16	4,49	3,89	8,07
17	6,35	7,26	9,12
18	5,60	6,11	9,01
19	4,85	5,09	8,43
20	4,35	3,68	7,91
21	6,11	6,93	8,67
22	5,38	5,79	8,54
23	4,70	4,82	8,42
24	4,20	3,48	7,74

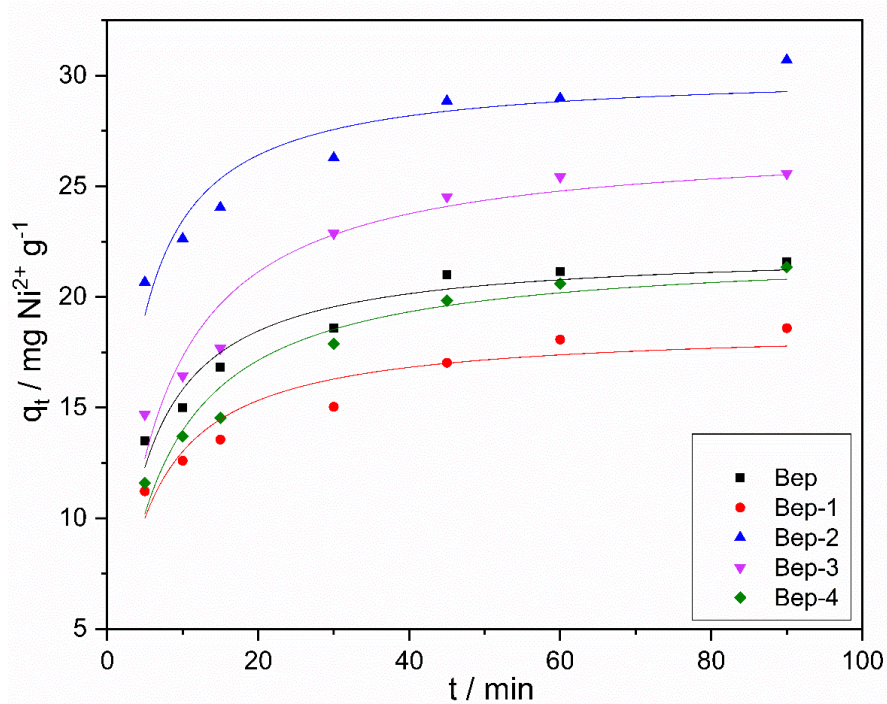
Табела П7: Резултати адсорпције олова, хромата и селенита на узорку АВер-2

Број експеримента	Концентрација контаминанта/ mg dm ⁻³		
	Pb ²⁺	Cr(VI)	Se(IV)
1	1,59	1,46	2,20
2	1,90	1,58	2,49
3	2,42	1,87	2,69
4	5,01	3,65	4,07
5	1,51	1,36	1,97
6	1,80	1,49	2,25
7	2,32	1,75	2,42
8	4,75	3,41	3,87
9	1,44	1,26	1,74
10	1,71	1,41	1,99
11	2,18	1,63	2,15
12	4,53	3,18	3,66
13	7,95	8,02	10,24
14	7,01	7,15	8,78
15	6,52	6,14	7,22
16	5,39	4,81	4,02
17	7,63	7,62	10,02
18	6,76	6,79	8,36
19	6,24	5,83	6,85
20	5,17	4,57	3,93
21	7,25	7,22	9,79
22	6,30	6,44	7,92

23	5,86	5,53	6,48
24	4,95	4,33	3,84



Слика П22: Тренд уклањања никла у зависности од времена на узорцима серије Веп ($C(\text{Ni})_{\text{II}} \approx 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} \leq 7.50$, $T = 308 \text{ K}$, $m/V = 8:60 \text{ g dm}^{-3}$)



Слика П23: Тренд уклањања никла у зависности од времена на узорцима серије Веп ($C(\text{Ni})_{\text{II}} \approx 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} \leq 7.50$, $T = 318 \text{ K}$, $m/V = 8:60 \text{ g dm}^{-3}$)

Табела П8: ПДР и ANOVA параметри кинетике уклањања тешких метала на узорцима серије Вер

Адсорбент	Параметри	температура/ К		
		298	308	318
Вер	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	19,280	22,769	23,838
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,00816	0,009053	0,010339
	R^2	0,98027	0,93111	0,92022
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,33371	1,06725	0,65955
	$\sigma (k_2)/^*$	0,00107	0,00122	0,00217
	χ^2	0,18519	1,31563	0,83234
	F вредност	4285	715	1433
	$Prob>F$	1,574E-8	1,368E-6	2,423E-7
Вер-1	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	14,269	17,147	19,695
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,005939	0,006974	0,008211
	R^2	0,99536	0,94176	0,87051
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,25354	0,64435	0,75321
	$\sigma (k_2)/^*$	0,0003819	0,00167	0,00316
	χ^2	0,04787	0,54856	1,04533
	F вредност	6935	1006	789
	$Prob>F$	4,736E-9	5,841E-7	1,068E-6
Вер-2	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	22,045	26,856	31,726
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,006412	0,006770	0,007142
	R^2	0,98536	0,90036	0,87616
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,38092	0,88677	0,87855
	$\sigma (k_2)/^*$	0,0007112	0,00204	0,00254
	χ^2	0,21284	1,47593	1,71034
	F вредност	4599	1082	1407
	$Prob>F$	1,320E-8	4,876E-7	2,536E-7
Вер-3	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	20,588	24,114	27,573
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,005038	0,005491	0,005906
	R^2	0,98997	0,94908	0,91251
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,41671	0,88065	1,09223
	$\sigma (k_2)/^*$	0,0004699	0,00108	0,00147
	χ^2	0,1777	1,01244	1,8692
	F вредност	4267	1125	859
	$Prob>F$	1,591E-8	4,420E-7	8,650E-7
Вер-4	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	15,820	19,679	22,915
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,004387	0,005185	0,006159
	R^2	0,98838	0,94444	0,93262
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,41788	0,88483	0,7969
	$\sigma (k_2)/^*$	0,0005488	0,00120	0,00154
	χ^2	0,16504	0,83474	0,97402
	F вредност	3418	813	1088
	$Prob>F$	2,768E-8	9,929E-7	4,805E-7
Вер-2**	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	38,827	47,905	62,892
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,000557	0,000992	0,001130
	R^2	0,98691	0,99527	0,99643
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,42179	1,22811	1,30785
	$\sigma (k_2)/^*$	0,0001198	8,979E-5	8,059E-5

	χ^2	0,15983	0,56407	0,41347
	<i>F</i> вредност	4086	4698	5140
	<i>Prob>F</i>	4,824E-8	1,251E-8	1,204E-8
	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	30,053	39,961	46,52
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	8,461E-4	0,00138	0,00146
	R^2	0,9692	0,9852	0,9843
Вер-2***	$\sigma(q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	1,8434	0,6784	0,3720
	$\sigma(k_2)/^*$	9,975E-5	8,173E-5	4,344E-5
	χ^2	0,14053	0,18619	0,10251
	<i>F</i> вредност	5234	10023	29407
	<i>Prob>F</i>	7,023E-8	1,148E-9	4,186E-10

* величина има исту јединицу као и константа k_2

** подаци добијени корелацијом експерименталних података кинетике уклањања олова на узорку Вер-2

*** подаци добијени корелацијом експерименталних података кинетике уклањања кадмијума на узорку Вер-2

R^2 – коефицијент детерминације

σ – стандардна грешка детерминисаног параметра

χ^2 – хи квадрат

Prob>F – *p* вредност *F* теста

Табела П9: ПДР и ANOVA параметри кинетике уклањања олова на узорцима серије АВер

Адсорбент	Параметри	Температура/ К		
		298	308	298
АВер	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	44,5716	44,0069	44,7172
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,001175	0,001798	0,002514
	R^2	0,98246	0,93846	0,95665
	$\sigma(q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	1,98245	0,92531	1,05344
	$\sigma(k_2)/^*$	1,9956E-4	0,00109	7,3399E-4
	χ^2	1,70232	2,11705	1,60063
	<i>F</i> вредност	1718	22698	1467
	<i>Prob>F</i>	1,5405E-7	7,69509E-8	2,28537E-7
АВер-1	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	55,8134	57,0994	58,4064
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,003893	0,004171	0,004456
	R^2	0,95273	0,93314	0,93444
	$\sigma(q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	1,14226	0,81784	0,85207
	$\sigma(k_2)/^*$	6,831E-4	0,00131	0,00124
	χ^2	3,04527	1,8734	1,94349
	<i>F</i> вредност	2599	2959	2619
	<i>Prob>F</i>	5,4848E-8	3,9687E-8	5,3832E-8
АВер-2	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	49,8065	50,9676	52,3644
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,001693	0,002095	0,002552
	R^2	0,93522	0,91065	0,93839
	$\sigma(q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	2,43017	1,13888	1,15188
	$\sigma(k_2)/^*$	5,021E-4	3,217E-4	9,222E-4
	χ^2	6,17315	3,2296	2,4879

	<i>F</i> вредност	755	1566	1376
	<i>Prob>F</i>	1,19296E-6	1,94042E-7	2,67964E-7

* величина има исту јединицу као и константа k_2

Табела П10: ПДР и ANOVA параметри кинетике уклањања хромата на узорцима серије АВер

адсорбент	параметри	температура/ К		
		298	308	318
АВер	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	23,390	24,548	25,620
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,003256	0,003292	0,003326
	R^2	0,96513	0,94975	0,91641
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,81306	0,91728	1,09521
	$\sigma (k_2)/^*$	8,105E-4	9,986E-4	0,00136
	χ^2	0,75285	1,10538	1,83314
	<i>F</i> вредност	1466	1155	799
	<i>Prob>F</i>	2,286E-7	4,14094E-7	1,03514E-6
АВер-1	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	65,7014	66,1398	66,9609
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	9,662E-4	0,001153	0,001342
	R^2	0,97757	0,97066	0,96308
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	2,12218	1,99794	1,88427
	$\sigma (k_2)/^*$	2,261E-4	2,931E-4	3,705E-4
	χ^2	2,62078	3,17034	3,67807
	<i>F</i> вредност	1525	1388	1314
	<i>Prob>F</i>	2,07422E-7	2,61987E-7	3,00634E-7
АВер-2	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	56,5753	56,7659	57,7095
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	9,071E-4	0,001176	0,001442
	R^2	0,97763	0,95984	0,93777
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	2,20817	2,19964	2,12245
	$\sigma (k_2)/^*$	2,285E-4	3,679E-4	5,479E-4
	χ^2	1,98886	3,22333	4,48686
	<i>F</i> вредност	1330	943	773
	<i>Prob>F</i>	2,91641E-7	6,8689E-7	1,12608E-6

* величина има исту јединицу као и константа k_2

Табела П11: ПДР и ANOVA параметри кинетике уклањања селенита на узорцима серије АВер

адсорбент	параметри	температура/ К		
		298	308	318
АВер	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	38,937	35,2404	30,831
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,001068	0,002271	0,003577
	R^2	0,91028	0,95844	0,98199
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	1,41639	1,67784	1,65371
	$\sigma (k_2)/^*$	2,477E-4	5,21E-4	0,001081
	χ^2	5,9823	1,8281	1,05853
	<i>F</i> вредност	732	864	1622
	<i>Prob>F</i>	1,29068E-6	8,52663E-7	1,779E-7
АВер-1	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	47,5618	47,8391	48,4940

	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	0,00248	0,003608	0,005287
	R^2	0,93715	0,9268	0,92006
	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	0,92774	1,13117	1,06769
	$\sigma (k_2)/^*$	0,00146	0,00159	0,00128
	χ^2	3,7563	2,8723	1,67593
	F вредност	470	845	904
	$Prob>F$	3,86017E-6	9,0053E-7	7,61393E-7
	$q_e/ \text{mg g}^{-1}$	88,277	82,788	79,204
	$k_2/ \text{g (min mg)}^{-1}$	3,241E-4	4,184E-4	5,260E-4
	R^2	0,9631	0,97205	0,97919
ABep-2	$\sigma (q_e)/ \text{mg g}^{-1}$	8,2117	5,32953	3,59924
	$\sigma (k_2)/^*$	1,144E-4	1,221E-4	1,266E-4
	χ^2	12,78469	8,90356	6,12769
	F вредност	645	985	1521
	$Prob>F$	1,76631E-6	6,16593E-7	2,08627E-7

* величина има исту јединицу као и константа k_2

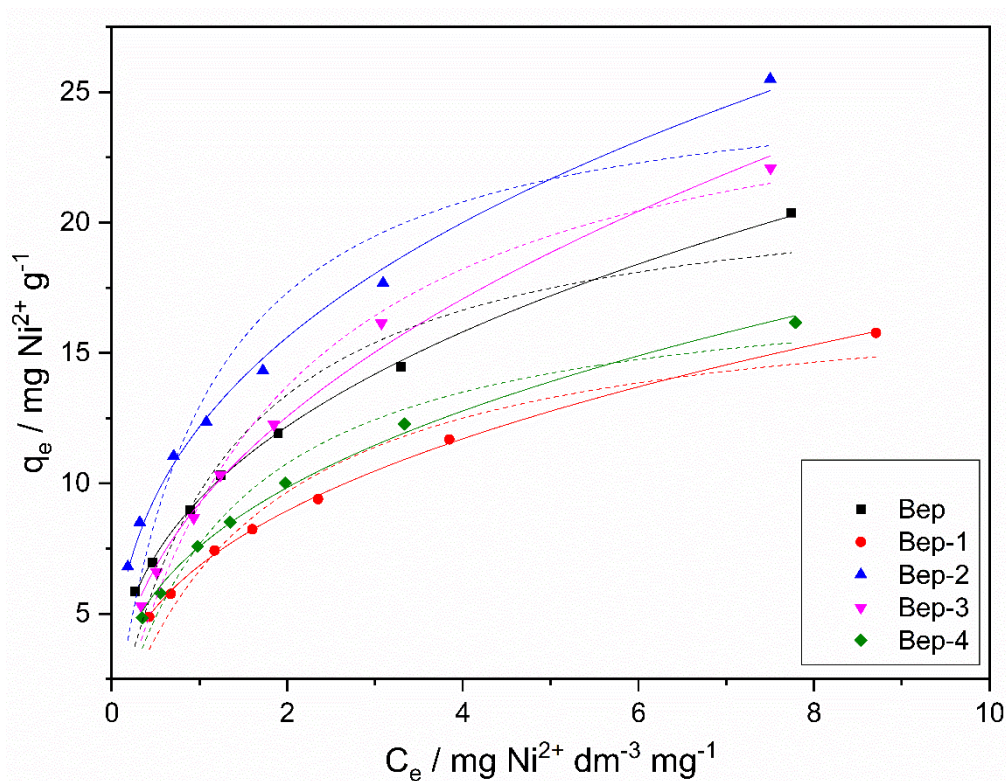
Табела П12: Параметри Ленгмирове и Фројндлихове адсорпционе изотерме уклањања никла на узорцима Вер серије уз одабране вредности ANOVA статистичких параметара

Адсорбент	Модел	Параметри	Температура/ К		
			298	308	318
Вер	Ленгмир	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	18,89	21,95	24,82
		$K_L/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,734	0,738	0,762
		R^2	0,869	0,906	0,928
		$\sigma (q_m)/ \text{mg g}^{-1}$	2,0594	2,17026	2,22767
		$\sigma (K_L)/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,25075	0,20962	0,18957
		χ^2	2,279	2,308	2,360
		F вредност	180	222	265
		$Prob>F$	4,0909E-5	2,4621E-5	1,594E-5
	Фројндлих	$K_F/ \text{mg g}^{-1} (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	8,372	9,397	10,547
		$1/n$	0,358	0,375	0,385
		R^2	0,996	0,999	0,998
		$\sigma (K_F)/^*$	0,11308	0,06671	0,11355
		$\sigma (1/n)$	0,009316	0,004928	0,007552
		χ^2	0,065	0,023	0,068
F вредност		6399	22382	9216	
	$Prob>F$	5,784E-9	2,531E-10	2,325E-9	
Вер-1	Ленгмир	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	13,33	17,68	21,68
		$K_L/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,561	0,576	0,631
		R^2	0,882	0,936	0,957
		$\sigma (q_m)/ \text{mg g}^{-1}$	1,35286	1,45459	1,50625
		$\sigma (K_L)/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,17428	0,12865	0,11628
		χ^2	0,866	0,891	0,971
		F вредност	236	364	486

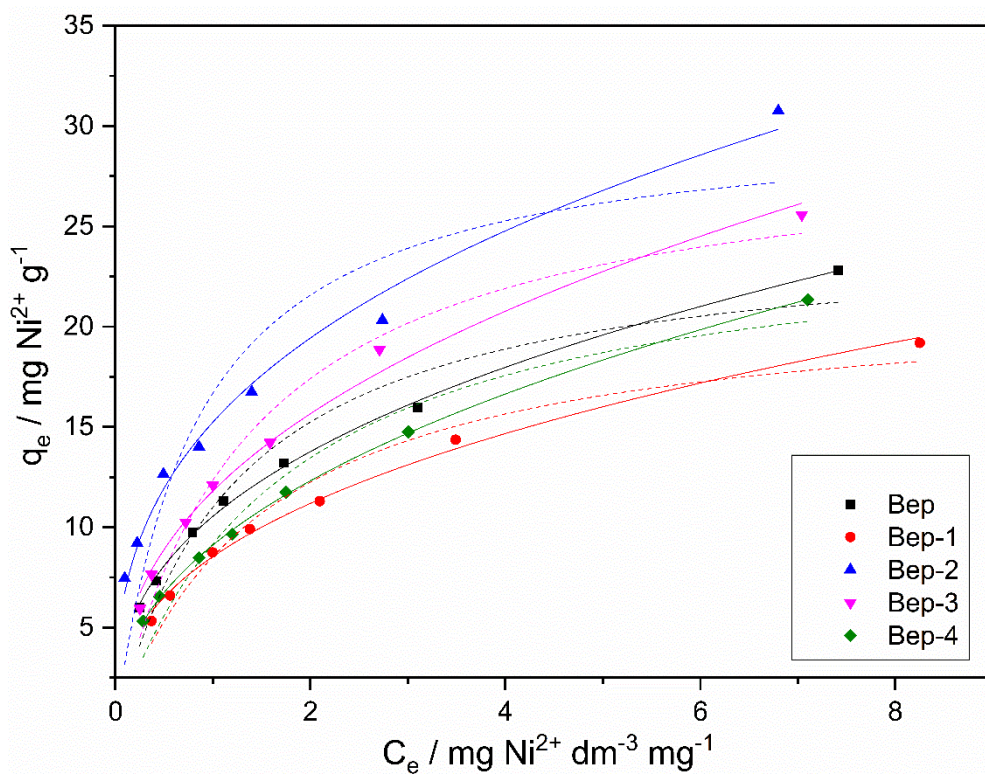
		<i>Prob>F</i>	2,104E-5	7,260E-6	3,560E-6	
	Фројндлих	$K_F/ \text{mg g}^{-1}$ $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	5,402	6,848	8,537	
		<i>I/n</i>	0,366	0,388	0,391	
		<i>R</i> ²	0,995	0,999	0,994	
		$\sigma (K_F)/*$	0,0929	0,05664	0,15931	
		$\sigma (I/n)$	0,01123	0,005462	0,01257	
		χ^2	0,040	0,016	0,129	
		<i>F вредност</i>	5215	20996	3680	
		<i>Prob>F</i>	9,644E-9	2,969E-10	2,303E-8	
Вер-2		Ленгмир	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	20,68	26,03	30,51
	$K_L/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$		0,817	0,879	1,083	
	<i>R</i> ²		0,864	0,854	0,813	
	$\sigma (q_m)/ \text{mg g}^{-1}$		2,18413	3,11539	4,23147	
	$\sigma (K_L)/ \text{dm}^3$ mg^{-1}		0,30597	0,34345	0,50141	
	χ^2		3,102	5,800	11,561	
	<i>F вредност</i>		171	132	89	
	<i>Prob>F</i>		4,627E-5	8,738E-5	8,207E-4	
	Фројндлих		$K_F/ \text{mg g}^{-1}$ $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	9,779	12,171	15,241
		<i>I/n</i>	0,342	0,358	0,351	
		<i>R</i> ²	0,994	0,995	0,986	
		$\sigma (K_F)/*$	0,16729	0,19888	0,39362	
		$\sigma (I/n)$	0,01173	0,01137	0,01832	
		χ^2	0,146	0,212	0,849	
		<i>F вредност</i>	3703	3679	1256	
		<i>Prob>F</i>	2,267E-8	2,304E-8	3,366E-7	
		Вер-3	Ленгмир	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	23,63	27,08
	$K_L/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$			0,434	0,547	0,741
<i>R</i> ²	0,977			0,976	0,967	
$\sigma (q_m)/ \text{mg g}^{-1}$	1,56344			1,70433	1,97671	
$\sigma (K_L)/ \text{dm}^3$ mg^{-1}	0,05818			0,07487	0,12024	
χ^2	0,533			0,818	1,528	
<i>F вредност</i>	747			701	507	
<i>Prob>F</i>	1,227E-6			1,435E-6	3,207E-6	
Фројндлих	$K_F/ \text{mg g}^{-1}$ $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$			7,097	9,243	11,804
	<i>I/n</i>		0,467	0,442	0,408	
	<i>R</i> ²		0,990	0,991	0,990	
	$\sigma (K_F)/*$		0,21073	0,23965	0,29721	
	$\sigma (I/n)$		0,01962	0,01779	0,01790	
	χ^2		0,223	0,297	0,477	
	<i>F вредност</i>		1790	1933	1631	
	<i>Prob>F</i>		1,390E-7	1,148E-7	1,755E-7	
	Вер-4		Ленгмир	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	14,36	18,10
$K_L/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$				1,340	1,384	1,506
<i>R</i> ²		0,936		0,957	0,942	
$\sigma (q_m)/ \text{mg g}^{-1}$		1,06968		1,20269	2,42707	

		$\sigma (K_L)/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,15522	0,12871	0,1299
		χ^2	0,586	0,665	1,770
		F вредност	411	523	293
		$Prob>F$	5,397E-6	2,965E-6	1,243E-5
	Фројндлих	$K_F/ \text{mg g}^{-1} (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	6,206	7,577	9,177
		$1/n$	0,361	0,377	0,435
		R^2	0,995	0,995	0,999
		$\sigma (K_F)/*$	0,09588	0,11993	0,05416
		$\sigma (1/n)$	0,01074	0,01112	0,004193
		χ^2	0,045	0,074	0,015
		F вредност	5332	4732	34379
		$Prob>F$	9,122E-9	1,229E-8	8,658E-11

* величина има исту јединицу као и Фројндлихова константа K_F



Слика П24: Резултати равнотежне адсорпције никла на узорцима серије Вер корелисани Ленгмировим (пуне линије) и Фројндлиховим (испрекидане линије) на $T=308 \text{ K}$



Слика П25: Резултати равнотежне адсорпције никла на узорцима серије Вер корелисани Ленгмировим (пуне линије) и Фројндлиховим (испрекидане линије) на $T=318\text{ K}$

Табела П13: Параметри Ленгмирове и Фројндлихове адсорпционе изотерме ($T=298\text{ K}$) уклањања олова на узорцима АВер серије уз одабране вредности ANOVA статистичких параметара

Модел	Параметри	Адсорбент		
		АВер	АВер-1	АВер-2
Ленгмир	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	30,21	48,64	40,36
	$K_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	1,494	0,7928	0,692
	R^2	0,9990	0,9375	0,9613
	$\sigma (q_m) / \text{mg g}^{-1}$	0,2922	5,768	3,554
	$\sigma (K_L) / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,03993	0,2176	0,1406
	χ^2	0,05823	8,10375	3,34059
	F вредност	17028	181	329
	$Prob>F$	5,013E-10	4,040E-5	9,312E-6
Фројндлих	$K_F / \text{mg g}^{-1} (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	15,826	19,674	15,336
	$1/n$	0,3344	0,4646	0,4608
	R^2	0,9101	0,9991	0,9979
	$\sigma (K_F) / *$	0,9402	0,1494	0,1817
	$\sigma (1/n)$	0,04401	0,00622	0,00912
	χ^2	5,2744	0,11483	0,17613
	F вредност	185	12974	6297
	$Prob>F$	3,824E-5	9,990E-10	6,019E-9

* величина има исту јединицу као и Фројндлихова константа K_F

Табела П14: Параметри Ленгмирове и Фројндлихове адсорпционе изотерме (Т=298 К) уклањања хромата на узорцима АВер серије уз одабране вредности ANOVA статистичких параметара

Модел	Параметри	Адсорбент		
		АВер	EV-A	EV-B
Ленгмир	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	23,10	54,14	41,55
	$K_L/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,7912	0,8077	0,9711
	R^2	0,9055	0,9982	0,9962
	$\sigma (q_m)/ \text{mg g}^{-1}$	2,524	1,1220	1,0402
	$\sigma (K_L)/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,2229	0,03602	0,05732
	χ^2	2,6408	0,26589	0,37501
	F вредност	191	5969	3322
	$Prob>F$	3,536E-5	6,880E-9	2,974E-8
Фројндлих	$K_F/ \text{mg g}^{-1}$ $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	9,7312	21,417	18,088
	$1/n$	0,4012	0,5031	0,4339
	R^2	0,9969	0,9795	0,9645
	$\sigma (K_F)/*$	0,1263	0,7754	0,8052
	$\sigma (1/n)$	0,0095	0,0314	0,03553
	χ^2	0,08548	3,0972	3,5747
	F вредност	5992	510	346
	$Prob>F$	6,814E-9	3,161E-6	8,249E-6

* величина има исту јединицу као и Фројндлихова константа K_F

Табела П15: Параметри Ленгмирове и Фројндлихове адсорпционе изотерме (Т=298 К) уклањања селенита на узорцима АВер серије уз одабране вредности ANOVA статистичких параметара

Модел	Параметри	Адсорбент		
		АВер	EV-A	EV-B
Ленгмир	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	38,92	58,57	120,5
	$K_L/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,4833	0,2801	0,2488
	R^2	0,9238	0,9910	0,9981
	$\sigma (q_m)/ \text{mg g}^{-1}$	4,529	3,387	5,236
	$\sigma (K_L)/ \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	0,1327	0,03113	0,01748
	χ^2	5,7952	1,1612	0,66939
	F вредност	197	1290	4664
	$Prob>F$	3,279E-5	3,144E-7	1,274E-8
Фројндлих	$K_F/ \text{mg g}^{-1}$ $(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$	12,891	13,206	23,188
	$1/n$	0,4448	0,5643	0,6896
	R^2	0,9967	0,9945	0,9968
	$\sigma (K_F)/*$	0,2224	0,3720	0,4826
	$\sigma (1/n)$	0,01107	0,01832	0,0176
	χ^2	0,25077	0,71747	1,1283
	F вредност	4621	2090	2766
	$Prob>F$	1,304E-8	9,446E-8	4,697E-8

* величина има исту јединицу као и Фројндлихова константа K_F

Табела П16: Вредности параметра $1/n$ (Фројндлихова адсорпциона изотерма) за све тестиране парове адсорбент/адсорбат у функцији температуре

Адсорбент	Температура/ К			Адсорбат
	298	308	318	
АВер	0,4181	0,4204	0,4221	Pb ²⁺
АВер-1	0,4507	0,4517	0,4519	
АВер-2	0,4764	0,4879	0,4986	
АВер	0,3935	0,4021	0,4083	Cr(VI)
АВер-1	0,5743	0,5787	0,5813	
АВер-2	0,5100	0,5192	0,5273	
АВер	0,5924	0,5670	0,5633	Se(IV)
АВер-1	0,4354	0,4341	0,4319	
АВер-2	0,7232	0,7038	0,6823	

Табела П17: Подаци који се користе за израчунавање изостеричне топлоте адсорпције тешких метала на Вер серији адсорбената

Адсорбент	Полутант	$m_{адс}:V_{пад}*/g\ dm^{-3}$	$\ln(C_e/(mmol\ dm^{-3}))$	T^{-1}/K^{-1}	
Вер	Ni	8:6	-5,34238	0,003354	
			-5,45676	0,003245	
			-5,54357	0,003143	
			-3,75382	0,003354	
			-3,85615	0,003245	
			-3,91853	0,003143	
		8:15	-1,98412	0,003354	
			-2,02542	0,003245	
			-2,06849	0,003143	
			8:60	-4,78869	0,003354
				-4,91833	0,003245
				-5,06733	0,003143
-3,46987	0,003354				
-3,60024	0,003245				
-3,75019	0,003143				
Вер-1	Ni	8:15	-1,85699	0,003354	
			-1,90808	0,003245	
			-1,96193	0,003143	
			8:60	-5,38086	0,003354
				-5,77109	0,003245
				-6,41985	0,003143
-3,80991	0,003354				
-3,99647	0,003245				
-4,22602	0,003143				
Вер-2	Ni	8:15	-1,96814	0,003354	
			8:60	-5,38086	0,003354
				-5,77109	0,003245
				-6,41985	0,003143
				-3,80991	0,003354
				-3,99647	0,003245
-4,22602	0,003143				

			-2,05737	0,003245
			-2,15535	0,003143
			-4,9362	0,003354
		8:6	-5,16098	0,003245
			-5,45139	0,003143
			-3,68361	0,003354
Вер-3	Ni	8:15	-3,85918	0,003245
			-4,07227	0,003143
			-1,99295	0,003354
		8:60	-2,0567	0,003245
			-2,12066	0,003143
			-4,96143	0,003354
		8:6	-5,12753	0,003245
			-5,32683	0,003143
			-3,6668	0,003354
Вер-4	Ni	8:15	-3,77216	0,003245
			-3,88995	0,003143
			-1,9707	0,003354
		8:60	-2,01956	0,003245
			-2,11217	0,003143
			-4,50513	0,003354
		8:6	-4,64354	0,003245
			-4,8451	0,003143
			-3,49313	0,003354
Вер-2	Pb	8:15	-3,61405	0,003245
			-3,78082	0,003143
			-1,94591	0,003354
		8:60	-2,00148	0,003245
			-2,07751	0,003143
			-4,49643	0,003354
		8:6	-4,69146	0,003245
			-4,93514	0,003143
			-3,52553	0,003354
Вер-2	Cd	8:15	-3,66197	0,003245
			-3,87085	0,003143
			-2,00248	0,003354
		8:60	-2,07709	0,003245
			-2,16755	0,003143

* $m_{адс}:V_{рад}^*/g\ dm^{-3}$ представља однос масе адсорбента и запремине раствора адсорбата, односно дозу адсорбата

Табела П18: Подаци који се користе за израчунавање изостеричне топлоте адсорпције полутаната на АВер серији адсорбената

Адсорбент	Полутант	$m_{адс}:V_{рад}^*/g\ dm^{-3}$	$\ln(C_e/(mmol\ dm^{-3}))$	T^{-1}/K^{-1}
			-7,12945	0,003354
АВер	Pb ²⁺	8:6	-7,2308	0,003245
			-7,3436	0,003143
		8:15	-5,90461	0,003354

			-5,95591	0,003245
			-6,00997	0,003143
			-3,51561	0,003354
		8:60	-3,54861	0,003245
			-3,58623	0,003143
			-7,77553	0,003354
		8:6	-7,82864	0,003245
			-7,88473	0,003143
ABep-1	Pb ²⁺	8:15	-5,95637	0,003354
			-6,02284	0,003245
			-6,09404	0,003143
			-3,82961	0,003354
		8:60	-3,86351	0,003245
			-3,8986	0,003143
			-7,17254	0,003354
		8:6	-7,22085	0,003245
			-7,27163	0,003143
ABep-2	Pb ²⁺	8:15	-5,70475	0,003354
			-5,76447	0,003245
			-5,82798	0,003143
			-3,64914	0,003354
		8:60	-3,69081	0,003245
			-3,7343	0,003143
			-5,46529	0,003354
		8:6	-5,5606	0,003245
			-5,66597	0,003143
ABep	Cr(VI)	8:15	-3,93628	0,003354
			-3,99721	0,003245
			-4,0621	0,003143
			-2,0641	0,003354
		8:60	-2,09487	0,003245
			-2,12662	0,003143
			-5,92445	0,003354
		8:6	-6,01868	0,003245
			-6,12272	0,003143
ABep-1	Cr(VI)	8:15	-4,75525	0,003354
			-4,83669	0,003245
			-4,92535	0,003143
			-2,59276	0,003354
		8:60	-2,6469	0,003245
			-2,70413	0,003143
			-5,87532	0,003354
		8:6	-5,947	0,003245
			-6,02343	0,003143
ABep-2	Cr(VI)	8:15	-4,58134	0,003354
			-4,65943	0,003245
			-4,74413	0,003143
			-2,38047	0,003354
		8:60	-2,43187	0,003245
			-2,48583	0,003143
ABep	Se(IV)	8:6	-5,46107	0,003354

			-5,33653	0,003245
			-5,0661	0,003143
			-4,19709	0,003354
		8:15	-4,05049	0,003245
			-3,92265	0,003143
			-2,40043	0,003354
		8:60	-2,29829	0,003245
			-2,20562	0,003143
			-5,64119	0,003354
		8:6	-5,70132	0,003245
			-5,76771	0,003143
			-4,13982	0,003354
ABep-1	Se(IV)	8:15	-4,17317	0,003245
			-4,20767	0,003143
			-2,28203	0,003354
		8:60	-2,30138	0,003245
			-2,32241	0,003143
			-5,88307	0,003354
		8:6	-5,99248	0,003245
			-6,11535	0,003143
			-4,70792	0,003354
ABep-2	Se(IV)	8:15	-4,78446	0,003245
			-4,86734	0,003143
			-2,93386	0,003354
		8:60	-2,97766	0,003245
			-3,02347	0,003143

* $m_{\text{адс}} \cdot V_{\text{рад}}^* / \text{g dm}^{-3}$ представља однос масе адсорбента и запремине раствора адсорбата, односно дозу адсорбента

Табела П19: Адсорпциони капацитети никла, кадмијума и олова у експериментима компететивне адсорпције на узорцима серије Веп (Т=298 К)

Адсорбент	$m:V / \text{g dm}^{-3}$	Ni $q_m / \text{mol g}^{-1}$	Cd $q_m / \text{mol g}^{-1}$	Pb $q_m / \text{mol g}^{-1}$
Веп	8:6	1,57584E-05	4,33958E-05	7,82408E-05
	8:8	1,74662E-05	4,47597E-05	8,47912E-05
	8:12	2,32107E-05	5,09591E-05	0,000104079
	8:24	3,9202E-05	7,24091E-05	0,000161213
	8:60	6,36547E-05	7,2781E-05	0,000262744
	$q_m / \text{mol g}^{-1}$ према ЛАИ*	9,03004E-05	7,82849E-05	9,70077E-05
Веп-1	8:6	1,54611E-05	3,74782E-05	6,77309E-05
	8:8	1,71367E-05	3,86561E-05	7,34014E-05
	8:12	2,27727E-05	4,40101E-05	9,00978E-05
	8:24	3,84623E-05	6,25351E-05	0,000139557
	8:60	6,24537E-05	6,28563E-05	0,00022745
	$q_m / \text{mol g}^{-1}$	8,85966E-05	6,76096E-05	8,39768E-05

		према ЛАИ*		
Вер-2	8:6	4,06E-05	3,50E-05	2,15E-04
	8:8	4,50E-05	3,61E-05	2,33E-04
	8:12	5,98E-05	4,11E-05	2,86E-04
	8:24	1,01E-04	5,84E-05	4,43E-04
	8:60	1,64E-04	5,87E-05	7,22E-04
	$q_m/\text{mol g}^{-1}$ према ЛАИ*	2,3265E-04	6,3139E-05	2,6657E-04
Вер-3	8:6	2,3489E-05	5,81899E-05	0,000126
	8:8	2,6035E-05	6,00187E-05	0,000137
	8:12	3,4597E-05	6,83315E-05	0,000168
	8:24	5,8433E-05	9,7094E-05	0,00026
	8:60	9,4882E-05	9,75927E-05	0,000424
	$q_m/\text{mol g}^{-1}$ према ЛАИ*	0,0001346	0,000104973	0,000156
Вер-4	8:6	1,72451E-05	4,3889E-05	7,66838E-05
	8:8	1,9114E-05	4,5268E-05	8,31038E-05
	8:12	2,54004E-05	5,1538E-05	0,000102007
	8:24	4,29003E-05	7,3232E-05	0,000158004
	8:60	6,96598E-05	7,3608E-05	0,000257515
	$q_m/\text{mol g}^{-1}$ према ЛАИ*	9,88193E-05	7,9174E-05	9,50772E-05

* ЛАИ – Ленгмирова адсорпциона изотерма

Табела П20: Адсорпциони капацитети и равнотежне концентрације хромата и селенита у експериментима компететивне адсорпције на узорцима серије АВер (Т=298 К)

Адсорбент	$m:V/\text{g dm}^{-3}$	Cr(VI)		Se(IV)	
		$C_e/\text{mmol dm}^{-3}$	$q_m/\text{mmol g}^{-1}$	$C_e/\text{mmol dm}^{-3}$	$q_m/\text{mmol g}^{-1}$
АВер	8:6	0,18410	0,064520	0,10669	0,16284
	8:8	0,18316	0,071513	0,10600	0,16795
	8:12	0,18003	0,095033	0,10290	0,19122
	8:24	0,17130	0,16051	0,092173	0,27170
	8:60	0,15795	0,26062	0,091987	0,27310
	$q_m/\text{mol g}^{-1}$ према ЛАИ*	0,14759	0,26674	0,090102	0,28147
АВер-1	8:6	0,17179	0,15686	0,088317	0,30063
	8:8	0,16952	0,17386	0,087057	0,31007
	8:12	0,16190	0,23104	0,081331	0,35302
	8:24	0,14067	0,39021	0,061518	0,50162
	8:60	0,10822	0,63361	0,061174	0,50419
	$q_m/\text{mol g}^{-1}$ према ЛАИ*	0,072855	0,89884	0,056091	0,54232
АВер-2	8:6	0,15976	0,24702	0,057688	0,53034
	8:8	0,15619	0,27379	0,055466	0,54700
	8:12	0,14419	0,36383	0,045364	0,62277
	8:24	0,11077	0,61450	0,010412	0,88491
	8:60	0,059658	0,99781	0,0098063	0,88945

$q_m/\text{mol g}^{-1}$ према ЛАИ*	0,0039667	1,4155	8,3867E-04	0,95671
---------------------------------------	-----------	--------	------------	---------

* ЛАИ – Ленгмирова адсорпциона изотерма

Табела П21: Експериментални подаци уклањања олова на Вер-2 у колони

Запремина/ dm^3	C_i/C_{Π}		
	$Q=1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$Q=2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$Q=3,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
0,1	5,89E-04	2,94E-04	3,85E-03
0,2	8,42E-04	9,26E-04	8,59E-03
0,3	5,12E-03	0,00117	0,01659
0,4	7,57E-03	0,01234	0,028744
0,5	0,0212	0,02407	0,049481
0,6	0,0365	0,04030	0,070229
0,7	0,0500	0,06075	0,081784
0,8	0,0678	0,07459	0,103409
0,9	0,0802	0,1077	0,125722
1,0	0,0998	0,1302	0,162082
1,1	0,1152	0,1593	0,1929
1,2	0,1455	0,1955	0,226678
1,3	0,1616	0,2132	0,261064
1,4	0,1967	0,2484	0,296049
1,5	0,2308	0,2929	0,342529
1,6	0,2634	0,3311	0,40877
1,7	0,2995	0,3636	0,441202
1,8	0,3321	0,4063	0,48535
1,9	0,3785	0,4560	0,526266
2,0	0,4174	0,4893	0,576914
2,1	0,4520	0,5311	0,621061
2,2	0,4963	0,5806	0,656026
2,3	0,5358	0,6216	0,6979
2,4	0,5702	0,6578	0,742765
2,5	0,6124	0,6878	0,772466
2,6	0,6412	0,6924	0,796842
2,7	0,6796	0,7153	0,832914
2,8	0,7113	0,7244	0,852435
2,9	0,7344	0,7636	0,869982
3,0	0,7670	0,7876	0,885336
3,1	0,7977	0,8080	0,90727
3,2	0,7992	0,8379	0,921218
3,3	0,8114	0,8584	0,949872
3,4	0,8260	0,8836	0,95701
3,5	0,8354	0,8989	0,962294
3,6	0,8534	0,9115	0,967878
3,7	0,8745	0,9267	0,975943
3,8	0,8920	0,9423	0,984019
3,9	0,9074	0,9522	0,99023
4,0	0,9194	0,9600	0,992015

4,1	0,9333	0,9685	0,993899
4,2	0,9472	0,9742	0,99600
4,3	0,9571	0,9820	0,99702
4,4	0,9713	0,9924	1
4,5	0,9782	0,9997	1
4,6	0,9921	1	1
4,7	0,9987	1	1
4,8	1	1	1

Табела П22: Експериментални подаци уклањања кадмијума на Вер-2 у колони

Запремина/ dm ³	<i>C_v/C_п</i>		
	Q=1,0 cm ³ min ⁻¹	Q=2,0 cm ³ min ⁻¹	Q=3,0 cm ³ min ⁻¹
0,1	4,71E-03	0,0200	0,0399
0,2	0,0356	0,0509	0,0831
0,3	0,0717	0,1052	0,1492
0,4	0,1420	0,1911	0,2374
0,5	0,2263	0,3083	0,3986
0,6	0,3201	0,4162	0,5034
0,7	0,4218	0,5305	0,6253
0,8	0,5225	0,5961	0,6535
0,9	0,6399	0,6861	0,7085
1,0	0,6938	0,7629	0,7877
1,1	0,7714	0,8232	0,8500
1,2	0,8323	0,8777	0,9063
1,3	0,8874	0,9179	0,9478
1,4	0,9281	0,9398	0,9704
1,5	0,9503	0,9569	0,9880
1,6	0,9675	0,9672	0,9987
1,7	0,9780	0,9674	0,9981
1,8	0,9774	0,9733	0,9994
1,9	0,9783	0,9842	1
2,1	0,9814	0,9945	1
2,2	0,9847	1	1
2,3	0,9872	1	1
2,4	1	1	1

Табела П23: Експериментални подаци уклањања никла на Вер-2 у колони

Запремина/ dm ³	<i>C_v/C_п</i>		
	Q=1,0 cm ³ min ⁻¹	Q=2,0 cm ³ min ⁻¹	Q=3,0 cm ³ min ⁻¹
0,1	0,0127	0,0258	0,0469
0,2	0,0288	0,0550	0,0889
0,3	0,0464	0,0849	0,1261
0,4	0,1137	0,1533	0,2077
0,5	0,1622	0,2067	0,2789
0,6	0,2334	0,3377	0,4054
0,7	0,3222	0,4338	0,5216
0,8	0,4080	0,5183	0,6147
0,9	0,4902	0,5904	0,6811
1,0	0,5666	0,6572	0,7560
1,1	0,6560	0,7537	0,8230
1,2	0,7324	0,8233	0,8862
1,3	0,7863	0,8618	0,9234
1,4	0,8467	0,9219	0,9729
1,5	0,8940	0,9721	1
1,6	0,9285	0,9973	1
1,7	0,9546	1	1
1,8	0,9972	1	1
1,9	1	1	1

Табела П24: Експериментални подаци уклањања олова на АВер-1 у колони

Запремина/ dm ³	<i>C_v/C_п</i>		
	Q=0,5 cm ³ min ⁻¹	Q=1,0 cm ³ min ⁻¹	Q=1,5 cm ³ min ⁻¹
0,5	0	0	0,01158
1,0	0,02329	0,05453	0,07706
1,5	0,07406	0,12332	0,16027
2,0	0,14765	0,19932	0,24858
2,5	0,21434	0,27441	0,33299
3,0	0,30836	0,37294	0,43632
3,5	0,39937	0,49189	0,56488
4,0	0,52163	0,59913	0,66221
4,5	0,63908	0,69375	0,75112
5,0	0,74181	0,77425	0,80969
5,5	0,84784	0,81871	0,85355
6,0	0,89831	0,86767	0,88359
6,5	0,93796	0,90942	0,93405
7,0	0,9728	0,95177	0,9689
7,5	0,99353	0,98061	0,98061
8,0	1	1,00014	0,99233

Табела П25: Експериментални подаци уклањања хромата на АВер-1 у колони

Запремина/ dm ³	C_i/C_{II}		
	Q=0,5 cm ³ min ⁻¹	Q=1,0 cm ³ min ⁻¹	Q=1,5 cm ³ min ⁻¹
0,5	0	0	0,01158
1,0	0,02329	0,0311	0,03801
1,5	0,07406	0,08818	0,09388
2,0	0,1086	0,12903	0,15486
2,5	0,15576	0,1846	0,21584
3,0	0,21464	0,2636	0,31917
3,5	0,30956	0,36693	0,43211
4,0	0,4201	0,47417	0,54115
4,5	0,51412	0,5766	0,64178
5,0	0,60904	0,67662	0,72378
5,5	0,69945	0,76013	0,79498
6,0	0,78897	0,83252	0,86016
6,5	0,86376	0,8938	0,91092
7,0	0,92234	0,94216	0,94457
7,5	0,95177	0,96289	0,9686
8,0	0,9746	0,97851	0,97761
8,5	0,98812	0,98482	0,98782
9,0	0,99413	0,99683	1
9,5	0,99563	1	1
10,0	1	1	1

Табела П26: Експериментални подаци уклањања селенита на АВер-2 у колони

Запремина/ dm ³	C_i/C_{II}		
	Q=0,5 cm ³ min ⁻¹	Q=1,0 cm ³ min ⁻¹	Q=1,5 cm ³ min ⁻¹
0,5	0	0	0,00767
1,0	0,02329	0,0272	0,03801
1,5	0,0272	0,04132	0,05483
2,0	0,03831	0,06264	0,08457
2,5	0,05033	0,07916	0,1065
3,0	0,07015	0,1074	0,14735
3,5	0,09478	0,13263	0,1822
4,0	0,12723	0,1891	0,23266
4,5	0,20563	0,24077	0,29814
5,0	0,24978	0,30175	0,38405
5,5	0,30896	0,39697	0,4982
6,0	0,4219	0,50451	0,62586
6,5	0,53184	0,62436	0,75472
7,0	0,62946	0,75082	0,83913
7,5	0,74872	0,83403	0,90612
8,0	0,83012	0,8965	0,95027
8,5	0,8905	0,93405	0,98392
9,0	0,92384	0,95778	1
9,5	0,95268	0,98271	1
10,0	0,97731	0,99623	1
10,5	0,99353	1	1
11,0	1	1	1

Табела П27: Параметри Бохарт Адамсовог модела као и ANOVA параметри адсорпције олова у колони на адсорбенту Вер-2 (T=298 K)

Параметри	Q/ cm ³ min ⁻¹		
	1,0	2,0	3,0
$q/ mg g^{-1}$	38,4	39,6	32,8
$k_{BA}/ dm^3 mg^{-1} min^{-1}$	0,316	0,686	1,162
R^2	0,976	0,987	0,989
$\sigma(q)/ mg g^{-1}$	0,2346	0,1914	0,1274
$\sigma (k_{BA})/*$	0,00596	0,01246	0,0346
χ^2	0,3142	0,00276	0,00452
<i>F вредност</i>	15436	20021	30415
<i>Prob>F</i>	1,196E-9	8,274E-10	6,653E-10

* величина има исту јединицу као и k_{BA}

Табела П28: Параметри Бохарт Адамсовог модела као и ANOVA параметри адсорпције кадмијума у колони на адсорбенту Вер-2 (T=298 K)

Параметри	Q/ cm ³ min ⁻¹		
	1,0	2,0	3,0
$q/ mg g^{-1}$	14,0	12,4	11,0
$k_{BA}/ dm^3 mg^{-1} min^{-1}$	0,890	1,900	3,076
R^2	0,991	0,995	0,996
$\sigma(q)/ mg g^{-1}$	0,1456	0,13668	0,1097
$\sigma (k_{BA})/*$	0,02594	0,06124	0,9475
χ^2	4,2056E-4	3,1947E-4	3,0236E-4
<i>F вредност</i>	8924	9804	12325
<i>Prob>F</i>	0	0	0

* величина има исту јединицу као и k_{BA}

Табела П29: Параметри Бохарт Адамсовог модела као и ANOVA параметри адсорпције никла у колони на адсорбенту Вер-2 (T=298 K)

Параметри	Q/ cm ³ min ⁻¹		
	1,0	2,0	3,0
$q/ mg g^{-1}$	16,7	15,2	13,6
$k_{BA}/ dm^3 mg^{-1} min^{-1}$	0,730	1,456	2,268
R^2	0,994	0,996	0,997
$\sigma(q)/ mg g^{-1}$	0,1234	0,1567	0,1511
$\sigma (k_{BA})/*$	0,01647	0,04451	0,06492
χ^2	2,8192E-4	4,8913E-4	3,9754E-4
<i>F вредност</i>	15326	12174	16208
<i>Prob>F</i>	0	0	0

* величина има исту јединицу као и k_{BA}

Табела П30: Параметри Бохарт Адамсовог модела као и ANOVA параметри адсорпције олова у колони на адсорбенту АВер-1 (T=298 K)

Параметри	Q/ cm ³ min ⁻¹		
	0,5	1,0	1,5
$q/ mg g^{-1}$	43,6336	40,6450	37,2119
$k_{BA}/ dm^3 mg^{-1} min^{-1}$	0,20728	0,36694	0,55536
R^2	0,99793	0,99576	0,99517
$\sigma(q)/ mg g^{-1}$	0,33241	0,47514	0,49449
$\sigma (k_{BA})/*$	0,00558	0,01275	0,02045
χ^2	2,95615E-4	5,31847E-4	5,79016E-4
F вредност	11660	6641	6589
$Prob>F$	0	0	0

* величина има исту јединицу као и k_{BA}

Табела П31: Параметри Бохарт Адамсовог модела као и ANOVA параметри адсорпције хромата у колони на адсорбенту АВер-1 (T=298 K)

Параметри	Q/ cm ³ min ⁻¹		
	0,5	1,0	1,5
$q/ mg g^{-1}$	47,8747	44,7456	41,8440
$k_{BA}/ dm^3 mg^{-1} min^{-1}$	0,19012	0,38725	0,58202
R^2	0,99867	0,99891	0,99858
$\sigma(q)/ mg g^{-1}$	0,27617	0,24398	0,27322
$\sigma (k_{BA})/*$	0,00389	0,00715	0,01212
χ^2	1,9516E-4	1,55024E-4	1,94524E-4
F вредност	24370	32516	27138
$Prob>F$	0	0	0

* величина има исту јединицу као и k_{BA}

Табела П32: Параметри Бохарт Адамсовог модела као и ANOVA параметри адсорпције селенита у колони на адсорбенту АВер-2 (T=298 K)

Параметри	Q/ cm ³ min ⁻¹		
	0,5	1,0	1,5
$q/ mg g^{-1}$	94,7818	87,9314	80,4996
$k_{BA}/ dm^3 mg^{-1} min^{-1}$	0,13872	0,28179	0,43528
R^2	0,99821	0,99617	0,9932
$\sigma(q)/ mg g^{-1}$	0,46252	0,65254	0,83623
$\sigma (k_{BA})/*$	0,00329	0,00962	0,01982
χ^2	2,72924E-4	5,51415E-4	9,33569E-4
F вредност	14350	6192	3191
$Prob>F$	0	0	0

* величина има исту јединицу као и k_{BA}

Табела П33: Вредности ЗЧ и затезног модула чистог НПС као и композита **а** серије

Узорак	0	5а	10а	15а	20а
Ширина/ mm	4,0	4,1	4,1	3,9	4,2
Дебљина/mm	4,4	4,3	4,1	4,4	4,9
ЗЧ/ МПа	55,3	19,3	20,7	32,2	24,1
Јунгов модул/ GPa	1,461	2,557	2,556	3,050	2,618

Табела П34: Вредности ЗЧ и затезног модула НПС композита **б** серије

Узорак	5b	10b	15b	20b	25b
Ширина/ mm	4,1	4,2	4,0	3,9	4,0
Дебљина/mm	5,2	5,0	4,5	4,7	4,3
ЗЧ/ МПа	27,6	29,7	35,0	26,8	21,0
Јунгов модул/ GPa	2,440	3,156	2,439	2,326	2,028

Табела П35: Вредности параметара добијених из теста савијања чистог НПС и композита **а** серије

Узорак	0	5а	10а	15а	20а
Ширина/ mm	9,6	9,5	9,6	9,5	9,6
Дебљина/mm	3,2	2,0	2,1	2,2	2,2
Нагиб сила- ХТ*/ N mm ⁻¹	100,32	23,081	33,863	41,126	34,516
СЧ/ МПа	71,4	45,1	53,7	43,9	37,1
Савојни модул/ GPa	3,42	3,02	4,08	4,36	3,62

* ход траверзе (ХТ)

Табела П36: Вредности параметара добијених из теста савијања НПС композита **б** серије

Узорак	5b	10b	15b	20b	25b
Ширина/ mm	9,6	9,7	9,5	9,8	9,6
Дебљина/mm	1,9	1,3	1,6	1,3	1,2
Нагиб сила- ХТ*/ N mm ⁻¹	9,5341	8,2221	15,651	8,6823	5,4212
СЧ/ МПа	29,7	54,6	63,0	45,8	40,1
Савојни модул/ GPa	1,55	4,14	4,31	4,32	3,50

* ход траверзе (ХТ)

8. БИОГРАФИЈА АУТОРА

Младен (Добривоје) Бугарчић, рођен је 21.03.1991. године у Чачку. Основну школу завршио је у Гучи, а након ње и Гимназију у Чачку. Године 2010. уписао је основне академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство, одсек електрохемијско инжењерство а дипломирао је 2014. године, са темом „Карактеристике самопуњивих акумулатора на бази полипирила и цинка“. У току основних студија носилац је стипендије „Доситеја“. Мастер академске студије уписао је школске 2014/2015. године на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршки факултет, студијски програм Хемијско Инжењерство, мастер студије завршава 2015. године са темом „Хемијска и експериментална карактеризација двобазних ракетних горива“. Новембра 2015. године уписао је докторске студије на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршки факултет, студијски програм Хемијско Инжењерство.

У периоду од новембра 2016. године до сада Младен Бугарчић запослен је у Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, у Београду где припада Центру за металуршке технологије са тренутним звањем истраживач сарадник.

Од новембра 2016. године Младен Бугарчић био је ангажован на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије ТР 34023 под називом „Развој технолошких процеса прераде нестандартних концентрата бакра у циљу оптимизације емисије загађујућих материја“. У оквиру овог пројекта Младен Бугарчић радио је као истраживач приправник у Центру за металуршке технологије, где се бави хидрометалургијом и заштитом животне средине.

У току 2019. године, као сарадник учествује на иновационом ваучеру Фонда за иновациону делатност, са следећом понудом „Производња еколошки прихватљивијих антикорозивних и других помоћних средстава за производњу индустријских премаза“. Учествовао је на такмичењу за Најбољу технолошку иновацију 2019. године у конкуренцији „студенти“ и заједно са својим тимом освојио друго место.

Област научно-истраживачког рада Младена Бугарчић обухвата модификацију минералних и неминералних сировина, њихову физичко-хемијску карактеризацију и испитивање адсорпционих и фотокаталитичких својстава добијених или нативних материјала. Такође, његово ангажовање је усмерено на формулисање технологије пречишћавања вода, са акцентом на јоне метала, како у катјонском тако и ањонском облику.

Младен Бугарчић је објавио једанаест радова у часописима међународног значаја (M20) од тога пет радова у категорији M24, и по два рада у категоријама M21, M22 и M23, 19 саопштења са међународних скупова штампаних у целини (M33), 16 саопштења са међународних скупова штампаних у изводу (M34), три рада у врхунским часописима националног значаја (M51) 7 саопштења са скупова националног значаја штампаних у целини (M63) и 7 саопштења са скупова националног значаја штампаних у изводу (M64), коаутор је и једног техничког решења (M82) и уз то је добитник златне медаље са ликом Николе Тесле на међународној изложби, нових технологија и индустријског дизајна 2023.

9. СПИСАК ОБЈАВЉЕНИХ РАДОВА И САОПШТЕЊА

Категорија M21:

Mladen Bugarčić, Zorica Lopičić, Tatjana Šoštarić, Aleksandar Marinković, Jelena D. Rusmirović, Dragana Milošević, Milan Milivojević, Vermiculite enriched by Fe(III) oxides as a novel adsorbent for toxic metals removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9, Issue 5, 2021 (IF₂₀₂₁=7,968), 106020, ISSN 2213-3437

Категорија M22:

Mladen Bugarčić, Zlate Veličković, Željko Radovanović, Milena Milošević, Slavko Mijatov, Jovica Stojanović, Aleksandar Marinković, Phyllosilicate-based adsorbents decorated with iron oxyhydroxides: Application for lead, chromates and selenites removal, *Science of Sintering, OnLine-First (00) 2024* (IF₂₀₂₂=1,5) ISSN 1820-7413

Категорија M63:

Mladen Bugarčić, Petar Batinić, Katarina Pantović Spajić, Miroslav Sokić, Branislav Marković, Milan Milivojević, Aleksandar Marinković, Priprema i karakterizacija mešovitog oksida Fe³⁺/Cr³⁺ na ekspanovanom vermikulitu kao sorbenta za jone nikla, *Šesti naučno-stručni skup Politehnika*, Beograd, 99 – 104, 10. decembar 2021. ISBN-978-86-7498-087-3

Категорија M34:

Mladen Bugarčić, Milan Milivojević, Gvozden Jovanović, Dragana Milošević, Aleksandra Daković, Jovica Stojanović, Synthesis and characterization of composites based on expanded vermiculite and ferrite spinels, 4th *Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe 2019*, Book of Abstract, Ed: D. Glišić, B. Marković, V. Manojlović, 5th – 7th June 2019, Belgrade, 35. ISBN 978-86-87183-30-8

Mladen Bugarčić, Jovana Perendija, Milena Milošević, Dragana Milošević, Milena Obradović, Nataša Karić, Nickel removal from aqueous solution using composite based on magnetite/expanded vermiculite, 6th *International students conference of technical sciences*, Book of Abstracts Ed: S. Stojadinović, Lj. Balanović, 25th – 27th September 2019, Bor, Serbia, 9. ISBN 978-86-6305-100-3

Категорија M33:

Mladen Bugarčić, Dragana Milošević, Milica Spasojević, Dunja Marunkić, Jovanka Kovačina, Milan Milivojević, Adjusting pH PZC value during and after adsorbent preparation, 2nd *Young Researcher Conference*, Editor: Prof. dr Vladimir Popović, 28th September 2020, Online Conference (Belgrade, Serbia), 46-51 ISBN 978-86-84231-51-4

Mladen Bugarčić, Dragana Milošević, Miroslav Sokić, Gvozden Jovanović, Zorica Lopičić, Aleksandar Marinković, Milan Milivojević, Synthesis and characterization of cobalt ferrite/expanded vermiculite as a sorbent of nickel ions, *XIV International Mineral Processing and Recycling Conference*, Ed: Jovica Sokolović, Milan Trumić, 12th -14th May 2021, Belgrade, Serbia, 154-159. ISBN 978-86-6305-113-3

Mladen Bugarčić, Miroslav Sokić, Branislav Marković, Milan Milivojević, Aleksandar Marinković, Jovana Perendija, Zorica Lopičić, Fabrication and characterization of manganese ferrite/expanded vermiculite as a magnetic adsorbent of nickel ions, *XXII YuCorr International Conference*, Tara Mountain, 13th – 16th September 2021, 84-94. ISBN 978-86-82343-28-8

Mladen Bugarčić, Aleksandar Jovanović, Aleksandar Marinković, Jovana Bošnjaković, Miroslav Sokić, Ana Radosavljević Mihajlović, Milan Milivojević, Deposition of goethite and ferrihydrite onto expanded vermiculite surface: chemical properties and potential application, *XIV conference of chemist, technologists and environmentalist of Republic of Srpska*, Banja Luka Republic of Srpska, 21st – 22nd October 2022, 200-205, ISBN: 978-99938-54-90-6.

10. ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Име и презиме аутора Младен Бугарчић

Број индекса 4001/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде

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

Потпис аутора

У Београду, 24.01.2024.

Младен Бугарчић

11. ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА

Име и презиме аутора Младен Бугарчић

Број индекса 4001/2015

Студијски програм хемијско инжењерство

Наслов рада **Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде**

Ментор Милан Миливојевић и Зорица Лопичић

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 24.01.2024.

Младен Бугарчић

12. ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао 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.

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, 24.01.2024.

Младен Бујарчић

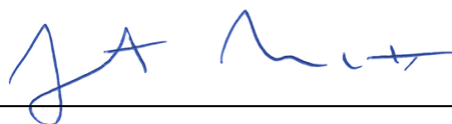
1. **Ауторство.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију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

13. ПРОВЕРА ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, коришћењем програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата Младена Д. Бугарчића мастер инжењера технологије, под називом „**Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде**“. Извештај који садржи резултате провере оригиналности ментор из матичне установе је добио дана 02.02.2024. године Утврђени проценат подударности је 5 %. Овај проценат је последица употребе стручних термина и назива коришћених метода и њихових скраћеница, личних имена, цитата и инструмената који се налазе у наведеној тези. Део подударности се односи и на претходно публиковане резултате истраживања, који су проистекли из дисертације докторанда, што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити (позитивна оцена).

У Београду, 26.02.2024. год.

Ментори:



др Милан Миливојевић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет



др Зорица Лопичић, виши научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина