

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Danijela D. Maksin

**AMINO-FUNKCIONALIZACIJA
POLIMERA NA BAZI METAKRILATA I
NJIHOVA INTERAKCIJA SA
OKSIANJONIMA Cr(VI), Tc(VII), Re(VII) I
Mo(VI) U VODENIM SISTEMIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Danijela D. Maksin

**AMINO-FUNCTIONALIZATION OF
METHACRYLATE BASED POLYMERS
AND THEIR INTERACTION WITH Cr(VI),
Tc(VII), Re(VII) AND Mo(VI) OXYANIONS
IN AQUEOUS SYSTEMS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Mentor:

Dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor u penziji
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu

Mentor:

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

Član komisije:

Dr Borivoj Adnađević, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, u Centru za hemiju, na Odeljenju za polimere, na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, kao i u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, pod rukovodstvom mentora dr Radmile Hercigonje, vanrednog profesora u penziji, Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, i dr Aleksandre Nastasović, naučnog savetnika IHTM-a, Centra za hemiju.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Radmili Hercigonji na dragocenom vremenu koje mi je posvetila, na neprocenjivim savetima, korisnim sugestijama i ukazanoj uvidavnosti, pri izradi ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se mentoru dr Aleksandri Nastasović, naučnom savetniku, koja je u najvećoj meri bila inspiracija za ovu doktorsku disertaciju, i bez čijeg vođstva, poštovanja, razumevanja, strpljenja i pomoći, realizacija ove doktorske disertacije ne bi bila moguća.

Takođe se zahvaljujem članu komisije dr Borivoju Adnađeviću, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, koji se bez oklevanja prihvatio ovog, skoro uvek pomalo nezahvalnog zadatka, i čije primedbe su bile izuzetno važne za uspešan završetak ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegici dr Zvezdani Sandić, sa Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Banjoj Luci, Republika Srpska, i kolegici Bojani Marković iz IHTM-a, Centra za hemiju, sa Odeljenja za polimere, na koje sam mogla da se oslonim kada je to bilo najpotrebnije.

Kolegama iz IHTM-a, iz Centra za katalizu, dr Zorici Vuković, dr Aleksandri Milutinović-Nikolić, dr Mariji Žunić, dr Nataši Jović-Jovičić, dr Predragu Bankoviću i dr Dušanu Jovanoviću, zahvaljujem se na dugogodišnjoj saradnji.

Zahvaljujem se kolegama iz Laboratorije za radioizotope INN „Vinča“, koji su omogućili da ova disertacija obuhvati i istraživanja radionuklida.

Najveću zahvalnost za svoj doprinos nauci dugujem dr Antoniju Onjii, naučnom savetniku INN „Vinča“, koji mi je pružio bezrezervnu podršku i nesebično delio svoje znanje sa mnom.

Amino-funkcionalizacija polimera na bazi metakrilata i njihova interakcija sa oksianjonima Cr(VI), Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) u vodenim sistemima

SAŽETAK

Cilj ove doktorske disertacije je bio ispitivanje uticaja stepena umreženja i makroporoznosti na strukturne karakteristike i termička svojstva neporoznih i makroporoznih metakrilatnih homopolimera i kopolimera sintetizovanih suspenzionom (ko)polimerizacijom. Pored toga u disertaciji je ispitivana mogućnost primene kopolimera glicidimetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) sa različitim udelom umreživača funkcionalizovanih dietilentriaminom (skraćeno PGME-deta) za uklanjanje oksianjona teških metala i radionuklida Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) iz vodenih sistema. Šaržnom metodom pri nekompetitivnim uslovima je ispitan uticaj nekoliko ključnih faktora na kapacitet i kinetiku sorpcije u ovim sistemima: vremena kontakta, početne koncentracije metala u rastvoru, pH rastvora, temperature i parametara porozne strukture kopolimera.

Polimeri su okarakterisani fizičko-hemijskim metodama: mikroanalizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetski disperzivnom spektroskopijom x-zraka (SEM/EDS) i transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), infracrvenom spektroskopijom (FTIR-ATR), živinom porozimetrijom, adsorpciono-desorpcionim izotermama N₂ na 77 K i termijskom analizom (TG/DSC) sa masenom spektrometrijom (MS).

Rezultati dobijeni ispitivanjem sorpcije Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) iz vodenih rastvora na amino-funkcionalizovanim kopolimerima u laboratorijskim uslovima bili su osnova za proučavanje kinetičkih reakcionih i difuzionih modela, adsorpcionih izoterma i termodinamike sorpcije, da bi se dobio uvid u mehanizam procesa i ocenila efikasnost ovih sorbenasa.

Ključne reči: Homopolimeri i kopolimeri na bazi metakrilata, funkcionalizacija dietilentriaminom, sorpcija oksianjona, teški metali, radionuklidi

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj: 544.344

Amino-functionalization of methacrylate based polymers and their interaction with Cr(VI), Tc(VII), Re(VII) and Mo(VI) oxyanions in aqueous systems

ABSTRACT

The goal of this doctoral dissertation was to investigate the influence of crosslinking extent and macroporosity on structural characteristics and thermal properties of nonporous and macroporous methacrylate-based homopolymers and copolymers synthesized by suspension (co)polymerization. Also, the possible application of the copolymers of glycidyl methacrylate (GMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) with different crosslinker content functionalized with diethylene triamine (abbreviated PGME-deta) was investigated for the removal of heavy metal and radionuclide oxyanions Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) and Mo(VI) from aqueous systems. The influence of several key characteristics on sorption capacity and kinetics: contact time, initial metal concentration in the solution, solution pH, temperature and parameters of porous structure, was investigated using batch method under noncompetitive conditions.

Polymers were characterized using physicochemical methods: microanalysis, scanning electron microscopy with energy-dispersive x-ray spectroscopy (SEM/EDS) and transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR-ATR), mercury porosimetry, N₂ adsorption–desorption isotherms at 77 K and thermal analysis (TG/DSC) with mass spectrometry (MS).

The obtained results of Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) and Mo(VI) sorption from aqueous solutions on the amino-functionalized copolymers in laboratory conditions were the base of the analysis of the surface reaction-based and pore diffusion-based kinetic models, adsorption isotherms and thermodynamics of sorption, in order to gain insight into the mechanism of the process and evaluate the efficiency of these sorbents.

Keywords: Methacrylate based homopolymers and copolymers, functionalization with diethylene triamine, oxyanions sorption, heavy metals, radionuclides

Scientific field: Physical Chemistry

Field of Academic Expertise: Physical Chemistry of Materials

UDC: 544.344

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DEO | 4 |
| 2.1. Umreženi makroporozni kopolimeri | 4 |
| 2.1.1. Dobijanje umreženih makroporoznih kopolimera suspenzionom kopolimerizacijom | 6 |
| 2.1.2. Mehanizam nastajanja porozne strukture | 9 |
| 2.1.3. Uticaj inertne komponente na stvaranje porozne strukture | 11 |
| 2.1.4. Uticaj umreživača i temperature na stvaranje porozne strukture | 14 |
| 2.2. Umreženi makroporozni kopolimeri na bazi GMA | 14 |
| 2.2.1. Uticaj inertne komponente na poroznu strukturu umreženih makroporoznih kopolimera na bazi GMA | 15 |
| 2.2.2. Uticaj umreživača na poroznu strukturu umreženih makroporoznih kopolimera na bazi GMA | 16 |
| 2.3. Metode korišćene za karakterizaciju polimera | 17 |
| 2.3.1. Elementna analiza (mikroanaliza) | 17 |
| 2.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom primenom ometene totalne refleksije | 17 |
| 2.3.3. Elektronska mikroskopija | 18 |
| 2.3.4. Načini karakterisanja porozne strukture | 20 |
| 2.3.4.1. Određivanje porozne strukture poroznih materijala živinom porozimetrijom i adsorpciono–desorpcionom metodom | 21 |
| 2.3.5. Opis metoda termijske analize | 28 |
| 2.3.6. Masena spektrometrija | 30 |
| 2.4. Metode određivanja koncentracije metala u vodenom rastvoru | 31 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.1. Spektrohemijska analiza | 31 |
| 2.4.2. Tehnike merenja jonizujućeg zračenja | 32 |
| 2.5. Funkcionalizacija umreženog makroporoznog kopolimera na bazi GMA..... | 32 |
| 2.5.1. Reakcije modifikacije umreženog makroporoznog PGME aminima | 34 |
| 2.6. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora | 35 |
| 2.6.1. Hrom | 36 |
| 2.6.2. Tehnecijum-99..... | 38 |
| 2.6.3. Renijum | 41 |
| 2.6.4. Molibden | 42 |
| 2.7. Adsorpcija..... | 44 |
| 2.8. Kinetika sorpcije..... | 45 |
| 2.8.1. Kinetički modeli | 46 |
| 2.8.1.1. Reakcioni kinetički modeli..... | 46 |
| 2.8.1.2. Difuzioni kinetički modeli..... | 49 |
| 2.9. Adsorpciona ravnoteža..... | 53 |
| 2.9.1. Langmirova adsorpciona izoterma | 53 |
| 2.9.2. Frojndlihova adsorpciona izoterma..... | 55 |
| 2.9.3. Temkinova adsorpciona izoterma | 55 |
| 2.10. Sorpcija teških metala na amino-funkcionalizovanim PGME kopolimerima..... | 56 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DEO | 59 |
| 3.1. Korišćene hemikalije..... | 59 |
| 3.1.1. Hemikalije korišćene za sintezu, prečišćavanje i funkcionalizovanje homopolimera i kopolimera | 59 |
| 3.1.2. Hemikalije korišćene za ispitivanje sorpcije hroma, tehnecijuma-99, renijuma i molibdena iz vodenih rastvora | 59 |

| | |
|---|----|
| 3.2. Sinteza, prečišćavanje i frakcionisanje neporoznih i poroznih homopolimera i kopolimera | 60 |
| 3.3. Funkcionalizovanje odabranih umreženih PGME kopolimera reakcijom sa dietilentriaminom | 63 |
| 3.4. Karakterizacija sintetizovanih i amino-funkcionalizovanih uzoraka homopolimera i kopolimera | 63 |
| 3.4.1. Određivanje elementnog (hemijskog) sastava | 63 |
| 3.4.2. Karakterizacija polimera infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom primenom ometene totalne refleksije (FTIR-ATR) | 63 |
| 3.4.3. Određivanje sadržaja epoksidnih grupa, amino grupa i slabo baznog jonoizmenjivačkog kapaciteta kopolimera | 64 |
| 3.4.4. Živina porozimetrija | 64 |
| 3.4.5. Adsorpciono–desorpciona metoda za određivanje adsorpciono-desorpcionih krivih azota | 64 |
| 3.4.6. Termogravimetrija (TG) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) spregnuta sa masenom spektrometrijom (MS) | 65 |
| 3.4.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa elektronskom mikroanalizom (energetski disperzivna spektrometrija x-zraka) (SEM/EDS) | 65 |
| 3.4.8. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) | 65 |
| 3.4.9. Plamena atomska apsorpciona spektrometrija (FAAS) i induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES) | 66 |
| 3.5. Sorpcija hroma | 66 |
| 3.6. Sorpcija tehnecijuma-99 | 67 |
| 3.7. Sorpcija renijuma | 68 |
| 3.8. Sorpcija molibdena | 69 |
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA | 70 |
| 4.1. Sinteza i karakterizacija neporoznih homopolimera i kopolimera i makroporoznih kopolimera na bazi metakrilata | 70 |

| | |
|---|------------|
| 4.2. Karakterizacija i amino-funkcionalizacija neporoznih homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata | 71 |
| 4.2.1. Granulometrijski sastav | 71 |
| 4.2.2. Elementni (hemijski) sastav | 72 |
| 4.2.3. Određivanje prisustva karakterističnih funkcionalnih grupa pomoću FTIR-ATR spektroskopije..... | 73 |
| 4.2.4. Određivanje teksturalnih svojstava neporoznih homopolimera i kopolimera..... | 76 |
| 4.2.5. Određivanje morfologije površine čestica neporoznih uzoraka pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije | 77 |
| 4.2.6. Termička svojstva sintetizovanih polimera | 79 |
| 4.3. Karakterizacija i amino-funkcionalizacija makroporoznih uzoraka PGME | 88 |
| 4.3.1. Granulometrijski sastav | 88 |
| 4.3.2. Elementni (hemijski) sastav | 88 |
| 4.3.3. Određivanje prisustva karakterističnih funkcionalnih grupa pomoću FTIR-ATR spektroskopije..... | 92 |
| 4.3.4. Određivanje teksturalnih svojstava makroporoznih kopolimera | 95 |
| 4.3.5. Određivanje morfologije površine čestica makroporoznih uzoraka pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije | 97 |
| 4.3.6. Termička svojstva makroporoznih kopolimera | 99 |
| 4.4. Uklanjanje metala iz vodenih rastvora pomoću PGME-deta..... | 105 |
| 4.5. Sorpcija hroma iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog i neporoznog PGME-deta..... | 105 |
| 4.5.1. Određivanje količine vezanog Cr(VI) na PGME-deta..... | 105 |
| 4.5.2. Modelovanje kinetike sorpcije Cr(VI) na PGME-deta..... | 112 |
| 4.5.3. Sorpcija Cr(VI) na PGME-deta pri nepodešenoj vrednosti pH..... | 122 |
| 4.5.4. Uticaj temperature na sorpciju Cr(VI) na PGME-deta..... | 129 |

| | |
|--|------------|
| 4.5.5. Energija aktivacije i termodinamika sorpcije Cr(VI) na PGME-deta | 133 |
| 4.5.6. Adsorpcione izoterme Cr(VI) na PGME-deta | 136 |
| 4.6. Sorpcija tehnecijuma-99 iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog PGME-deta | 139 |
| 4.6.1. Uticaj pH na sorpciju ⁹⁹ Tc(VII) na PGME-deta | 139 |
| 4.6.2. Određivanje količine vezanog ⁹⁹ Tc(VII) na PGME-deta | 141 |
| 4.6.3. Modelovanje kinetike sorpcije ⁹⁹ Tc(VII) na PGME-deta | 143 |
| 4.6.4. Adsorpcione izoterme ⁹⁹ Tc(VII) na PGME-deta | 147 |
| 4.7. Sorpcija renijuma iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog PGME-deta | 149 |
| 4.7.1. Uticaj pH na sorpciju Re(VII) na PGME-deta | 149 |
| 4.7.2. Određivanje količine vezanog Re(VII) na PGME-deta | 151 |
| 4.7.3. Modelovanje kinetike sorpcije Re(VII) na PGME-deta | 152 |
| 4.8. Sorpcija molibdena iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog PGME-deta | 156 |
| 4.8.1. Uticaj pH na sorpciju Mo(VII) na PGME-deta | 157 |
| 4.8.2. Određivanje količine vezanog Mo(VI) na PGME-deta | 159 |
| 4.8.3. Modelovanje kinetike sorpcije Mo(VI) na PGME-deta | 162 |
| 4.8.4. Uticaj temperature na sorpciju Mo(VI) na PGME-deta | 167 |
| 4.8.5. Energija aktivacije sorpcije Mo(VI) na PGME-deta | 171 |
| 5. ZAKLJUČAK | 173 |
| 6. LITERATURA | 176 |
| 7. BIOGRAFIJA | 193 |
| 8. PRILOZI | 194 |

1.UVOD

Postupci uklanjanja i koncentrovanja zagađujućih supstanci iz otpadnih kao i podzemnih i površinskih voda obuhvataju hemijske, fizičke i biološke metode. Neke od separacionih metoda u realnim sistemima ne pokazuju dovoljnu efikasnost, a nekima je visoka cena ograničenje za praktičnu primenu. Uklanjanje zagađivača pomoću njihove adsorpcije je jedan od najefikasnijih i finansijski najpristupačnijih načina za rešavanje problema zagađenja životne sredine.

Amino-funkcionalizovani umreženi makroporozni kopolimeri glicidil-metakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA) (skraćeno PGME) su specifični, hidrofilni sorbensi koji imaju veliki kapacitet za organske zagađujuće supstance, tekstilne boje, kao i jone teških i plemenitih metala. Sastav i morfologija makroporoznih kopolimera mogu se modifikovati izborom odgovarajućeg umreživača i inertne komponente, i optimizovanjem njihovog međusobnog odnosa u reakcionoj smeši. Ovi kopolimeri koordinativno vezuju jone metala ili se ponašaju kao bazni jonoizmenjivači, vezujući ih u obliku hlora kompleksa ili oksianjona, u zavisnosti od pH.

U okviru ove doktorske disertacije suspenzionom (ko)polimerizacijom su sintetizovani uzorci homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata, a zatim su izabrani uzorci amino-funkcionalizovani reakcijom sa dietilentriaminom. Sintetizovani osnovni i amino-funkcionalizovani uzorci su detaljno karakterisani mikroanalizom, infracrvenom spektroskopijom (FTIR-ATR), živinom porozimetrijom, određivanjem adsorpciono-desorpcionih krivih azota na 77 K, skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa elektronskom mikroanalizom (energetski disperzivna spektrometrija x-zraka) (SEM/EDS) i transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), kao i termijskom analizom korišćenjem termogravimetrije (TG) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) spregnute sa masenom spektrometrijom (MS). Koncentracija Cr(VI) jona je određivana metodom plamene atomske apsorpcione spektrometrije (FAAS), a Mo(VI) i Re(VII) jona pomoću optičke emisije spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Za merenje koncentracije pertehnetata ($^{99m}\text{TcO}_4^-$) korišćene su odgovarajuće metode detekcije i kvantifikacije jonizujućeg zračenja.

Cilj ove doktorske disertacije je bio dobijanje neporoznih i makroporoznih metakrilatnih homopolimera i kopolimera suspenzionom (ko)polimerizacijom i ispitivanje uticaja stepena umreženja i makroporoznosti na strukturne karakteristike i termička svojstva. Ispitivan je uticaj pH rastvora, početne koncentracije metala, vremena trajanja sorpcije, temperature i parametara porozne strukture kopolimera na sorpciju oksianjona Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) iz vodenih sistema na amino-funkcionalizovanim uzorcima (skraćeno PGME-deta). Rezultati sorpcionih merenja su proučavani preko adsorpcionih izoterma, termodinamike i kinetike sorpcije. Za analizu sorpcione ravnoteže su korišćeni Langmirov (Langmuir), Frojndlihov (Freundlich) i Temkinov (Tempkin) model izoterme. Za analizu kinetike sorpcije korišćeni su reakcioni modeli (model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovičev (Elovich) model) i difuzioni modeli (model unutarčestične difuzije, Bangamov (Bangham), Bojdov (Boyd) i Mek Kejev (McKay)) model. Pored toga, računati su i termodinamički parametri sorpcije oksianjona.

Ova doktorska disertacija sastoji se iz 5 delova.

Prvi deo predstavlja uvod i u njemu je dat cilj doktorske disertacije.

Drugi deo predstavlja teorijski deo i u njemu su opisana svojstva, primena i načini dobijanja umreženih makroporoznih kopolimera suspenzionom kopolimerizacijom. Opisan je mehanizam nastajanja porozne strukture u makroporoznim kopolimerima, a ukratko su izloženi i načini karakterizacije polimera. Posebno poglavlje posvećeno je funkcionalizaciji umreženog makroporoznog kopolimera na bazi GMA, sa posebnim osvrtom na reakcije sa aminima. Takođe su ukratko izložene opšte karakteristike hroma, tehnećijuma-99, renijuma i molibdena, njihova primena, toksičnost, kao i načini uklanjanja njihovih oksianjona iz vodenih rastvora.

Treći deo je eksperimentalni deo u kojem su detaljno opisani svi eksperimentalni postupci sinteze i karakterisanja uzoraka, kao i uslovi pod kojima su se izvodili eksperimenti.

U četvrtom delu su predstavljeni dobijeni rezultati i diskusija tih rezultata. Dati su rezultati karakterizacije homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata, kao i amino-funkcionalizovanih uzoraka kopolimera dobijenih reakcijom sa dietilentriaminom.

Takođe su prikazani rezultati ispitivanja sorpcije oksianjona Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) na amino-funkcionalizovanim kopolimerima iz vodenih rastvora.

U petom delu disertacije izloženi su najvažniji zaključci vezani za ispitivanja u ovoj tezi.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Umreženi makroporozni kopolimeri

Umreženi makroporozni kopolimeri se najviše koriste kao polazne sirovine za dobijanje jonoizmenjivačkih smola i inertnih nosača za neke tipove hromatografija, zatim kao jonoizmenjivači, adsorbensi, membrane, kao i nosači klasičnih katalizatora ili enzima [1]. U literaturi se može naći veliki broj radova koji se bave problemom nastajanja porozne strukture u makroporoznim kopolimerima, od kojih se većina odnosi na kopolimere stirena (ST) i divinilbenzena (DVB) poznatije kao poli(ST-co-DVB) [2–6]. Zainteresovanost istraživača za poli(ST-co-DVB) je razumljiva, jer većinu komercijalnih jonoizmenjivačkih smola još uvek čine kopolimeri ST i DVB. Ipak, pažnja istraživača u osnovnim i primenjenim istraživanjima usmerena je i ka ispitivanju mogućnosti korišćenja nekih drugih monomera za sintezu makroporoznih kopolimera, kao što su: kopolimeri 2-vinilpiridina (2-VP) i DVB [7], 4-vinilpiridina (4-VP) i DVB [8], metilmetakrilata (MMA) i EGDMA [9], hidroksietilmetakrilata (HEMA) i EGDMA [10], akrilonitrila (AN) i DVB [11]. Posebnu pažnju istraživača privlače kopolimeri GMA i EGDMA, o čemu će detaljno biti reči u posebnom poglavlju.

Makroporozni kopolimeri se mogu sintetizovati u homogenoj (polimerizacijom u masi, rastvoru ili gasu) ili heterogenoj sredini (taložnom, suspenzionom, disperzionom i emulzionom polimerizacijom) [12].

Detaljan opis klasičnih postupaka heterofazne polimerizacije i novijih postupaka, kao što su mikrofluidna polimerizacija i dobijanje monolita (cevi ili membrana) u kalupima željenog oblika i dimenzija, može se naći u nekoliko preglednih radova [12, 13].

Kada se izvede suspenziona kopolimerizacija monovinilnog i divinilnog monomera (umreživača) preko slobodnih radikala, dobija se umreženi kopolimer koji ograničeno bubri u rastvaračima. Zavisno od stepena umreženja, može se dobiti gel ili polimer sa prividnom ili skrivenom poroznošću, koja se javlja samo u nabubreloom stanju. Veličina pora i raspodela pora po veličini njihovih prečnika kopolimera sa prividnom poroznošću zavise od međusobnog odnosa komonomera. Nakon uklanjanja rastvarača iz gela nastaje neporozni umreženi kopolimer [14].

Međutim, primena ovakvih kopolimera je donekle ograničena jer su neka njihova bitna svojstva u obrnutoj korelaciji [15]. Na primer, sa smanjenjem stepena

umreženja značajno se povećava zapremina ovakvih kopolimera, a dolazi i do ubrzane hemijske degradacije. Pošto je poroznost rezultat bubrenja čestica u rastvaraču, ovakvi umreženi kopolimeri imaju neznatnu poroznost u tečnostima u kojima nisu rastvorni, što značajno ograničava upotrebu takvih materijala.

Makroporozna struktura pojavljuje se kao rezultat razdvajanja faza, do kojeg dolazi tokom kopolimerizacije smeše monomera koja sadrži odgovarajuće količine umreživača i inertne komponente (porogena), koja se nakon završetka reakcije odstranjuje iz proizvoda. U odsustvu inertne komponente se dobijaju providni i staklasti proizvodi sa prividnom poroznošću [14]. Trenutak u kome dolazi do razdvajanja faza tj. stvaranja makroporozne strukture u prvom redu zavisi od sastava i količine (udela) inertne komponente i koncentracije umreživača u monomernoj fazi, kao i od temperature kopolimerizacije i tipa inicijatora [16].

Inertna komponenta se može sastojati od jedne tečne niskomolekulske supstance (u termodinamičkom smislu dobar rastvarač (odnosno rastvarač) ili loš rastvarač (odnosno nerastvarač) za sintetizovani kopolimer) ili njihove binarne smeše, ili može sadržavati linearni polimer [12, 15, 17]. Makroporozni kopolimer nastao na opisani način ima permanentnu poroznost, odnosno poroznost u čvrstom, nenabubrelom stanju.

Inertna komponenta treba da bude rastvorljiva u organskoj fazi i nerastvorljiva u vodenoj fazi, kao i hemijski inertna prema komponentama reakcione smeše. Poželjno je i da ekstrakcija inertne komponente iz sintetizovanog kopolimera bude što jednostavnija [12, 15, 17].

Čestice kopolimera u obliku gela su prozirne, jer je u pitanju amorfna čvrsta staklasta supstanca bez diskontinuiteta koji bi omogućio interakciju sa vidljivom svetlošću, rasipanje svetlosti i neprozirnost. Da bi došlo do rasipanja svetlosti neophodno je da postoji diskontinualna porozna struktura sa različitim indeksima prelamanja za talasne dužine vidljive svetlosti.

Razlika u morfologiji uzoraka sintetizovanih sa inertnom komponentom ili bez inertne komponente jasno se uočava na SEM mikrografijama. Kod kopolimera sintetizovanih bez inertne komponente uočava se jedna kontinualna kopolimerna faza, dok se kod makroporoznih kopolimera sintetizovanih u prisustvu inertne komponente uočavaju agregati čestica različitih veličina.

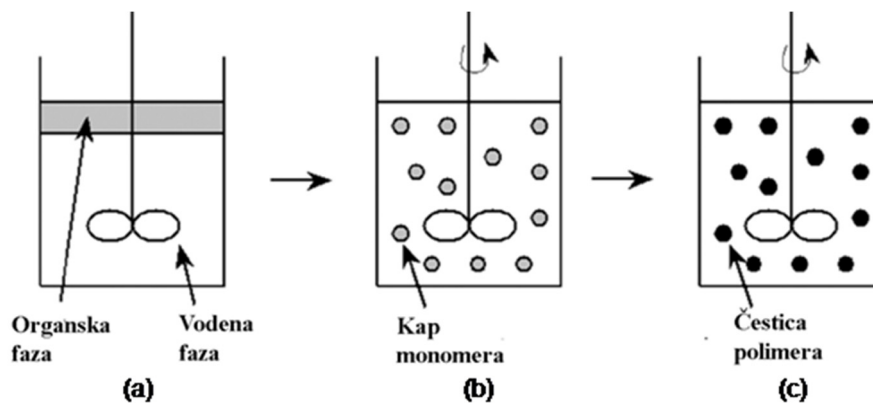
2.1.1. Dobijanje umreženih makroporoznih kopolimera suspenzionom kopolimerizacijom

Suspensiona (ko)polimerizacija je reakcija u heterogenoj sredini koja se odvija u vodi ili organskom rastvaraču, pri čemu je monomer (jedan ili više) slabo rastvoran u kontinualnoj fazi, dok je inicijator rastvoran u monomeru. Hofman i Delbruk (Hoffman, Delbrück) su početkom dvadesetog veka prvi pokušali da sintetišu polimer iz monomernih kapljica u vodenoj suspenziji [18, 19, 20]. Međutim, Bauer i Laut (Bauer, Lauth) su tek 1931. godine prvi uspeali da suspenzionom polimerizacijom akrilnih monomera dobiju polimer [21].

Suspensiona kopolimerizacija se izvodi diskontinualnim postupkom u reaktoru sa mešalicom. U kontinualnoj fazi se nalazi diskontinualna faza. U slučaju da se reakcija odvija u kontinualnoj vodenoj fazi, diskontinualna organska/uljana faza koju čini smeša monomera (monovinilni i divinilni), inertna komponenta (porogen) i inicijator, dodaje se u vodenu fazu koju čine voda i stabilizator emulzije uz intenzivno mešanje kako bi se postiglo efikasno raspršivanje smeše monomera u kapi [22]. Kapi se formiraju trenutno i usled delovanja površinskog napona one poprimaju sferni oblik, a ubrzo dostižu graničnu veličinu, koja određuje veličinu čestica polimera u zavisnosti od reakcionih uslova (brzine mešanja, temperature, vrste i koncentracije stabilizatora i slično). Odnos zapremina monomera i vode kreće se od 1:2 do 1:10.

Na određenoj temperaturi razlaganjem inicijatora u svakoj kapi monomera nastaju slobodni radikali koji započinju reakciju polimerizacije, tako da svaka kap monomera predstavlja svojevrsni mikroreaktor u kome se odigrava reakcija polimerizacije u masi [12, 22, 23]. Na početku se formira emulzija monomera, koja se tokom kopolimerizacije transformiše u suspenziju kopolimera. Na slici 2.1.1. shematski je prikazano odvijanje suspenzione polimerizacije.

Ako je nastali polimer nerastvoran u monomeru, pri polimerizaciji dolazi do taloženja polimera u kapima monomera, te se taj postupak naziva suspensiona taložna polimerizacija; ako je nastali polimer rastvoran u monomeru, rezultat je proizvod u obliku transparentnih kuglica – perli, pa je tada reč o perl-polimerizaciji [14].



Slika 2.1.1. Shematski prikaz suspenzione polimerizacije: (a) organska faza i vodena faza, (b) kapi monomera nastale smicanjem usled mešanja i (c) čvrste čestice polimera nakon polimerizacije [12].

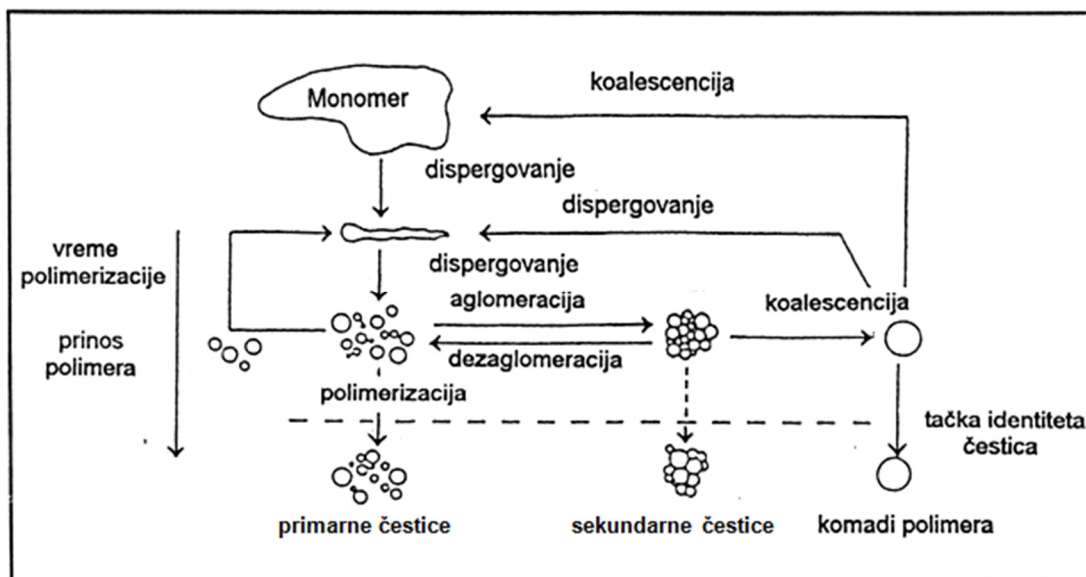
Na slici 2.1.1.a organsku fazu čini smeša komonomera sa porogenom u kojoj je rastvoren inicijator, a vodena faza sadrži rastvoreni stabilizator suspenzije; na slici 2.1.1.b prikazane su kapi monomera (diskontinualna faza) dispergovane u disperzionom sredstvu (kontinualnoj fazi), a na slici 2.1.1.c čvrste čestice polimera nastale termički iniciranom polimerizacijom [12]. Ukoliko se dispergovana organska faza sastoji samo od monomera i umreživača, bez inertne komponente, dobija se polimer u obliku čvrstih, staklastih i prozirnih čestica. Takvi kopolimeri u suvom stanju imaju male vrednosti specifične površine, ali mogu da bubre u odgovarajućim rastvaračima, čime im se površina povećava. Step en bubrenja zavisi od stepena umreženja kopolimera i rastvarača koji se koristi, pri čemu manji step en umreženosti povećava step en bubrenja. Međutim, smanjenjem sadržaja umreživača ispod određenog nivoa (obično $< 1\%$), dobio bi se polimer loših mehaničkih svojstava.

Najvažniji praktični problem u izvođenju suspenzione kopolimerizacije je kontrola raspodele veličina čestica sintetizovanog kopolimera (polidisperznosti). Zato se suspenziona (ko)polimerizacija vrši uz prisustvo stabilizatora emulzije, čija je uloga razdvajanje kapljica emulgovanog monomera i sprečavanje adhezije delimično polimerizovanih čestica monomera, čime se, uz odgovarajuću brzinu mešanja, osigurava sferni oblik čestica polimera i kontrola raspodele veličina čestica.

Stabilizatori emulzije (površinski aktivne supstance) mogu biti makromolekulske supstance rastvorne u vodi (zaštitni koloidi) ili neorganske praškaste supstance nerastvorne u vodi (tzv. Pikering stabilizatori). Kao organski stabilizatori se koriste prirodni polimeri (skrob, Na-alginat, agar-agar), modifikovani prirodni polimeri

(karboksimetilceluloza, etri skroba) i sintetički homopolimeri i kopolimeri (poli(vinilpiridin), poli(vinil-alkohol), delimično hidrolizovani poli(vinil-acetat), poli(akrilna kiselina), poli(*N*-vinilpirolidon) (PVP), kalemljeni kopolimeri (kopolimer ST i vinil-alkohola) itd.) [22, 24]. Makromolekulski stabilizatori su nerastvorni u monomerima, adsorbuju se na granici faza voda/monomer i na taj način daju doprinos povećanju stabilnosti emulzije monomera u vodi.

Sprečavanjem koalescencije kapi monomera u emulziji dobijaju se čestice ujednačene veličine. Procesi koji se odigravaju tokom emulgovanja i kopolimerizacije određuju veličinu i raspodelu veličina nastalih čestica, a prikazani su na slici 2.1.2.



Slika 2.1.2. Shematski prikaz nastajanja čestica pri suspenzionoj kopolimerizaciji [22].

Dispergovane kapi se tokom polimerizacije sudaraju sa velikom učestalošću (broj sudara $\geq 1 \text{ s}^{-1}$) i formiraju grozdove kapi koji zatim koalesciraju (spajaju se) u veće kapi. Kombinacija stalnog mešanja i dodatka odgovarajućeg stabilizatora sprečava koalescenciju. Veličina kapi je određena dinamičkom ravnotežom četiri procesa koji se kontinuirano odvijaju pri suspenzionoj kopolimerizaciji: aglomeracije i koalescencije (koje vode povećanju kapi), dezaglomeracije i dispergovanja (koji dovode do razbijanja krupnijih na sitnije kapi), usled čega su dobijene čestice skoro uvek polidisperzne. Bez obzira na činjenicu da je polidisperznost glavni nedostatak suspenzione polimerizacije, ova tehnika se široko primenjuje u industriji.

Tipična veličina čestica kopolimera dobijenih na ovaj način je u opsegu između 10 i 500 μm . Veličina čestica i širina raspodele veličina čestica (polidisperznost) finalnog proizvoda suspenzione kopolimerizacije zavise od [22]:

1. fizičkih karakteristika reaktora (oblika i dimenzija reaktora, vrste mešalice, odnosa dimenzija reaktora i mešalice)
2. radnog režima (brzine mešanja, trajanja kopolimerizacije, nivoa punjenja reaktora i temperature kopolimerizacije)
3. svojstava disperzionog sistema (prirode i količine stabilizatora suspenzije, zapreminskog odnosa dispergovane (organske) faze i kontinualne (vodene) faze, dinamičke viskoznosti dispergovane faze i disperzionog sredstva, njihove gustine i površinskog napona).

2.1.2. Mehanizam nastajanja porozne strukture

Primenljivost makroporoznih kopolimera u velikoj meri zavisi od njihove poroznosti. Iz tog razloga, neophodno je poznavanje mehanizma nastajanja porozne strukture i načina optimizacije parametara poroznosti. Makroporozna morfologija i formiranje makroporoznih kopolimera su detaljno istraženi i opisani u literaturi [3, 12, 13, 15, 17, 25–31].

Prema mehanizmu koji su predložili Kun (Kuhn) i Kunjin (Kunin), porozna struktura kod makroporoznih kopolimera nastaje u tri faze, a to su: stvaranje globula, povezivanje globula u agregate i ugrađivanje agregata u čestice [17].

Vodena (kontinualna) faza i uljana (diskontinualna) faza se nalaze u balonu. Vodenu fazu čine: voda i PVP (površinski aktivna komponenta). Uljanu fazu čine: monomeri (jedan ili više), inicijator i inertna komponenta (ako je niskomolekulska onda: jedna supstanca ili binarna smeša, ili visokomolekulska-polimer). Mešalica se uključi, uljana faza se raspršuje u kapi (diskontinualna faza) u vodenoj fazi (kontinualna faza). Reakcija se odvija u kapima.

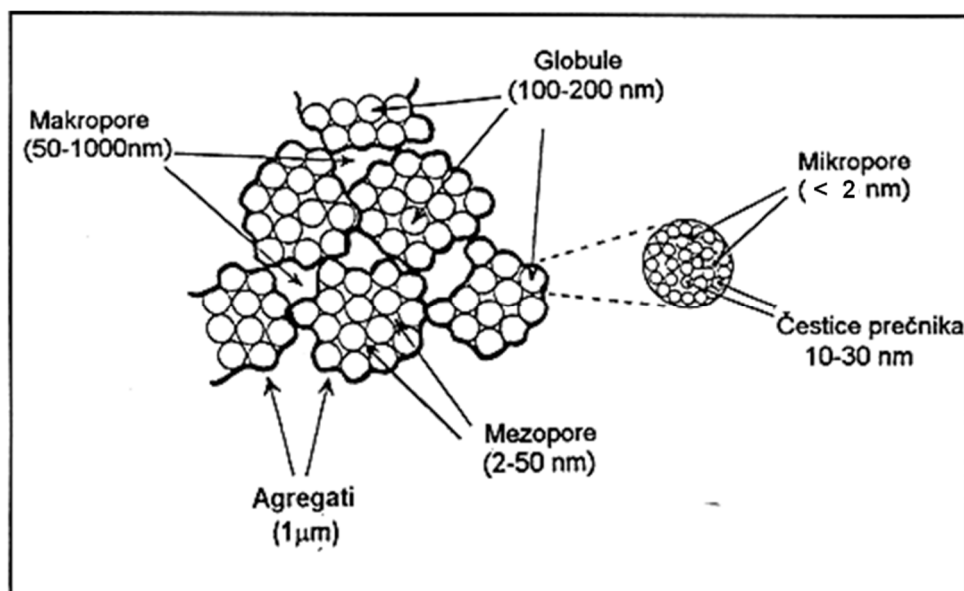
Inicijator (rastvoran u monomeru) se pri određenoj temperaturi razlaže na slobodne radikale koji započinju kopolimerizaciju. Uljana faza se mešanjem u vodenoj fazi raspršuje u kapi, koje usled površinskog napona dobijaju sferni oblik. Tokom kopolimerizacije se emulzija monomera koja je formirana na početku transformiše u suspenziju kopolimera, pri čemu čestice nastalog kopolimera imaju dimenzije kapljica

monomera formiranih na početku kopolimerizacije.

Ciklizacija i višestruke reakcije umrežavanja za posledicu imaju nastajanje kompaktnih primarnih jezgara. Usled umrežavanja i prisustva inertne komponente, koja je loš rastvarač za kopolimer (u termodinamičkom smislu), lanci kopolimera bubre sve manje i postaju sve više isprepletani, tako da se kopolimer, kao nerastvoran, izdvaja u obliku nove faze [16].

U daljem toku kopolimerizacije, od primarno nastalih jezgara kopolimera nastaju globule, osnovne morfološke jedinice makroporoznog kopolimera. Globule dalje rastu i povezuju se u agregate. Agregati ostaju dispergovani u tečnoj fazi koja je bogata inertnom komponentom i dalje se povećavaju i međusobno povezuju, pri čemu nastaje makroporozna struktura kopolimera. Udeo šupljina (pora) u makroporoznom kopolimeru je na kraju kopolimerizacije približno jednak zapreminskom udelu inertne komponente u početnoj smeši za kopolimerizaciju. Svaka čestica makroporoznog kopolimera sastoji se iz međusobno povezanih globula, usled čega se morfologija takvog kopolimera naziva globularnom [17, 32, 33].

Prikaz strukture makroporoznih kopolimera po modelu koji je predložio Gijo (Guyot) dat je na slici 2.1.3. [33].



Slika 2.1.3. Model makroporozne strukture čestica kopolimera [33].

Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, pore u kopolimeru se prema veličini dele na [34, 35]:

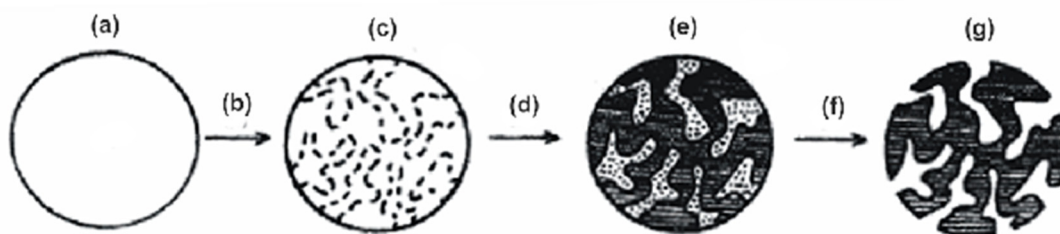
- makropore – šupljine između agregata globula, prečnika preko 50 nm,
- mezopore – šupljine između globula određenog agregata, prečnika između 2 i 50 nm,
- mikropore – šupljine između jezgara unutar jedne globule, prečnika manjeg od 2 nm.

Najznačajniji doprinos vrednosti specifične površine polimera potiče od mikropora i mezopora. Nasuprot tome, makropore prečnika preko 50 nm koje se nalaze između aglomerata neznatno utiču na povećanje specifične površine polimera.

Kao što je već navedeno, raspodela veličina pora posledica je organizacije globula i njihovih agregata unutar čestica makroporoznog kopolimera i zavisi od sastava reakcione smeše i uslova izvođenja reakcije polimerizacije. Unutrašnja struktura čestica kopolimera može se kontrolisati različitim parametrima procesa kopolimerizacije kao što su: vrsta i količina inertne komponente, koncentracija umreživača, temperatura kopolimerizacije i tip inicijatora [16]. Na osnovu dosadašnjih publikovanih istraživanja može se zaključiti da makroporoznost nastalog kopolimera raste sa povećanjem udela umreživača (divinilnog monomera) u smeši monomera, povećanjem udela inertne komponente u reakcionoj smeši, smanjenjem interakcija inertne komponente sa nastalim kopolimerom i povećanjem reaktivnosti vinilne grupe divinilnog komonomera u odnosu na monovinilni monomer [25].

2.1.3. Uticaj inertne komponente na stvaranje porozne strukture

Schema nastajanja porozne strukture u makroporoznom kopolimeru sa učešćem inertne komponente prikazana je na slici 2.1.4. [12].



Slika 2.1.4. Uloga inertne komponente u stvaranju porozne strukture makroporoznih kopolimera [12].

Inertna komponenta utiče na stvaranje porozne strukture na način predstavljen na slici 2.1.4.: izotropna smeša monomera, umreživača i inertne komponente na početku reakcije prikazana je na slici (a), razlaganjem inicijatora započinje proces kopolimerizacije (b), stvara se umrežena struktura u kopolimeru (c), dolazi do razdvajanja faza na inertnu komponentu i umreženi kopolimer (d), nastaju pore usled prisustva inertne komponente (e), zatim se inertna komponenta uklanja (f), nakon čega se dobija kopolimer sa permanentnom poroznom strukturom (g) [12].

Stvaranje makroporozne strukture zavisi od vrste i količine inertne komponente i umreživača u monomernoj fazi. Uticaj udela inertne komponente u reakcionoj smeši na poroznost kopolimera – što je udeo veći nastali kopolimer ima veću poroznost čak i pri maloj gustini umreženja. Kada je udeo umreživača u smeši monomera veći od kritičnog i kada su uslovi izvođenja kopolimerizacije konstantni, sastav i udeo inertne komponente su određujući faktori za poroznu strukturu makroporoznih kopolimera.

Kada je inertna komponenta termodinamički loš rastvarač za sintetizovani kopolimer, dolazi do razdvajanja faza i nastajanja makroporozne strukture pri znatno manjem udelu umreživača i inertne komponente. S druge strane, u prisustvu dobrog rastvarača, mogu se dobiti gel kopolimer ili makroporozni kopolimer. Makroporozni proizvod se može dobiti samo pri velikom udelu umreživača u smeši monomera i velikom udelu inertne komponente u reakcionoj smeši. U prisustvu male količine umreživača dobija se kopolimer u obliku gela.

Ako se koristi termodinamički dobar rastvarač umreženi kopolimer ostaje potpuno solvatisan do visokog stepena konverzije i formira se umreženi kopolimer sa velikom specifičnom površinom i finom raspodelom pora u mikroporoznoj i mezoporoznoj oblasti [1, 36]. Korišćenjem termodinamički lošeg rastvarača do razdvajanja faza dolazi mnogo ranije, što dovodi do stvaranja većih globula, odnosno čestica sa manjom površinom i većom zapreminom pora. Bubrenje tako dobijenog kopolimera je neznatno, a ti kopolimeri su mehanički znatno stabilniji od kopolimera u obliku gela.

Kada se kao inertna komponenta koristi binarna smeša dobrog i lošeg rastvarača, nastaje kopolimer čije se karakteristike nalaze između kopolimera koji se dobija samo sa rastvaračem, odnosno samo sa nerastvaračem [34]. U opštem slučaju, što je veći udeo rastvarača u inertnoj komponenti, kopolimer će imati manju specifičnu zapreminu i

prečnik pora koji odgovara polovini specifične zapremine, a veću specifičnu površinu i obrnuto.

Nastajanje porozne strukture makroporoznih kopolimera može se objasniti na primeru kopolimera ST i DVB, sintetizovanih u prisustvu inertne komponente različitog sastava i termodinamičkog afiniteta prema kopolimeru, a u literaturi je primenjena Hildebrandova teorija parametra rastvorljivosti [3, 26]. Parametar rastvorljivosti, δ , predstavlja gustinu kohezione energije i definiše se kao [37]:

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} \quad (2.1.)$$

gde su: E_{coh} - kohezijska energija (J mol^{-1}), V - molarna zapremina inertne komponente, odnosno kopolimera ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$).

Detaljnije objašnjenje o uticaju termodinamičkog afiniteta inertne komponente prema kopolimeru, odnosno parametra rastvorljivosti δ , na parametre porozne strukture makroporoznih kopolimera prevazilazi okvir ove disertacije. Šira diskusija se može naći u radovima koje su objavili Rabelo i saradnici, gde su data poređenja eksperimentalnih vrednosti sa predviđanjima pomoću Hildebrandovog i trodimenzionalnih parametara rastvorljivosti [3, 26, 38]. Smatra se da su višeparametarski pristupi, kao što je Hansenov trodimenzionalni parametar rastvorljivosti, pogodniji od Hildebrandovog, uprkos činjenici da je interpretacija rezultata kompleksna; osim toga grafičko prikazivanje zavisne veličine u četvrtoj dimenziji predstavlja praktičan problem [3, 29].

U nekim slučajevima, međutim, nije moguće objasniti nastajanje porozne strukture u polimerima samo na osnovu izračunatih vrednosti jedno- ili više-dimenzionalnih parametara rastvorljivosti [39, 40]. Naime, svojstva komponenta i sastav reakcione smeše kontinuirano se menjaju tokom kopolimerizacije. Nakon ugrađivanja monomera u nastali kopolimer samo inertna komponenta ostaje kao tečna komponenta, usled čega se menja ukupna rastvorljivost smeše monomeri/inertna komponenta [26].

Uprkos obimnim teorijskim razmatranjima i eksperimentalnim podacima u literaturi [15, 41], do sada nije nađen univerzalni način za kvantitativnu interpretaciju i predviđanje uticaja ovih parametara na svojstva makroporoznog kopolimera (bubrenje, poroznost, veličinu i raspodelu veličina pora).

2.1.4. Uticaj umreživača i temperature na stvaranje porozne strukture

Udeo umreživača i njegova interakcija sa inertnom komponentom utiču na veličinu i raspodelu veličina pora u kopolimeru. Umreživač je divinilni monomer čija jedna dvostruka veza omogućava ugrađivanje u polimer, a druga stvaranje bočnih veza i vezivanje za susedne lance. Što je veći udeo umreživača u monomernoj smeši veći je stepen umreženja, pa je takav kopolimer slabo rastvoran u monomeru, odnosno dolazi do ranijeg razdvajanja faza. Umrežena jezgra slabo bubre u monomerima i od njih nastaju globule i agregati manjih dimenzija, sa manjim prečnikom pora.

Kopolimerizacija preko slobodnih radikala započinje razlaganjem inicijatora pri određenoj temperaturi na slobodne radikale, koji dalje u sudarima sa monomerima stvaraju nove centre reaktivnosti (monomer-radikale od kojih adicijom molekula monomera nastaju makromolekul-radikali). Slobodni radikali u međusobnim sudarima grade kopolimerne lance u fazi propagacije sve dok se u fazi terminacije ne ugasi aktivnost slobodnih radikala sudarima polimernih fragmenata. Brzina razlaganja inicijatora, broj rastućih radikala i ukupan broj sudara veći su na višim temperaturama, ali i učestalost reakcija terminacije, usled čega su lanci kopolimera kraći [42]. Tako nastali kopolimeri imaju veći broj povezanih globula i manje pore.

Na nižoj temperaturi brzina kopolimerizacije se znatno smanjuje. Stvara se manji broj jezgara od kojih se tokom kopolimerizacije formiraju globule i agregati većih dimenzija. Šupljine (pore) između agregata su takođe veće.

Podešavanjem temperature kopolimerizacije moguće je postići različitu raspodelu i veličinu pora bez promene sastava reakcione smeše [42], što je naročito interesantno za kopolimerizaciju u masi. U opštem slučaju, što je temperatura reakcije niža pore makroporoznog kopolimera su veće i obrnuto, što je temperatura viša veći je zapreminski udeo malih pora, odnosno veća je specifična površina sintetizovanog kopolimera. Donja granica temperature kopolimerizacije određena je brzinom razlaganja inicijatora.

2.2. Umreženi makroporozni kopolimeri na bazi GMA

Molekul GMA (2,3-epoksi propilmetakrilat) sadrži epoksidnu grupu podložnu reakcijama otvaranja prstena, sa nukleofilnim i elektrofilnim reagensima, pri čemu se relativno lako prevodi u hidroksilnu, keto, karboksilnu, amino ili neku drugu

funkcionalnu grupu. Upravo zbog velike reaktivnosti epoksidne grupe, GMA se smatra najpogodnijim monomerom za direktno dobijanje reaktivnih, funkcionalnih homopolimera i kopolimera [43]. Uvođenjem različitih funkcionalnih grupa reakcijama sa odgovarajućim reagensima, svojstva ovih kopolimera mogu se prilagođavati različitim oblastima primene, od kojih će ovde biti pomenute samo neke, kao što su na primer: sorpcija jona metala iz vodenih rastvora [44–49], sorpcija radionuklida [50, 51], vezivanje enzima [52–54], sorpcija tekstilnih boja [55, 56], itd.

Imajući u vidu da parametri porozne strukture makroporoznih kopolimera u velikoj meri određuju njegova svojstva, oblasti i način primene, veliki broj naučnih radova posvećen je proučavanju zavisnosti parametara poroznosti makroporoznih kopolimera GMA sa različitim umreživačima kao što su DVB, EGDMA i trimetilolpropantrimetakrilat (TMPTMA) od sastava reakcione smeše [30, 57–59].

Promene u izboru vrste monomera, umreživača, inertne komponente i njihov međusobni odnos u reakcionoj smeši, direktno utiču na sastav i morfologiju makroporoznih kopolimera. Podešavanjem sastava smeše za kopolimerizaciju postižu se željeni parametri porozne strukture, dok temperatura na kojoj se izvodi reakcija kopolimerizacije, kao i koncentracija inicijatora u monomernoj smeši znatno manje utiču na parametre poroznosti.

2.2.1. Uticaj inertne komponente na poroznu strukturu umreženih makroporoznih kopolimera na bazi GMA

Švec i saradnici su među prvima izučavali sintezu umreženog makroporoznog kopolimera GMA i EGDMA (PGME), suspenzionom kopolimerizacijom, pri čemu su u smešu monomera i inicijatora dodali inertnu komponentu, koja se sastojala od cikloheksanola (u termodinamičkom smislu dobar rastvarač za kopolimer) i dodekanola (u termodinamičkom smislu loš rastvarač za kopolimer) [25, 60]. Zapaženo je da najveći uticaj na poroznu strukturu PGME imaju količina umreživača u monomernoj smeši, količina inertne komponente u monomernoj fazi i količina dodekanola u inertnoj komponenti.

Polazeći od ovih rezultata Jovanović i saradnici su pokazali da se dodekanol u inertnoj komponenti može uspešno zameniti drugim alifatičnim alkoholom [39, 40, 61, 62]. Zapaženo je da do značajnih promena parametara porozne strukture dolazi kada se

dodekanol u inertnoj komponenti zameni tetradekanolom ili heksadekanolom, posebno kada je njihov maseni udeo u inertnoj komponenti 15 % ili 20 %, nakon čega se pokazalo da je 30 mas.% EGDMA u smeši sa GMA i približno 58 mas.% inertne komponente u monomernoj fazi dovoljno da omogući stvaranje makroporozne strukture kopolimera PGME.

Opisano je i dobijanje makroporoznih kopolimera PGME korišćenjem ciklopentanola umesto cikloheksanola u inertnoj komponenti, pri čemu se uz podešavanje ostalih reakcionih uslova mogu dobiti uzorci PGME sa specifičnom površinom do $86,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [63].

U literaturi je opisan uticaj različitih niskomolekulskih i makromolekulskih jedinjenja u ulozi inertne komponente na parametre porozne strukture makroporoznih kopolimera. Horak (Horák) i saradnici su pokazali da se u prisustvu: 2-butanona, 3-metil-2-butanona, dimetilftalata, ksilena, metil-benzoata i polidisiloksana dobijaju neporozni PGME kopolimeri, dok su PGME kopolimeri sintetizovani uz prisustvo: *n*-butiletra, *n*-amil-acetata, tetrahloretilena, 2,2,4-trimetil-1-pentanol, *n*-butil-acetata i toluena kao inertne komponente, makroporozni i imaju globularnu strukturu [64].

Makroporozni kopolimeri GMA i TMPTMA sa vrednostima specifične površine veće od $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dobijeni su u prisustvu oktanona, *n*-butil-acetata, *p*-ksilena, toluena, etila-cetata [65].

2.2.2. Uticaj umreživača na poroznu strukturu umreženih makroporoznih kopolimera na bazi GMA

Pored variranja sadržaja i sastava inertne komponente, za kontrolisanje poroznosti najčešće se koristi variranje vrste i količine umreživača u reakcionoj smeši. Jovanović i saradnici su ispitali uticaj različitih umreživača, kao što su: EGDMA, butandioldimetakrilat (BDDMA), heksandioldimetakrilat (HDDMA), dodekandiol-dimetakrilat (DDDMA) i bisfenol-A-dimetakrilat (BADMA), na poroznost umreženih kopolimera na bazi GMA [39, 62]. Zapaženo je da se umrežavanjem sa DDDMA i HDDMA kod kojih su vinilne grupe u molekulima umreživača razdvojene fleksibilnim molekulskim lancima ne dobijaju makroporozni kopolimeri. Povećanje molekulske mase umreživača, odnosno dužine segmenta molekulskog lanca između dvostrukih veza, uzrokuje znatno smanjenje specifične zapremine pora i specifične površine. Na

primer, povećanje broja -CH₂- grupa u molekulu umreživača sa dve (u molekulu EGDMA) na četiri (u molekulu BDDMA), za posledicu ima smanjenje specifične zapremine sintetizovanih uzoraka za oko 50 %. Međutim, kopolimer dobijen umrežavanjem sa BADMA je makroporozan i ima istu specifičnu zapreminu kao i kopolimer sa EGDMA, iako EGDMA ima znatno veću gustinu umreženja i kraće segmente između dvostrukih veza. Iz dobijenih rezultata je zaključeno da na strukturu umreženih kopolimera na bazi GMA ne utiče samo gustina umreženja, već i dužina i pokretljivost molekulskog lanca između dve dvostruke veze u umreživaču.

2.3. Metode korišćene za karakterizaciju polimera

2.3.1. Elementna analiza (mikroanaliza)

Koncentracije ugljenika (C), vodonika (H), azota (N), sumpora (S) i/ili kiseonika (O) u uzorku ispitivanog hemijskog jedinjenja instrumentalno se određuju elementnom analizom ili mikroanalizom. Princip rada ovog instrumenta je proces sagorevanja, tokom koga se ispitivani uzorak oksidacijom prevodi u jednostavna jedinjenja koja se potom detektuju pomoću detektora termičke provodljivosti ili infracrvenom spektroskopijom. Ova metoda omogućava analizu čvrstih i tečnih, organskih, kao i većine neorganskih uzoraka. U zavisnosti od tipa instrumenta i/ili režima rada, ova tehnika je primenljiva i za mase uzoraka < 1 mg.

2.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom primenom ometene totalne refleksije

Infracrvena (IR) spektroskopija je jedna od najčešće korišćenih spektroskopskih tehnika u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi, naročito organskih jedinjenja i njihovih smeša. Svako hemijsko jedinjenje ima jedinstven infracrveni spektar, dok funkcionalne grupe, kao što su -CH₃, -C=O, -NH₂, -OH itd., imaju karakteristične apsorpcione trake koje su relativno nezavisne od ostatka molekula. Glavni cilj IR spektroskopije sastoji se u identifikaciji takvih funkcionalnih grupa.

Infracrveno zračenje obuhvata deo elektromagnetnog (EM) spektra zračenja u oblasti 0,78–1000 μm, a za najveći broj analiza se koristi srednja infracrvena oblast („oblast otiska prsta“ za hemijska jedinjenja) od 4000–400 cm⁻¹. Apsorpcija IR zračenja je rezultat promene dipolnog momenta ispitivanih molekula usled sopstvenog

vibracionog/rotacionog kretanja tj. izjednačavanja frekvencije polarne hemijske veze u molekulu sa frekvencijom promenljivog električnog polja EM spektra.

IR spektar predstavlja odnos intenziteta svetlosti propuštene kroz ispitivani i kroz referentni uzorak u funkciji frekvencije. Grafički se na ordinati prikazuje transparentija (%) ili apsorbancija $A = \log(1/T)$, a na apscisi talasna dužina ili talasni broj.

Infracrveni spektrofotometri sa Furijeovom transformacijom (FTIR) imaju značajno bolje karakteristike u odnosu na disperzione infracrvene spektrofotometare, jer koriste Majkelsonov interferometar kao disperzioni element.

IR spektri se mogu dobiti tehnikom KBr pastile ili tehnikom suspenzije sa viskoznim tečnostima kada su u pitanju nerastvorni čvrsti uzorci. Ako uzorci jako apsorbuju za njihovu analizu primenjuju se refleksione tehnike.

Metoda ometene totalne refleksije (ATR) je brza, nedestruktivna i ne zahteva nikakvu pripremu uzorka zbog čega se često upotrebljava. Optički element u ovom slučaju je ATR kristal velikog indeksa prelamanja. Princip metode se bazira na tome da se prilikom prolaska snopa zračenja iz optički gušće u optički ređu sredinu dešava i prelamanje i refleksija zračenja. U spektralnoj oblasti u kojoj optički ređi materijal apsorbuje, dolazi do smanjenja intenziteta zračenja. U opsegu frekvencija u kojem nema karakteristične apsorpcije, zračenje se reflektuje i dolazi do ometanja (atenuacije) upadnog snopa zračenja. Od presudne je važnosti da uzorak i ATR kristal budu u direktnom kontaktu i da indeks prelamanja ATR kristala bude bitno veći od indeksa prelamanja uzorka (za dijamant $n = 2,4$).

2.3.3. Elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija je tehnika ispitivanja morfologije površina čvrstih, neisparljivih materijala direktnim posmatranjem ili proučavanjem mikrografija objekata memorisanih u računaru kojim se kontrolišu uslovi snimanja. Navedena metoda sa dodacima za spektroskopiju rasutog rendgenskog zračenja ili sekundarnih elektrona koristi se i za istovremenu hemijsku analizu posmatranih delova površine objekta.

Difrakcijom visokoenergetskih elektrona pomoću elektronskog snopa, koji stupa u veliki broj složenih interakcija sa uzorkom, stvara se uvećana slika objekta. Ako je uzorak slabo provodan ili neprovodan, statičko naelektrisanje mete može učiniti

posmatranje elektronskim mikroskopom nemogućim. Naparavanjem ugljenikom ili metalom u vrlo tankom sloju, takvi uzorci se mogu učiniti provodnim.

Mikroskopi koji sliku objekta formiraju analizom elektronskog snopa propuštenog kroz objekat zovu se transmisioni elektronski mikroskopi (TEM), a oni koji formiraju lik objekta na bazi reflektovanog snopa elektrona koji se programirano pomera po određenoj površini, zovu se skenirajući elektronski mikroskopi (SEM).

Kod TEM transparentnost uzorka zavisi od energije elektrona i atomskog broja atoma uzorka. Masivni uzorci zahtevaju tehnike tanjenja (mehaničko, hemijsko i elektrohemijsko nagrizanje, kao i bombardovanje jonima u vakuumu).

Najvažnija karakteristika SEM je da se objekat može posmatrati direktno u reflektovanom snopu elektrona, sa značajno boljom rezolutivnošću nego kod optičkog mikroskopa. Mikrografija uzorka se može formirati od reflektovanih upadnih elektrona (BS), od sekundarnih elektrona (SE) ili rasejanog x-zračenja. Za svaki tip slike se koristi poseban detektor.

U ovoj metodi, hemijska analiza se bazira na kombinaciji elektronske mikroskopije i rendgenske spektrometrije. U prvoj fazi analize fino fokusirani snop elektrona služi za osmatranje i biranje dela površine uzorka za analizu, a u drugoj fazi za snimanje spektra i konstataciju prisustva kao i merenje koncentracija hemijskih elemenata na osnovu prisustva i intenziteta linija karakterističnog x-zračenja. Ova tehnika ima lokalni karakter i omogućava jednovremeno određivanje skoro svih elemenata periodnog sistema, osim tri najlakša. Njene karakteristike su velika osetljivost, tačnost i brz postupak, kao i visoki stepen automatizacije. Analiza rendgenskog zračenja se izvodi pomoću spektrometara x-zračenja ugrađenih u komoru za smeštaj uzorka i orijentisanim ka mestu na uzorku na koje pada elektronski snop. Može biti talasno disperzivna (WDS) ili energetska disperzivna (EDS). EDS ima poluprovodničku diodu kao detektor, tako da se dobija naponski signal po prolasku svakog kvanta rendgenskog zračenja, proporcionalan njegovoj energiji. Nakon izvesnog vremena dobija se spektar x-zračenja na osi frekvencija ili talasnih dužina. Prednosti EDS su veliki prostorni ugao, visoka efikasnost detekcije kvantata i kratko vreme analize.

2.3.4. Načini karakterisanja porozne strukture

Poroznost je svojstvo čvrstih materijala, koje predstavlja odnos zapremine pora prema zapremini koju zauzima čvrsta materija.

Prema dostupnosti za molekule adsorbata pore mogu biti [35, 66]: zatvorene, otvorene samo na jednom kraju ili na oba kraja, mogu biti izolovane ili međusobno povezane. Oblik pora se definiše na osnovu njihove sličnosti sa pojedinim oblicima, kao što su cilindri, prorezi, bočice za mastilo ili oblik levka.

Realan porozan materijal ima pore različitih oblika i veličina. Raspodela veličina pora odražava organizaciju globula i njihovih agregata unutar čestica makroporoznog kopolimera i zavisi od sastava reakcione smeše i uslova izvođenja reakcije kopolimerizacije. Poroznost makroporoznih kopolimera se kvantitativno opisuje sledećim parametrima porozne strukture: specifičnom zapreminom pora, raspodelom zapremine pora po veličini njihovih prečnika, specifičnom površinom i ukupnom poroznošću.

Specifična zapremina pora, V_p ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$), i krive raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika se određuju živinom porozimetrijom [67]. Ovom metodom može se odrediti zapremina pora prečnika od 7,5 do 15000 nm, a zasniva se na merenju zapremine žive utisnute u pore uzorka uz postepeno povećanje pritiska do $2 \cdot 10^8$ Pa, a diferenciranjem integralne krive dobija se kriva raspodele specifične zapremine pora po efektivnom prečniku. Nedostatak metode je to što se njome određuje samo zapremina pristupačnih pora, a tačnost merenja zavisi od oblika pora i primenjenog postupka za izračunavanje na osnovu pretpostavljenog oblika pora.

Prečnik pora koji odgovara polovini specifične zapremine pora, $d_{V/2}$ (nm), određuje se sa krive raspodele specifične zapremine pora po veličini njihovih prečnika, ili se množenjem faktorom korelacije koji se odnosi na oblik pora, u ovom slučaju cilindričnog oblika, dobija srednji prečnik pora, d_p , iz odnosa specifične zapremine pora i specifične površine određene adsorpcionom metodom.

Specifična površina, S_s ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), se definiše kao ukupna površina pristupačna za adsorpciju po jedinici mase čvrstog materijala. Porozna čvrsta tela sa razvijenom unutrašnjom površinom imaju ukupnu površinu i do hiljadu puta veću od geometrijske površine čestice istog oblika i dimenzija.

Unutrašnja površina, S_i ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), predstavlja površinu zidova pora, kapilara, naprslina i pukotina u poroznim česticama (površina unutrašnjosti pora).

Ukupna poroznost, P (%), definisana je odnosom između zapremine pora i zapremine uzorka, uključujući i pore. Ovaj parametar ne daje podatke o raspodeli površine i zapremine pora po prečniku pora koji su značajni za opisivanje svojstava poroznih materijala. Dosta podataka o poroznoj strukturi pruža kriva raspodele koja daje zavisnost između veličine i relativne učestalosti pora.

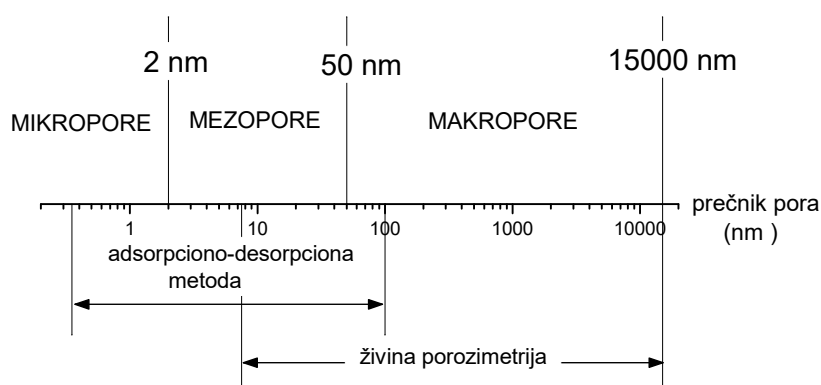
2.3.4.1. Određivanje porozne strukture poroznih materijala živinom porozimetrijom i adsorpciono–desorpcionom metodom

Teksturalna svojstva poroznih materijala (specifična površina, zapremina pora i raspodela zapremine pora po prečnicima pora) mogu se odrediti različitim metodama. Izbor metode zavisi od prirode materijala i od veličine pora koje materijal sadrži.

Pokazalo se da je za određivanje porozne strukture makroporoznih kopolimera najbolje koristiti živinu porozimetriju i adsorpciono–desorpcione izoterme azota, koje se dopunjuju u pogledu opsega veličina pora koje je moguće odrediti ovim metodama. Naime, dok živina porozimetrija omogućava određivanje pora prečnika 7,5–15000 nm, dotle adsorpciono–desorpciona analiza obuhvata opseg prečnika pora 0,3–100 nm.

Na slici 2.3.1. shematski su prikazani intervali prečnika pora u kojima se detektuju pore primenom navedenih metoda.

Upoređivanjem podataka dobijenih pomoću ove dve metode može se proceniti udeo manjih pora u uzorku (tj. pora čiji je $d < 7,5$ nm).



Slika 2.3.1. Interval prečnika pora određen živinom porozimetrijom i adsorpciono–desorpcionom metodom [66].

Određivanje specifične površine poroznih materijala adsorpciono–desorpcionom metodom zasniva se isključivo na fizičkoj adsorpciji koja se odigrava delovanjem Van der Valsovih (van der Waals) sila. Tačnost pri određivanju specifične površine adsorbensa pomoću BET jednačine (**B**runauer, **E**mett, **T**eller, BET, 1938) [68], zavisice od porozne strukture adsorbensa i intenziteta interakcija adsorbens–adsorbat. Neophodno je da adsorbat bude hemijski inertan, da se adsorpcija vrši pri dovoljno niskoj temperaturi i da dimenzije molekula ili atoma adsorbata omoguće dobru rezoluciju u poroznoj strukturi. Smatra se da se najtačniji rezultati dobijaju adsorpcijom azota na materijalima koji imaju makropore i mezopore ili su neporozni, na temperaturi od 77 K.

Adsorpciono–desorpciona metoda je veoma pogodna za karakterizaciju različitih materijala, jer ne narušava poroznu strukturu uzorka, relativno je jednostavna i omogućava određivanje specifičnih površina u širokom intervalu od nekoliko $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ do više stotina $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Određivanje porozne strukture živinom porozimetrijom

Određivanje poroznosti i raspodele veličine pora po prečnicima makroporoznih i mezoporoznih čvrstih materijala pomoću živine porozimetrije se zasniva na principu utiskivanja žive u pore pod dejstvom pritiska.

Živa je tečnost koja ne kvasi čvrste materijale tj. ima ugao kvašenja $\theta > 90^\circ$. Ugao kvašenja, θ , je nezavisan od vrste materijala i za proračun u porozimetriji uzima se konstantna vrednost od 140° . Vošburn (Washburn) je dao relaciju između prečnika pora, d , i primenjenog pritiska, p , kojim se utiskuje živa u pore [69]:

$$d = \frac{-4\gamma \cos\theta}{p} \quad (2.2.)$$

gde je γ površinski napon žive (N m^{-1}).

Najvažnije veličine koje se određuju metodom živine porozimetrije su: ukupna zapremina pora, specifična površina, raspodela zapremine pora po prečnicima pora i poroznost.

Ukupna zapremina pora, V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), predstavlja ukupnu zapreminu žive koja je utisnuta u pore pri najvećem primenjenom pritisku.

Specifična površina, S_{Hg} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), se izračunava iz integralne krive raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika i predstavlja sumu svih pojedinačno određenih površina $\sum \Delta S_i$ [70]:

$$S_{Hg} = \sum \Delta S_i \quad (2.3.)$$

pri čemu se ΔS_i dobija na osnovu zavisnosti:

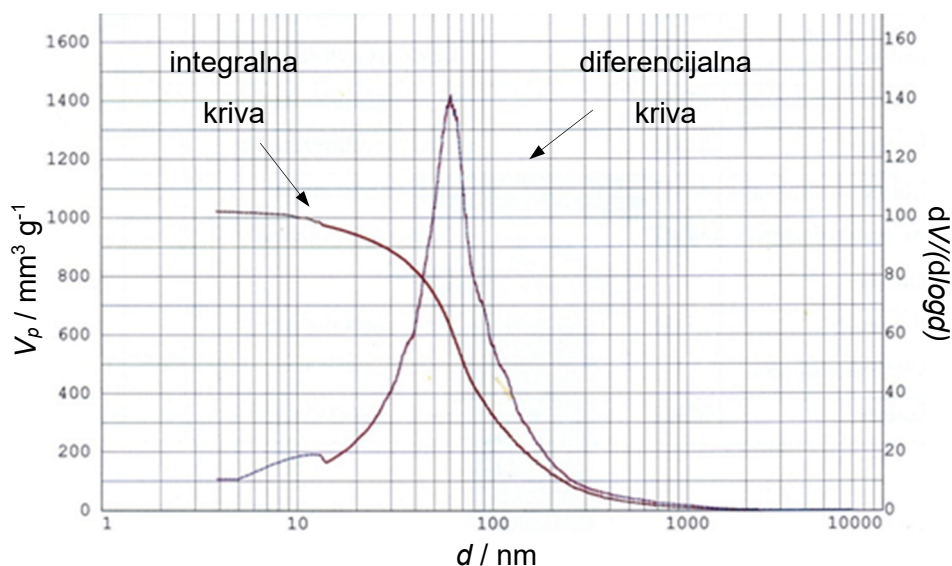
$$\Delta S_i = \frac{4V_{pi+1}}{(d_i + d_{i+1}) / 2} \quad (2.4.)$$

gde je V_{pi+1} zapremina pora čiji se prečnik nalazi u intervalu od d_i do d_{i+1} .

Ukupna poroznost, P (%), je definisana odnosom između zapremine pora, V_p , i zapremine uzorka uključujući i pore, V_s :

$$P = V_p / V_s \quad (2.5)$$

Srednji prečnik pora poroznih materijala, $d_{v/2}$ (nm), predstavlja prečnik koji odgovara polovini zapremine pora ($V_p / 2$) i očitava se sa krivih raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika. Kod izračunavanja raspodele zapremine pora po prečnicima pora eksperimentalno koriste se dobijeni podaci o zapremini ili površini pora dobijeni za pore pristupačne prilikom ispitivanja, usled čega tačnost ovog parametra zavisi od oblika pora i primenjenog postupka. Na slici 2.3.2. su prikazane integralna i diferencijalna kriva raspodele zapremine pora po prečnicima pora. Diferencijalna kriva se dobija diferenciranjem integralne krive zapremine pora po prečnicima pora.



Slika 2.3.2. Integralna i diferencijalna kriva raspodele zapremine pora po prečnicima pora [66].

Određivanje specifične površine i zapremine pora na osnovu adsorpciono–desorpcione metode

Adsorpciono–desorpcionom metodom se određuju adsorpciono–desorpcione izoterme gasa (najčešće azota) na ispitivanom materijalu.

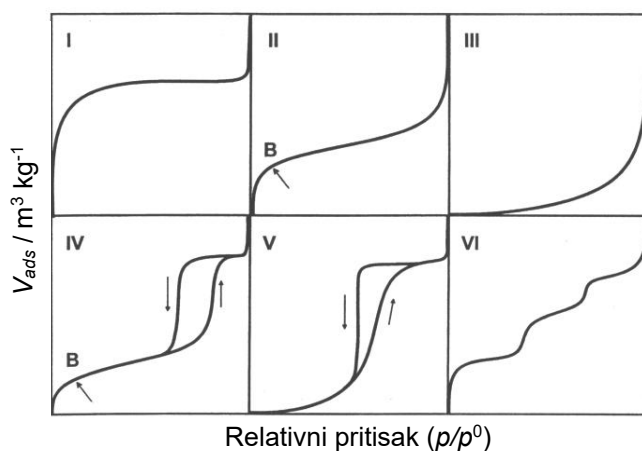
Adsorpciono–desorpciona izoterma predstavlja grafički prikaz promene količine adsorbovane komponente po jedinici mase adsorbensa, V_{ads} ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$), u funkciji relativnog pritiska, p / p^0 (gde je p ravnotežni pritisak adsorbovane komponente gasa (Pa), a p^0 napon pare čiste komponente na datoj temperaturi (Pa)).

Veličina pora i priroda površine poroznog čvrstog materijala određuju oblik adsorpciono–desorpcione izoterme. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji postoji šest tipova adsorpcionih izotermi koje su prikazane na slici 2.3.3.

Za izračunavanje specifične površine koristi se jednačina koju su izveli Brunauer, Emet i Teler (BET) [68]. Primena BET jednačine zasniva se na sledećim pretpostavkama: površina čvrste supstance je energetski homogena, na čvrstoj površini se odvijaju monoslojna i višeslojna adsorpcija, priroda interakcije adsorbovanog gasa i površine je fizisorpcija (promena entalpije adsorpcije $\Delta H_{ads} = 10\text{--}40 \text{ kJ mol}^{-1}$), promena entalpije adsorpcije drugog i sledećih slojeva molekula gasa jednaka je promeni entalpije kondenzacije gasa, molekuli pokriveni drugim molekulima ne mogu isparavati, kao i da nema interakcije među adsorbovanim molekulima.

Izoterma tipa I

Izoterma tipa I je reverzibilna i konkavna prema osi p/p^0 , sa dugačkim platoom, koji ukazuje na relativno slabu višeslojnu adsorpciju na otvorenoj površini. Javlja se kod mikroporoznih materijala, kao što su aktivni ugalj, zeoliti i kristalni materijali zeolitnog tipa. Usled jake interakcije između zidova pora i adsorbata, adsorpcija započinje pri niskim relativnim pritiscima. Popunjavanje pora često zahteva nešto viši pritisak, uslovljen interakcijom adsorbovanih molekula. Kada se mikropore popune, adsorpcija se nastavlja na spoljašnjoj površini.



Slika 2.3.3. Tipovi adsorpciono–desorpcionih izotermi [35].

Izoterma tipa II

Reverzibilna izoterma tipa II je karakteristična za neporozne materijale kao što su gline, pigmenti, cementi, itd. Konkavna je prema osi p/p^0 i ukazuje na postojanje monoslojne i višeslojne adsorpcije na otvorenoj i stabilnoj površini čvrstog materijala, koja može biti neporozna, makroporozna, ili čak u ograničenom obimu i mikroporozna. Pojava prevojne tačke B na adsorpcionoj izotermi, kao i vrednost konstante BET izoterme C_{BET} od 50 do 200, pokazuju da je potpuno obrazovan monosloj, dok odsustvo tačke B ukazuje na značajno preklapanje monoslojne i višeslojne adsorpcije. Konstanta BET izoterme se definiše kao $C_{BET} = \exp\left(\frac{\Delta H_{m,1} - \Delta H_{m,kon}}{RT}\right)$, gde su: $\Delta H_{m,1}$ - molarna entalpija adsorpcije prvog adsorbovanog sloja (J mol^{-1}), a $\Delta H_{m,kon}$ - molarna entalpija kondenzacije adsorbata (J mol^{-1}), R - molarna gasna konstanta ($8,324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T - apsolutna temperatura (K) [68, 71].

Izoterma tipa III

Izoterme tipa III javljaju se kod neporoznih materijala i u sistemima sa slabim interakcijama između adsorbata i adsorbensa (npr. sistem grafit/voda). U ovakvim sistemima gustina molekula adsorbata u monosloju je neravnomerna, sa relativno velikom koncentracijom molekula na aktivnim mestima. Sa povećanjem pritiska srednja koncentracija molekula se povećava i dolazi do višeslojne adsorpcije na aktivnim mestima, usled čega nastaje konveksna kriva ka osi p/p^0 sa $C_{BET} < 2$.

Izoterma tipa IV

Izoterme tipa IV se javljaju kod mezoporoznih materijala. Na nižim ravnotežnim pritiscima, proces adsorpcije se dešava u monomolekularnom sloju kao kod makroporoznih materijala, dok se na višim relativnim pritiscima u mezoporama odvija višeslojna adsorpcija, sve do kapilarne kondenzacije, kada dolazi do naglog skoka adsorbovane zapremine.

Izoterma tipa V

Izoterma tipa V je karakteristična za mezoporozne materijale sa slabim interakcijama između adsorbata i adsorbensa (npr. aktivni ugalj/voda). Na niskom relativnom pritisku izoterma tipa V je vrlo slična izotermi tipa III za odgovarajući sistem gas-čvrsto. Međutim nagli porast adsorpcije pri većim vrednostima relativnog pritiska zavisi od veličine pora.

Izoterma tipa VI

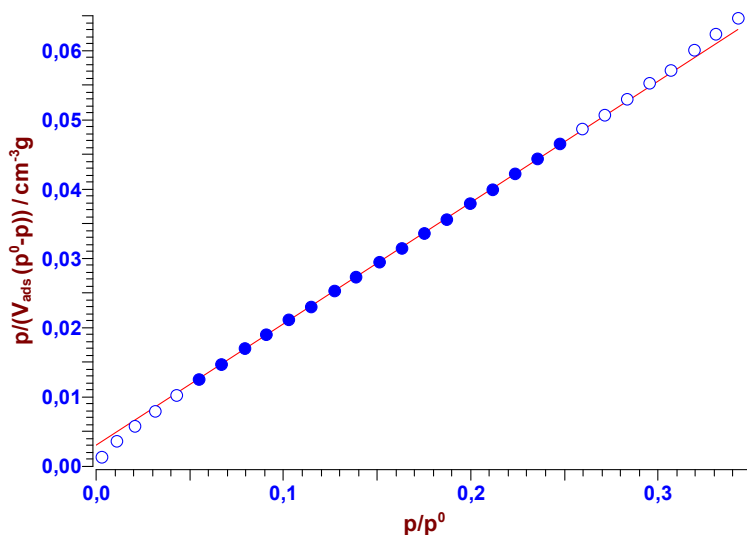
Najznačajnija karakteristika izoterme tipa VI je postepena sloj po sloj adsorpcija. Takve izoterme se zapažaju kod adsorpcije nepolarnih adsorbata (npr. argon, kripton i ksenon) na homogenim neporoznim površinama (grafit) i vrlo su retke.

Specifična površina materijala se izračunava iz linearnog dela adsorpcione izoterme tipa I, II i IV u intervalu $0,05 < p/p^0 < 0,35$, a u nekim slučajevima samo do $p/p^0 = 0,1$, pomoću jednačine BET izoterme koja glasi [68, 71]:

$$\frac{p}{(p^0 - p)V} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}} \frac{p}{p^0} \quad (2.6.)$$

gde su: p - pritisak (Pa), p^0 je napon pare adsorbata (Pa), p / p^0 - relativni pritisak, V - zapremina adsorbovanog gasa na pritisku p (cm³), V_m - zapremina gasa koja je adsorbovana na uzorku u monosloju (cm³).

Linearni oblik BET jednačine prikazan je grafički na slici 2.3.4.



Slika 2.3.4. Grafički prikaz BET jednačine [66].

Grafik BET jednačine predstavlja zavisnost $\frac{p}{(p^0-p)V}$ od $\frac{p}{p^0}$, iz čijeg nagiba i odsečka se izračunavaju zapremina adsorbovanog gasa u monosloju V_m i C_{BET} .

Specifična površina uzorka S_{BET} (m² g⁻¹) se izračunava prema sledećoj relaciji:

$$S_{BET} = \frac{V_m NA}{V_{mol}} \quad (2.7.)$$

gde su: N - Avogadrov broj, A - površina koju zauzima molekul adsorbata (molekul azota ima površinu 0,162 nm²) i V_{mol} - zapremina jednog mola adsorbata (cm³ mol⁻¹), za jediničnu masu adsorbensa (g).

Ukupna zapremina pora (V_p) se iz adsorpcionih izoterma azota izračunava po metodi Gurviča (Gurvitch) [72], tako što se zapremina adsorbovanog gasa azota (V_{ads}) prevodi u zapreminu pora (V_p). Pri relativnom pritisku $p / p^0 \approx 1$ kada su pore popunjene tečnim azotom, V_p dobija se na osnovu jednačine:

$$V_p = \frac{V_{ads} \cdot M_{N_2}}{V_{mol} \cdot \rho_{N_2}} \quad (2.8.)$$

gde su: V_{ads} - adsorbovana količina adsorbata na relativnom pritisku p / p^0 i temperaturi T , ρ_{N_2} - gustina tečnog azota na 77 K ($0,88 \text{ g cm}^{-3}$), M_{N_2} - molekulska masa azota.

Jedna od najčešće korišćenih metoda za izračunavanje zapremine mikropora na osnovu adsorpcionih izoterma je metoda Dubinina i Raduškeviča (Dubinin, Radushkevich) [73] koja se primenjuje za oblast relativnog pritiska $p / p^0 < 0,1$. Zapremina pora se izračunava iz sledeće jednačine:

$$\log V_{ads} = \log V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (2.9.)$$

gde su: V_0 - zapremina mikropora (mm^3), E_0 - energija adsorpcije adsorbata za standardni napon pare (kJ mol^{-1}) i koeficijent afiniteta adsorbata $\beta = \alpha / \alpha_0$ (α i α_0 su polarizabilnosti napona pare uzorka i standardnog napona pare ($\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$), redom).

Iz odsečka pravolinijske zavisnosti $\log V_{ads}$ od $\log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right)$ na y-osi izračunava se

zapremina mikropora.

Zapremina mezopora se izračunava iz integralnih krivih raspodele zapremine pora po prečnicima, a iz diferencijalnog oblika dobija se maksimalan prečnik pora d_{maks} (nm). Najpoznatije metode koje se koriste za izračunavanje raspodele pora po prečnicima i izračunavanje ukupne zapremine mezopora nose nazive po autorima: Baret, Džojner i Halenda (BJH metod) (Barrett, Joyner, Halenda), Dolimor i Hil (D&H metod) (Dollimor, Heal), Kranston i Inkli metod (Cranston, Inkley) [74, 75].

2.3.5. Opis metoda termijske analize

Za ispitivanje termičkih svojstava sintetizovanih i amino-funkcionalizovanih homopolimera i kopolimera korišćene su termijske metode: termogravimetrija i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija.

Termijske metode predstavljaju grupu metoda kojima se određuju fizička i hemijska svojstva neke supstance, smeše supstanci ili reakcione smeše u funkciji

temperature ili vremena, pri čemu se ispitivani uzorak izlaže programiranoj promeni temperature [76]. Pri tome, merenja se mogu vršiti pri konstantnoj temperaturi (izotermni programi) ili pri programima zagrevanja i hlađenja uzoraka, pri čemu se temperatura menja skokovito ili sledi sinusoidalnu promenu.

Za izučavanje svojstava polimera često se koriste spregnute tehnike, odnosno kompleti instrumenata za TG, DSC i termomehaničku analizu (TMA) koji su povezani sa uređajem za programiranje, vođenje eksperimenta i prikupljanje i memorisanje rezultata merenja i sa računarem [76]. Za svaki instrument razvijen je poseban softver koji omogućava obradu izmerenih podataka i prikazivanje dobijenih rezultata u grafičkom ili tabelarnom obliku.

Termogravimetrija je dinamička metoda neprekidnog određivanja promene mase ispitivanog uzorka u zavisnosti od temperature pri konstantnoj brzini zagrevanja ili u zavisnosti od vremena pri konstantnoj temperaturi. Primenom TG mogu se odrediti udeo vlage i otparljivih niskomolekulskih supstanci (omekšivači i aditivi), udeo neorganskog punioca, sastav blendi, termička stabilnost polimera u različitim sredinama (vazduh, azot, kiseonik, itd.) i kinetika degradacije polimera [76]. Povezivanjem TG instrumenta sa gasnim hromatografom (GC), masenim spektrometrom (MS), infracrvenim (IR) ili ultraljubičastim (UV) spektrofotometrom moguće je odrediti molekulsku strukturu i molarnu masu produkata razgradnje i utvrditi mehanizam degradacije ispitivanog polimera.

Primena DSC metode omogućuje određivanje temperature i promene entalpije faznih i drugih prelaza polimera, određivanje termodinamičkih veličina i njihovu zavisnost od temperature (toplotni kapacitet, promena entropije i promena slobodne energije), određivanje kinetike kristalizacije, umrežavanja ili kalemljenja polimera, kao i kinetike razgradnje polimera i stepena kristaliničnosti polimera [76]. Navedena istraživanja se mogu izvoditi u atmosferi vazduha, kiseonika, azota, helijuma, vodonika ili smeše ovih gasova.

Uređaj za simultano TG-DSC merenje je dvostruka termovaga sa dva paralelna nosača tasova, od kojih jedan služi za postavljanje uzoraka, a drugi se ostavlja prazan ili se eventualno stavlja neka inertna supstanca kao etalon. Istovremeno merenje promene mase i toplotnog sadržaja u funkciji temperature olakšava identifikaciju procesa, pa ponekad eliminiše potrebu za dodatnim analizama. Međutim, skoro svi problemi

identifikacije se mogu rešiti analizom produkata reakcije u momentu njenog odigravanja, ako se na otvor na koji izlazi protočni gas postavi dodatni analitički uređaj – maseni spektrometar ili IR spektrometar.

2.3.6. Masena spektrometrija

Masena spektrometrija (MS) je instrumentalna metoda kvalitativne, kvantitativne, izotopske i strukturne hemijske analize, koja se zasniva na razlici molekulskih masa. Bez obzira na agregatno stanje, uzorak se različitim tehnikama prevodi u stanje jonizovanog gasa od koga se formira snop ubrzanih jona jednakih energija, ali različitog odnosa mase i naelektrisanja (m/z). MS se odlikuje visokom osetljivošću, a jednim postupkom se može identifikovati i određivati veliki broj komponenata u početnoj smeši, koje su zastupljene u vrlo širokom opsegu koncentracija.

Maseni spektrometar se sastoji od komore za jonizaciju, analizatora masa, detektora, registrujućeg uređaja i visokovakuumskog sistema.

Maseni spektar se najčešće predstavlja kao dijagram intenziteta zastupljenih jona poređanih na x -osi prema rastućem masenom broju. Faktori koji presudno utiču na izgled masenog spektra nekog jedinjenja su: fragmentiranje u komori za jonizaciju (zavisi od primenjenog postupka), fragmentiranje u analizatoru, višestruko naelektrisani joni, kao i izotopski sastav. Na osnovu poznavanja sastava analiziranog uzorka očekivalo bi se da je analiza masenog spektra jednostavna. Međutim, identifikacija organskog jedinjenja je vrlo težak zadatak i u većini slučajeva se ne može izvršiti samo na osnovu mase molekuskog jona.

Molekulska masa se određuje na osnovu linije molekuskog jona koja leži na maksimalnom masenom broju, M^+ . Ako je fragmentiranje znatno, linija molekuskog jona koja leži na maksimalnom masenom broju, M^+ može biti malog intenziteta ili potpuno odsutna. Zato se koriste maseni spektri reproduktivni za dato organsko jedinjenje pri sličnim uslovima snimanja, iz baza podataka ili dostupne literature. Molekuli uzorka mogu ostati u pobuđenom stanju, u zavisnosti od kinetičke energije elektrona. Pri relaksaciji dolazi do fragmentacije što rezultuje u nastajanju velikog broja pozitivnih jona različitih masa koje su najčešće manje od mase molekuskog jona. Linija molekuskog jona ima pratioca $M^+ + 1$ zbog prisustva izotopa ^{13}C i pratiocice $M^+ - 1$, $M^+ - 2$,

itd., zbog mogućnosti otcepljenja jednog ili više atoma vodonika, a takve prateće linije imaju i linije fragmentnih jona u kojima učestvuju C i H atomi.

2.4. Metode određivanja koncentracije metala u vodenom rastvoru

2.4.1. Spektrohemijska analiza

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) je metoda koja omogućava kvantitativnu hemijsku analizu uzoraka u tečnom stanju. Nepoznata koncentracija analita određuje se na osnovu merenja apsorpcije monohromatskog zračenja određene talasne dužine, tj. na osnovu merenja maksimuma apsorpcione linije slobodnih atoma određivanog elementa. Metoda se zasniva na primeni Lamber-Berovog (Lambert, Beer) zakona. Veza između apsorpcije i koncentracije elementa može se dobiti samo komparacijom sa standardnim rastvorima poznate koncentracije.

Najpopularnija atomska apsorpciona metoda je plamena AAS (FAAS) kod koje se atomizacija analita vrši pomoću plamenika sa laminarnim protokom. U najvećem broju slučajeva kao gorivi gas se upotrebljavaju smeše acetilen-vazduh i acetilen-suboksid. Međutim, upotreba plamena je ograničena zbog razloga čije razmatranje prevazilazi okvire ove doktorske disertacije.

Induktivno spregnuta plazma (ICP) je bezelektrodna plazma koja nastaje na atmosferskom pritisku i održava se induktivnim sprezanjem sa visokofrekventnim elektromagnetnim poljem.

ICP-OES spektrometrija je metoda kvalitativne i kvantitativne analize koja koristi ICP kao izvor pobuđivanja atoma i jona analita u kombinaciji sa optičkim emisionim spektrometrima (OES). Zbog visoke temperature plazme, ova spektroanalitička metoda može se koristiti za određivanje svih elemenata periodnog sistema osim argona. Nepoznata koncentracija elemenata u uzorku određuje se putem merenja intenziteta odabranih spektralnih linija, uz upotrebu standardnih rastvora poznate koncentracije.

Najznačajnije prednosti ICP-OES su mogućnost izvođenja višeelementne analize, široka dinamička oblast, analiza uzoraka u obliku rastvora, mala količina rastvora dovoljna za analizu, kao i relativno dugo vreme boravka čestica u plazmi. U praksi ova metoda ima ograničenja pošto određivanje nekih elemenata zahteva posebne uslove ili posebnu optiku.

2.4.2. Tehnike merenja jonizujućeg zračenja

Za merenje intenziteta jonizujućeg zračenja koriste se odgovarajući detektori zračenja. Zračenje u osetljivoj zapremini detektora izaziva procese koji posredstvom određenih mehanizama daju informacije o detektovanom zračenju. Priroda i oblik dobijenih informacija zavise od principa odnosno mehanizma rada detektora.

Detektori kod kojih je svaki prolaz zračenja praćen na izlazu pojedinačnom informacijom nazivaju se impulsni detektori ili brojači. Ako je amplituda izlaznog impulsa srazmerna energiji detektovanog zračenja, postoji mogućnost dobijanja i informacije o energiji detektovanog zračenja i tada se radi o proporcionalnim brojačima.

Merenje pomoću scintilacionog brojača, čije procese karakteriše proporcionalost, odlikuju se velikom efikasnošću za detekciju prodornih zračenja. Osnovne elemente scintilacionog brojača čine scintilator i fotomultiplikator. Scintilacioni spektrometar sa NaI(Tl) ima znatno lošiju rezoluciju od germanijumskog spektrometra, ali se praktično može izvesti da ima proizvoljno velike dimenzije. Zbog velike efikasnosti, jednostavnosti i pouzdanosti u radu, spektrometar sa NaI(Tl) se upotrebljava u mnogim primenjenim istraživanjima u medicini, geologiji, rudarstvu, itd.

2.5. Funkcionalizacija umreženog makroporoznog kopolimera na bazi GMA

Primena funkcionalnih homopolimera i kopolimera je široka i raznovrsna. Koriste se u katalizi, zaštiti životne sredine, biomedicini i biotehnologiji, i to kao nosači katalizatora u hemijskim i biohemijskim reakcijama, kao helatirajuće i kompleksirajuće smole, za imobilizaciju enzima, za kontrolisano oslobađanje lekova, itd.

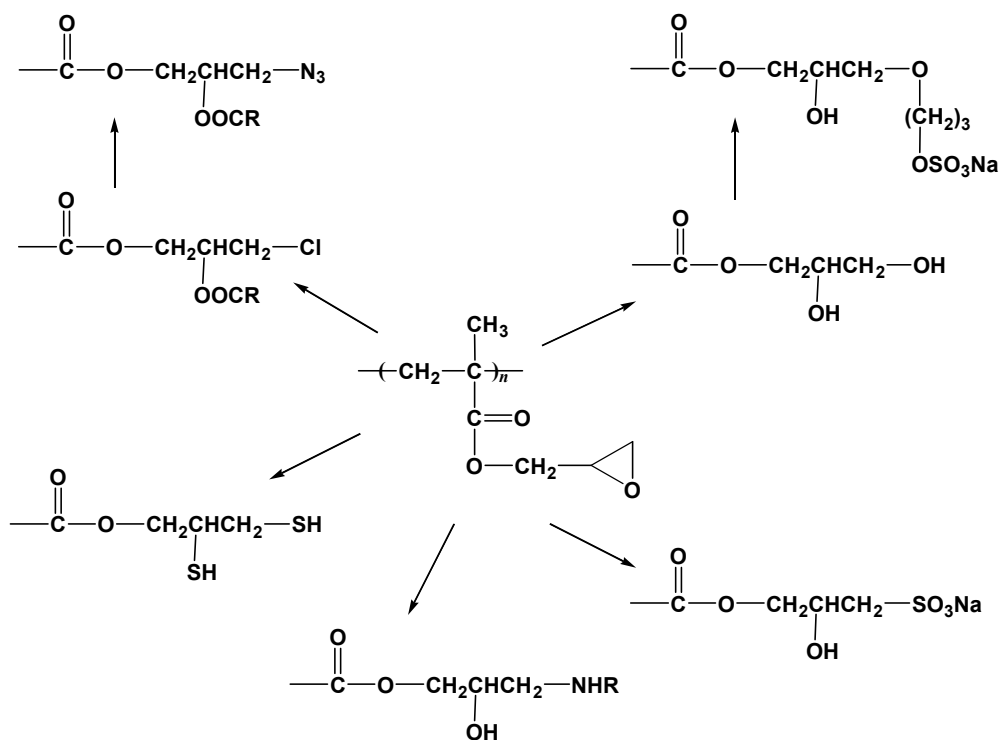
Funkcionalni polimeri mogu nastati direktnom polimerizacijom odnosno kopolimerizacijom monomera koji već sadrže određenu funkcionalnu grupu, uvođenjem funkcionalnih grupa u sintetizovan (ko)polimer naknadnom hemijskom reakcijom (jednom ili više) ili kombinacijom ova dva načina.

Mehanizam i kinetika reakcija na funkcionalnim grupama umreženih makroporoznih kopolimera zavise od [77]: strukturnih svojstava kopolimera (gustina umreženja, parametri porozne strukture, veličina čestica), veličine molekula reaktanta, lokalne koncentracije molekula reaktanta u blizini funkcionalnih grupa u kopolimeru, brzine difuzije molekula rastvarača, reaktanta i reakcionih proizvoda kroz umreženi kopolimer, prirode rastvarača u kome se reakcija odvija, eksperimentalnih uslova

(temperatura, koncentracija i vreme trajanja reakcije), itd.

Veoma bitan faktor koji utiče na mehanizam i kinetiku reakcija na funkcionalnim grupama umreženih makroporoznih kopolimera je dostupnost reaktivnih grupa za molekule reaktanta [78]. O tome naročito treba voditi računa u slučaju poroznih kopolimera, jer funkcionalne grupe mogu biti raspoređene na spoljnoj površini čestica i dostupne molekulima reaktanta ili se mogu nalaziti u unutrašnjoj površini, unutar vrlo umrežene strukture i samim tim biti nedostupne za reakciju.

Homopolimeri i kopolimeri na bazi GMA su izuzetno pogodni za funkcionalizaciju, jer prisustvo vrlo reaktivne epoksidne grupe omogućuje relativno lako uvođenje amino, keto, karboksilne, hidroksilne, tiolne, amidne i drugih grupa u polimer. Shema nekih reakcija homo- i kopolimera na bazi GMA data je na slici 2.5.1.



Slika 2.5.1. Modifikacija homopolimera i kopolimera na bazi GMA [78].

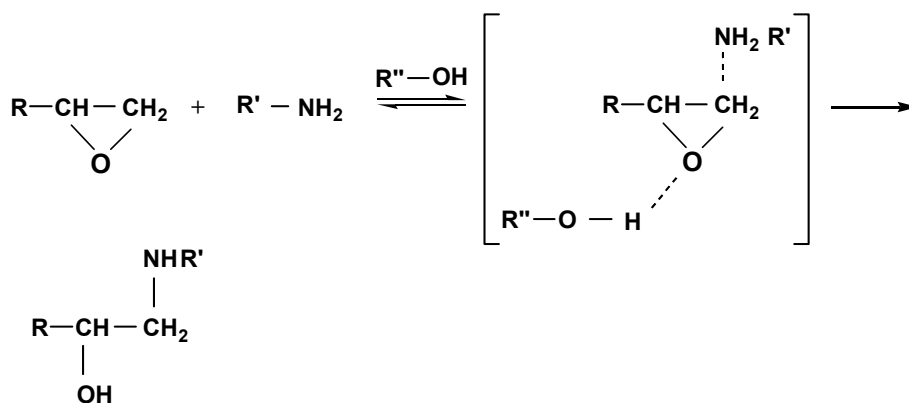
U literaturi su opisane reakcije makroporoznih PGME kopolimera sa amonijakom, *n*-butilaminom i *n*-oktilaminom [79], dietilaminom [80, 91] i dimetilaminom [79]. Opisane su i reakcije ovih kopolimera sa diaminima, kao što su etilendiamin [44, 80] i heptametilendiamin [79], zatim sa pirazolnim jedinjenjima [45],

ureom i tioureom [82]. Izučene su i reakcije makroporoznog PGME sa fenolom [83], derivatima iminodisirćetne kiseline [84] i perjodnom kiselinom [85].

2.5.1. Reakcije modifikacije umreženog makroporoznog PGME aminima

Reakcija epoksidne grupe sa aminima predstavlja nukleofilnu adiciju, pri čemu atom azota po pravilu napada najmanje zaštićeni C-atom epoksidne grupe, naročito u neutralnoj ili baznoj sredini [79]. Reakciju može ubrzati prisustvo jedinjenja koje otpušta protone i na taj način deluje katalitički.

Pojednostavljeni mehanizam reakcije epoksidne grupe sa amino/amidnim jedinjenjima se može prikazati sledećom shemom na slici 2.5.2. [86]:



Slika 2.5.2. Mehanizam reakcije epoksidne grupe sa amino/amidnim jedinjenjima [86].

U literaturi je, pored uticaja vrste i veličine supstituenta u amino jedinjenjima, detaljno ispitan uticaj koncentracije amina, temperature i vrste rastvarača na tok i brzinu reakcije makroporoznog PGME sa amonijakom, primarnim i sekundarnim aminima i hidroksilaminima [79]. Pored tipa i veličine supstituenta R' u amino jedinjenjima, na brzinu reakcije modifikacije veliki uticaj ima i baznost amina. Povećanje dužine alkil-grupe u molekulu alifatičnog amina (u nizu etil-, butil- i oktilamin) bitno usporava reakciju sa epoksidnom grupom u kopolimeru, iako je baznost sva tri amina izražena preko konstante disocijacije u vodi skoro ista. Do smanjenja brzine reakcije očigledno dolazi usled sternih faktora.

U odsustvu rastvarača, postiže se veći stepen konverzije epoksidnih grupa u reakciji PGME sa primarnim i sekundarnim aminima čime se dobija proizvod sa većim sadržajem amino grupa.

Zapaženo je da konverzija u reakciji PGME sa amino jedinjenjima bitno zavisi od porozne strukture kopolimera [79].

2.6. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora

Koncentrovanje i uklanjanje organskih i neorganskih zagađivača iz vodenih sistema u životnoj sredini obuhvata čitav niz hemijskih, fizičkih i bioloških metoda. Nedovoljna efikasnost nekih separacionih metoda u realnim sistemima ili njihova visoka cena predstavljaju ograničenje za praktičnu primenu. Jedna od najčešće korišćenih metoda je adsorpcija, jer je vrlo efikasna i relativno finansijski pristupačna. Veliki broj organskih i neorganskih sorbenasa u upotrebi je za vezivanje teških i plemenitih metala, tekstilnih boja i raznih drugih zagađujućih supstanci kako iz industrijskih otpadnih voda, tako i iz površinskih i podzemnih voda u prirodnoj okolini.

Makroporozni umreženi kopolimeri na bazi GMA sintetizovani suspenzionom kopolimerizacijom preko slobodnih radikala u obliku pravilnih sfernih čestica odgovarajuće veličine i poroznosti, zbog mogućnosti uvođenja različitih funkcionalnih grupa selektivnih za određene zagađivače, kao i mogućnosti regenerisanja (ponovnog korišćenja) i primene u kolonama, predstavljaju odličnu alternativu skupom aktivnom uglju, kao i uobičajenim jeftinim prirodnim sorbensima, koji te mogućnosti nemaju.

Zbog svoje hidrofilnosti, jednostavne upotrebe, velikog kapaciteta i velike brzine sorpcije u kombinaciji sa hemijskom stabilnošću, funkcionalizovani kopolimeri na bazi GMA se češće koriste od dobro poznatog komercijalno dostupnog hidrofobnog poli(ST-*co*-DVB). Pored navedenog, dodatna prednost ovih kopolimera u odnosu na komercijalne jonoizmenjivačke smole za selektivno uklanjanje i regeneraciju jona teških metala iz otpadnih voda leži u činjenici da, u zavisnosti od pH, mogu koordinativno vezati jone metala ili se ponašati kao bazni jonoizmenjivači, vezujući ih u obliku hlora kompleksa [87].

Makroporozni amino-funkcionalizovani kopolimeri GMA i EGDMA uspešno su korišćeni za sorpciju katjona, kao što su Cu(II), Pb(II), Co(II) i anjona Pt(IV), Au(III), Rh(III) i Cr(VI) [14, 46, 82, 88–92], kao punjenja kolona za gasnu hromatografiju [14, 93–95], kao nosači klasičnih katalizatora i enzima [52, 53, 96], sorbensi tekstilnih boja [55, 56], itd.

Do sada je objavljeno malo radova o uklanjanju oksianjona iz vodenih rastvora pomoću amino-funkcionalizovanih kopolimera na bazi GMA, i to uglavnom vezanih za sorpciju hroma [47–49, 97].

Prema saznanju autora, do sada nije opisana sorpcija tehnećijuma, renijuma i molibdena pomoću kopolimera poli(glicidilmetakrilata-*co*-etilenglikoldimetakrilata) funkcionalizovanog dietilentriaminom.

U cilju dobijanja sveobuhvatne slike o potencijalnoj primeni makroporoznog PGME-deta u sorpciji oksianjona iz vodenih sistema, u okviru ove disertacije, izvršeno je obimno i sistematično istraživanje. Ispitivana je mogućnost primene makroporoznog PGME-deta kao sorbensa oksianjona Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) iz vodenih rastvora. U narednim poglavljima ukratko će biti izložene opšte karakteristike hroma, tehnećijuma-99, renijuma i molibdena, njihova primena, toksičnost, kao i načini njihovog uklanjanja iz vodenih sistema.

2.6.1. Hrom

Prisustvo izuzetno toksičnih teških metala koji se ne razgrađuju u ekosistemu predstavlja ozbiljnu opasnost po životnu sredinu, jer se ovi zagađivači akumuliraju u živim tkivima kroz lanac ishrane prouzrokujući ozbiljne zdravstvene probleme [98]. Hrom se nalazi visoko na listi prioriteta toksičnih zagađivača koju utvrđuje američka Agencija za zaštitu prirodne sredine (USEPA) [99].

Uobičajene industrijske primene hroma obuhvataju elektrolitičko–galvansko prevlačenje korozivno manje otpornih metala (gvožđe, čelik), koristi se kao neorganski pigment, u fotografiji i grafici, za zaštitu drveta (kao fungicid), u hemijskoj, tekstilnoj i kožarskoj industriji (kao sredstvo za štavljenje kože), u industriji stakla, itd. [100–102].

U zemljinoj kori i vodenim sredinama hrom (Cr) se pretežno javlja u dva valentna stanja, kao trovalentni [Cr(III)] i šestovalentni hrom [Cr(VI)] [103–105].

Cr(VI) je izuzetno toksičan, a njegova mobilnost i toksični efekat zavise od oksidacionog stanja u kome se nalazi. Pri pH 1,0 Cr(VI) se nalazi u obliku hromne kiseline (H₂CrO₄), dok u opsegu pH = 2,0–6,0 koegzistiraju dihromat (Cr₂O₇²⁻), hidrohromat (HCrO₄⁻) i polihromati (Cr₃O₁₀²⁻, Cr₄O₁₃²⁻), od kojih preovlađuje HCrO₄⁻. Na pH > 6,0 Cr(VI) se nalazi u obliku CrO₄²⁻ i njegovog dimera Cr₂O₇²⁻ koji se stvara

kada koncentracija hroma prelazi $\sim 1 \text{ g dm}^{-3}$ [106]. Najprisutnije Cr(VI) vrste pri kiselim uslovima u vodenom rastvoru su $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- i CrO_4^{2-} .

Šestovalentni hrom je stabilniji u oksidacionom uslovima i pri višim pH, i do pet stotina puta je toksičniji od trovalentnog hroma koji je stabilniji pri nižim pH vrednostima i u odsustvu kiseonika [107]. Hronična izloženost šestovalentnom hromu dovodi do grešaka u procesu transkripcije DNK, što izaziva hromozomske aberacije [108–110]. Akutno trovanje Cr(VI) jonom izaziva: dijareju, oštećenje jetre, želuca i bubrega, iritaciju kože, respiratorne smetnje, itd.

Zbog štetnog efekta na ljudsko zdravlje, maksimalna dozvoljena količina šestovalentnog hroma iznosi 0,10–1,00 ppm u otpadnoj vodi i 0,05–0,10 ppm u pijaćoj vodi ($1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg dm}^{-3}$) [111, 112]. Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, propisana maksimalno dopuštena koncentracija ukupnog hroma u vodi za piće u Republici Srbiji iznosi $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ [113].

Postupci za uklanjanje Cr(VI) jona iz otpadnih voda zasnivaju se na različitim fizičkim i hemijskim metodama kao što su adsorpcija [97, 98, 114], taloženje i redukcija [115], reverzna osmoza [116], elektrolitička separacija [117], jonska izmena [118] i ekstrakcija tečno-tečno [119].

Neke od nabrojanih metoda u realnim sistemima su nedovoljno efikasne, dok je primena nekih od njih ograničena visokom cenom. Uobičajeni metod uklanjanja Cr(VI) je njegova redukcija do Cr(III) pri pH 2,5 i taloženje sumpordioksidom ili natrijum bisulfitom [101]. Nedostatak ovog metoda je odlaganje velike količine hidroksida koji tom prilikom nastaje. Osim toga, adsorpcija je jedna od najčešće primenjivanih metoda za uklanjanje hroma iz otpadnih voda [98]. Za uklanjanje hroma iz vodenog rastvora korišćeni su brojni sorbensi, kao što su aktivni ugalj [110], hitin i hitozan [114, 120], biosorbensi [121, 122], prirodni i veštački minerali [123, 124], skrob [125] i sintetički polimeri [48, 49, 97, 98, 126].

Funkcionalizovani umreženi makroporozni kopolimeri na bazi GMA potencijalno su primenljivi sorbensi za selektivno uklanjanje i regeneraciju jona teških metala iz otpadnih voda. Sastoje se od nerastvornog umreženog kopolimera (nosač), na koji su vezane odgovarajuće funkcionalne grupe (ligandi) sposobne za interakciju sa analitima. U relativno jednostavnom procesu, ovakav kopolimer se dovodi u kontakt sa kontaminiranim vodenim rastvorom, pri čemu vezuje jone teških metala. Nakon sorpcije

kopolimer se filtrira, regeneriše i može se ponovo upotrebiti. Sorbensi na bazi GMA su veoma stabilni u opsegu pH = 1,0–11,0 i otporni su na mikrobnu degradaciju i dejstvo brojnih hemikalija [98].

2.6.2. Tehnecijum-99

Detekcija i kvantifikacija radionuklida tehnećijuma-99 (^{99}Tc) u životnoj sredini je od izuzetnog značaja, jer je ^{99}Tc jedan od mnogih opasnih radioaktivnih izotopa u kontaminiranim podzemnim vodama i sedimentima. Tehnećijum-99 je dugoživeći radionuklid, meki β -emiter sa vremenom poluraspada, $t_{1/2}$, $2,11 \cdot 10^5$ god., maksimalnom energijom β -čestica od 294 keV i ima specifičnu aktivnost od 629,0 MBq g⁻¹ [127]. Nuklearni izomer tehnećijuma-99 je kratkoživeći Tc-99m, γ -emiter sa $t_{1/2}$ od 6,0058 h i energijom γ -zračenja od 141 keV, specifične aktivnosti od 194,0 GBq g⁻¹. Tc-99m se koristi u nuklearnoj medicini, prevashodno u dijagnostičkim testovima.

^{99}Tc je glavni produkt fisije uranijuma-235 što ga čini najčešćim i najdostupnijim izotopom tehnećijuma. Prinos tehnećijuma-99 za fisiju termalnim neutronima U-235 iznosi 6,1 % [127]. Najstabilniji radioizotopi tehnećijuma su Tc-98 ($t_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ god.), Tc-97 ($t_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$ god.) i Tc-99 ($t_{1/2} = 211000$ god.). Okarakterisano je još 30 izotopa sa masenim brojevima od 85 do 118. Većina ima vreme poluraspada manje od 1 h; izuzeci su Tc-93 ($t_{1/2} = 2,73$ h), Tc-94 ($t_{1/2} = 4,88$ h), Tc-95 ($t_{1/2} = 20$ h) i Tc-96 ($t_{1/2} = 4,3$ dana).

USEPA je odredila maksimalni nivo kontaminacije (maximum contaminant level, MCL) od 0,04 mSv godišnje za β i γ radioaktivnost iz veštačkih radionuklida uključujući ^{99}Tc u vodi za piće [128]. Ukoliko su osim ^{99}Tc prisutni i drugi radionuklidi koji emituju β ili γ čestice, ukupna godišnja doza svih radionuklida ne sme da prelazi 0,04 mSv [128]. Prosečna koncentracija tehnećijuma ^{99}Tc za koju se pretpostavlja da daje 0,04 mSv godišnje je 33,3 Bq dm⁻³.

U prirodnim sredinama, najstabilnija valentna stanja Tc su +7 u prisustvu kiseonika i +4 u odsustvu kiseonika [129]. Dominantna vrsta u vodama bogatim kiseonikom je Tc(VII) u obliku oksianjona $^{99}\text{TcO}_4^-$, koji je jako rastvoran i ne adsorbuje se. Međutim, pod redukujućim uslovima u zemljištu i geološkim sistemima, očekuje se da Tc(IV) prevladuje zbog biotičkih i abiotičkih reaktivnih procesa, kao što je površinski posredovana redukcija Tc(VII) pomoću Fe(II).

Gotovo sav tehnećijum se proizvodi sintetički, dok se samo minimalne količine nalaze u prirodi. Tehnećijum koji nastaje prirodno proizvod je spontane fisije u uranijumovoj rudi ili nastaje zahvatom neutrona u rudi molibdena.

Značajna količina ^{99}Tc tokom poslednjih nekoliko decenija distribuirana je u životnu sredinu detonacijama nuklearnog oružja (naročito kada su u pitanju testovi u atmosferi), emisijom iz nuklearnih reaktora i reciklažnih postrojenja, kao i zbog nepravilnog rukovanja radioaktivnim otpadom u skladištima [130].

Procenjuje se da je od 1945. do 1994. god., 160 TBq (~ 250 kg) ^{99}Tc oslobođeno u životnu sredinu putem atmosferskih nuklearnih proba [131]. Količina ^{99}Tc ispuštena iz nuklearnih reaktora do 1986. god. je reda veličine 1000 TBq ($\sim 1,6$ t), uglavnom putem prerade isluženog goriva, a najveći deo je izbačen u more. Metode naknadne prerade isluženog goriva su doprinele smanjenju emisije od 1986. god. Od 2005. god. glavni izvor emisije ^{99}Tc je centrala „Sellafield“, koja je u Irsko more izbacila procenjenih 550 TBq (~ 900 kg) u periodu od 1995. do 1999. god. [130]. Od 2000. god. do danas, količina ^{99}Tc koju je dozvoljeno osloboditi u životnu sredinu, ograničena je regulativom na 90 TBq (~ 140 kg) godišnje [132].

Prerodom goriva dobija se $^{99}\text{Tc(VII)}$ uglavnom u obliku pertehnetata ($^{99}\text{TcO}_4^-$), koji je jako rastvoran te se nalazi u finalnim rafinisanim otpadnim vodama koje se ispuštaju nakon procesa separacije [133]. Ima malo raspoloživih efikasnih tehnoloških procesa za izdvajanje ^{99}Tc , ^{90}Sr i ^{137}Cs iz otpada, izotopa koji su u prvom redu izvor radioaktivnosti u životnoj sredini [134].

Medicinska upotreba tehnećijuma i renijuma (hemijskog analoga tehnećijuma) dramatično je rasla poslednjih godina, a naročito primena izotopa $^{99\text{m}}\text{Tc}$ i ^{188}Re kao dijagnostičkih agenasa u nuklearnoj medicini [135]. Proizvodnja hemoterapeutskih sredstava na bazi tehnećijuma nastavlja da raste za $\sim 10\text{--}15$ % godišnje [134].

$^{99}\text{TcO}_4^-$ je veoma rastvorljiv u vodi ($11,3$ mol dm^{-3} , na 293 K, kao natrijumova so), karakteriše ga dobra mobilnost (tj. lako migrira unutar površinskih slojeva Zemljine kore) i lako ulazi u lanac ishrane. Iako $^{99}\text{TcO}_4^-$ sam po sebi nije opasan za ljude ako se unese u organizam jer se lako izlučuje iz tela kroz urin, mnoge biljke, alge, lišajevi i različiti vodeni organizmi unose $^{99}\text{TcO}_4^-$ u svoj sistem i akumuliraju ga. Ove vrste ga zatim metabolišu u lipofilnije oblike, koji se ne izlučuju iz tela, po analogiji sa onim što se dešava kod unošenja žive [136]. Ova kombinacija hemije i biologije čini

pertehnetatni anjon naročito opasnim radioaktivnim zagađivačem. Srećom, anaerobno zemljište predstavlja neku vrstu geohemijskog odvoda za ^{99}Tc , što je rezultat stvaranja nerastvornog koloida $^{99}\text{TcO}_2$. Međutim, čim se zemljište izloži vazduhu i vodi, $^{99}\text{TcO}_2$ se oksiduje u $^{99}\text{TcO}_4^-$ i tehnecijum ponovo postaje mobilan [137]. Zato postoji velika potreba za specifičnim receptorima i drugim agensima za detekciju, monitoring, selektivnu ekstrakciju i separaciju pertehnetata iz radioaktivnog otpada ili životne sredine uopšte.

Pored ekstrakcije tečno–tečno i jonske izmene [138], najpopularnije metode uklanjanja tehnecijuma iz životne sredine se zasnivaju na sorpciji na čvrstim materijalima u širem smislu, koja može podrazumevati i prave procese adsorpcije, kao i procese redukcije u nekim slučajevima. Razvijene metode su uglavnom nadogradnja procesa imobilizacije koji se odvijaju u prirodi, a u nekim slučajevima se koriste i prirodni materijali. S druge strane razvijena su čak i potpuno nova jedinjenja koja specifično adsorbuju pertehnetat [134].

Kao mogući sorbensi za uklanjanje tehnecijuma-99 iz životne sredine korišćeni su antimonit [139], pirotin, pirit i magnetit [140], elementarno gvožđe [141], organofilni (modifikovani) bentonit [142, 143], aktivni ugalj [144–146], itd. Za vezivanje pertehnetata korišćeni su i sintetički polimeri kao što su makroporozni polimer koji je impregniran sa 2-nitrofeniloktiletrom [147], porozna tercijarna piridinska smola na bazi 4-VP i DVB [148], makroporozna dvofunkcionalna jako bazna jonoizmenjivačka smola sa centrima za izmenu koji potiču od dve odvojene i različite trialkilamonijum grupe [149], polimerna vlakna [150], itd. Jonoizmenjivačke smole se mogu koristiti u šaržnim sistemima, kolonama ili membranskim procesima. Jonska izmena u šaržnim uslovima je jednostavna i primenljiva u sistemima malih dimenzija. Sferne čestice se posle sorpcije jednostavno uklanjaju filtracijom, a zatim regenerišu i ponovo koriste u više ciklusa sorpcije/desorpcije. Teorijski, proces jonske izmene je reverzibilan, s tim što regeneracija nije potpuna; obično iznosi do 90 % [151].

U nuklearnim objektima odvija se niz procesa koji podrazumevaju tretman za uklanjanje radioaktivnih zagađujućih supstanci, za koji se najčešće koriste slabo bazne jonoizmenjivačke smole koje imaju minimalni kapacitet jonske izmene iznad $\text{pH} = 7,0$. Prednost slabo baznih smola u odnosu na jako bazne jonoizmenjivačke smole je u tome da je potrebna manja količina hemikalija za njihovu regeneraciju [152]. Proces jonske

izmene je veoma efikasan u smislu koncentrovanja radioaktivnosti prisutne u relativno velikoj zapremini u kontaminiranim vodenim sistemima u maloj zapremini čvrste supstance, što olakšava rukovanje ovim otpadom i smanjuje troškove odlaganja sekundarnog otpada [151].

Da bi dekontaminacija jonoizmenjivačkim smolama bila efikasna, ukupna koncentracija soli u rastvoru koji sadrži radionuklidne vrste mora biti mala ($< 1 \text{ g dm}^{-3}$) [151]. Anjon $^{99}\text{TcO}_4^-$ ima veći hidratizirani jonski radijus od većine drugih anjona (0,024 nm) [51] i ima manju energiju hidratacije od većine anjonskih vrsta koje se javljaju u otpadnim vodama [153] ili u rezervoarima sa nuklearnim otpadom [154]. Nitrati, hloridi, bikarbonati, sulfati, itd. prisutni su u koncentracijama većim za $\sim 4\text{--}6$ redova veličine od koncentracije pertehnetata. Zbog navedenih karakteristika pertehnetata postoji prirodni afinitet hidrofobnih jedinjenja za izmenu $^{99}\text{TcO}_4^-$ u odnosu na druge anjone u vodenom rastvoru, koji se može povećati hemijskom modifikacijom smole.

U najefikasnije metode tretmana iskorišćenih radioaktivnih jonoizmenjivačkih smola, koje predstavljaju sekundarni otpad spada termička degradacija [154]. Podaci iz literature idu u prilog zaključku da piroliza može biti idealno rešenje za istrošeni jonoizmenjivač na bazi PGME, jer nakon degradacije na temperaturama $\sim 773 \text{ K}$, ostatak je manji od 6 % [155]. Prednosti pirolize su smanjenje početne zapremine do 10 puta, nastajanje biološki i geohemijski stabilnog krajnjeg proizvoda i faktor zadržavanja neisparljive radioaktivnosti u ostatku od 10^6 [151].

2.6.3. Renijum

Renijum (Re) se nalazi u VIIA grupi periodnog sistema kao i tehnećijum i odličan je hemijski analog tehnećijuma zahvaljujući sličnoj elektronskoj konfiguraciji i stereochemiji [156]. Njihova podudarnost u ponašanju u vodenim sistemima je od velike koristi za ispitivanje sorpcije radioaktivnog tehnećijuma (^{99}Tc) preko sorpcije njegovog neaktivnog hemijskog analoga renijuma (^{75}Re), čime se izbegava izlaganje eksperimentatora i okoline velikim dozama radioaktivnog zračenja.

Pored ekstrakcije tečno–tečno i jonske izmene [138], perrenat (ReO_4^-) se, kao i već pomenuti pertehnetat ($^{99}\text{TcO}_4^-$), iz životne sredine može ukloniti adsorpcijom.

Kim i saradnici [156] su ispitali sorpcione karakteristike rastvorenog Re(VII) u opsegu koncentracija $\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} mol dm⁻³, koje su ekvivalentne aktivnostima ⁹⁹Tc od 70 do 300 kBq dm⁻³, što su uslovi koji se sreću kada su u pitanju i nuklearni otpad i prirodna sredina. Ispitana je reakcija Re(VII) u obliku perrenata sa dobro definisanim organskim polimerima, koji imaju karakteristične hemijske reaktivne grupe slične onima koje se nalaze u prirodnoj organskoj materiji, a to su poli(galakturonska kiselina) i poli(stirensulfonati). Takođe je ispitana interakcija oksianjona renijuma sa hitozanom ([-CH₂OH(C₅H₆O₃NH₂)-]_n), prirodnim organskim polimerom, kojim je bogata biomasa (krabe, morska trava, pečurke itd.) [157].

U dostupnoj literaturi ima malo podataka vezanih za izučavanje procesa sorpcije ReO₄⁻ i njegove kinetike. Na primer, maksimalni kapacitet sorpcije ReO₄⁻ na kvaternizovanom kopolimeru 4-VP i DVB, korišćenom za sorpciju perrenatnog anjona šaržnom metodom iz višekomponentnih kiselih rastvora zlata, platine, paladijuma i renijuma (kao tetrahloroaurata, tetrahloropaladata, heksahloroplatinata i perrenata), bio je 60 mg g⁻¹ suve smole [8].

2.6.4. Molibden

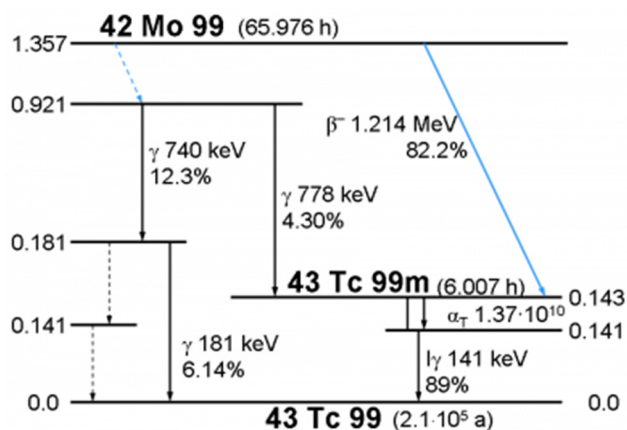
Molibden (Mo) je prelazni metal koji se javlja u oksidacionim stanjima od +2 do +6 sa dominantnim četverovalentnim [Mo(IV)] i šestovalentnim molibdenom [Mo(VI)] [158]. U vodenoj sredini, molibden se javlja uglavnom kao molibdat ili u obliku polianjona molibdena, u zavisnosti od pH rastvora i početne koncentracije metala [159]. Koristi se kao legirajući element za proizvodnju čelika velike izdržljivosti i otpornosti na visoke temperature i kao inhibitor korozije čelika [160]. Upotrebljava se i u avionskoj i naftnoj industriji (za uklanjanje sumpora iz naftnih proizvoda), proizvodnji oružja, i slično, dok molibdenov izotop Mo-99 nalazi primenu u nuklearnoj medicini i industriji [161].

Molibden je mikroelement koji igra važnu ulogu u metabolizmu ljudi, životinja i biljaka i učestvuje u važnim biohemijskim procesima [162], ali je prevelika količina molibdena otrovna, posebno za životinje. Zbog činjenice da velike količine molibdena mogu biti štetne za ljudsko zdravlje, Svetska zdravstvena organizacija (SZO) je 2011. godine preporučila je referentnu vrednost molibdena u vodi za piće od 70 µg dm⁻³ [163].

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, propisana maksimalno dopuštena koncentracija molibdena u vodi za piće u RS iznosi $0,70 \text{ mg dm}^{-3}$ [113].

Najčešća upotreba radioaktivnih izotopa molibdena uključuje Mo-99, koji se uglavnom dobija kao produkt fisije U-235 u nuklearnim reaktorima ili intenzivnim neutronske bombardovanjem visoko prečišćenog U-235 [164]. Na slici 2.6.1. shematski je prikazan raspad Mo-99.

Izotop Mo-99 je roditelj Tc-99m, koji se koristi za dijagnostiku u nuklearnoj medicini [166]. Na svetskom nivou godišnje se obavi 30 miliona medicinskih dijagnostičkih procedura u kojima se koristi Tc-99m [167]. Za odvajanje $^{99\text{m}}\text{Tc}$ od ^{99}Mo veoma visoke specifične aktivnosti (proizvod fisije ^{99}Mo ima aktivnost $\sim 3,848 \text{ TBq g}^{-1}$) koriste se $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generatori [168]. Snabdevanje generatorima podrazumeva i transport do bolnica na velikim razdaljinama, što predstavlja potencijalnu opasnost u smislu kontaminacije životne sredine.



Slika 2.6.1. Shematski prikaz raspada Mo-99, sa naznačenim tipom radioaktivnog raspada, udelom u procentima, energijom raspada i vremenom poluraspada [165].

Zavisno od pH i koncentracije rastvora, Mo(VI) se javlja u obliku mononuklearnih i polinuklearnih anjonskih vrsta [159]. U alkalnim i neutralnim vodenim rastvorima, oksianjoni molibdena se javljaju u obliku MoO_4^{2-} jona, dok su za $\text{pH} < 6,0$ i pri višim koncentracijama Mo, anjonske vrste protonovane i postoje u hepta- ili okta- obliku. U opsegu pH 2,0–6,0, dominantna jonska vrsta je heptamolibdatni anjon, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [169]. Pri niskim vrednostima pH ovaj polianjon se može protonovati, pri čemu nastaju polinuklearne vrste, kao što su: $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$ i $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_5^{5-}$ [169].

Za uklanjanje molibdena iz površinskih i podzemnih voda koriste se različiti postupci, poput taloženja, reverzne osmoze, adsorpcije itd. [169]. U literaturi je opisano uklanjanje Mo(VI) oksianjona pomoću različitih sorbenasa, kao što su minerali [170], aluminijum oksid [171], hitozan [172], aktivni ugalj [173, 174], kopolimeri GMA i DVB, i GMA i N,N-metilenbisakrilamida, funkcionalizovani sa tetraetilenpentaminom [169], itd.

2.7. Adsorpcija

Sorpcija predstavlja povećanje koncentracije komponente sistema u međufaznoj površini. Koncentracija komponente (gasa ili tečnosti) u međufaznoj površini je veća nego u čistoj fazi.

Kada sorbovani molekuli ne mogu da prodru u drugu fazu sistema već mogu samo da se vrate u prvobitnu fazu, takva pojava se naziva adsorpcija. Pri tome dolazi do smanjivanja slobodne energije granične površine. Supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbovana faza ili adsorbat, a supstanca na čijoj se površini odigrava adsorpcija naziva se adsorbens. U slučaju da se čestice adsorbata ne adsorbuju samo na površini već prodiru u unutrašnjost druge faze, reč je o apsorpciji. Ukoliko je nemoguće odrediti da li je reč o adsorpciji ili o apsorpciji upotrebljava se termin sorpcija.

U procesu adsorpcije uspostavlja se dinamička ravnoteža između adsorbovanog i neadsorbovanog dela gasne ili tečne faze. Ravnotežna adsorbovana količina adsorbata na datom adsorbensu je konstantna za datu temperaturu, pritisak i početnu koncentraciju adsorbata u gasnoj ili tečnoj fazi.

Promena entalpije do koje dolazi adsorpcijom jednog mola adsorbata na površini adsorbensa naziva se entalpija adsorpcije [71].

U zavisnosti od interakcija između adsorbensa i adsorbata, adsorpcija može biti fizička (fizisorpcija), hemijska (hemisorpcija) ili njihova kombinacija.

Fizička adsorpcija može biti monoslojna i višeslojna, nespecifična je i javlja se kao posledica delovanja Van der Valsovih sila između adsorbensa i adsorbata. Količina adsorbovane supstance zavisi uglavnom od svojstava adsorbata, manje od svojstava adsorbensa. Vrednosti molarne entalpije fizičke adsorpcije su obično znatno manje nego kod hemisorpcije i iznose oko 25 kJ mol^{-1} (po apsolutnoj vrednosti) [71]. Fizička

adsorpcija je reverzibilna, a ravnoteža se postiže relativno lako, osim kada je ograničavajući stupanj prenos mase.

Hemijska adsorpcija je monoslojna, specifična i ireverzibilna jer je rezultat mnogo jačih sila vezivanja koje se mogu porediti sa onima koje dovode do stvaranja hemijskih jedinjenja. Količina adsorbovane supstance zavisi od svojstava adsorbata i adsorbensa. Ravnoteža se dostiže relativno sporo i podrazumeva dostizanje određene vrednosti energije aktivacije. Hemisorpcija je završena kada je čitava površina adsorbata prekrivena adsorbovanim molekulima koji su vezani jakim silama, kratkog dometa. Vrednosti molarne entalpije za hemisorpciju iznose oko 200 kJ mol^{-1} [71]. Na sam proces adsorpcije utiču vreme adsorpcije, površina i struktura pora adsorbensa, koncentracija adsorbata i temperatura.

2.8. Kinetika sorpcije

(Ad)sorpcija u heterogenim sistemima na površini faza čvrsto-tečno odigrava se kroz sledeće uzastopne stupnjeve [121]:

1. difuzija rastvorene supstance iz unutrašnjosti rastvora ka površini adsorbensa (difuzija kroz rastvor)
2. difuzija rastvorene supstance kroz granični sloj tečnosti koji okružuje česticu adsorbensa (difuzija kroz film)
3. difuzija rastvorene supstance kroz poroznu strukturu adsorbensa (unutarčestična difuzija)
4. adsorpcija (ili desorpcija) rastvorene supstance na aktivnim mestima (ili sa aktivnih mesta) na površini čestica adsorbensa (hemijska reakcija na površini čestica adsorbensa).

Izrazito najsporiji stupanj određuje ukupnu brzinu složenog procesa (u ovom slučaju adsorpcije) pa se zato zove ograničavajući stupanj. Najčešće je to hemijska reakcija, mada bilo koji od pomenuta četiri stupnja ili njihova kombinacija mogu određivati brzinu adsorpcije [121].

Definisanje stupnja koji određuje brzinu adsorpcije (jednog ili više) kao i odgovarajućeg kinetičkog modela, može dati naznake u pogledu prirode mehanizma sorpcije [121].

U cilju određivanja najsporijeg stupnja i mehanizma sorpcije eksperimentalni rezultati dobijeni izučavanjem dinamike adsorpcije analiziraju se korišćenjem brojnih kinetičkih modela. U literaturi su najčešće korišćeni sledeći reakcioni kinetički modeli: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovičev model; kao i sledeći difuzioni kinetički modeli: model unutarčestične difuzije, Bangamov, Bojdov i Mek Kejev model. Pomenuti modeli su korišćeni za analizu i diskusiju eksperimentalnih rezultata dobijenih ispitivanjem sorpcije oksianjona i radionuklida u okviru ove disertacije, te će biti detaljnije opisani.

2.8.1. Kinetički modeli

2.8.1.1. Reakcioni kinetički modeli

Reakcioni kinetički modeli koji se najčešće upotrebljavaju za određivanje kinetike procesa su Lagergrenov (Lagergren) model [175] i Hoov (Ho) model [176].

Za pretpostavljeni red reakcije, na osnovu eksperimentalnih rezultata, crta se odgovarajuća linearna zavisnost od vremena. Koeficijent determinacije, R^2 , ukazuje na kvalitet slaganja eksperimentalnih tačaka sa pretpostavljenim oblikom jednačine, dok se konstanta brzine reakcije može odrediti iz nagiba prave.

Model pseudo-prvog reda

Ako se pretpostavi da je brzina adsorpcije proporcionalna broju efektivnih adsorpcionih centara na adsorbensu, tada se brzina reakcije može predstaviti kinetičkim modelom pseudo-prvog reda preko kapaciteta adsorpcije adsorbata na adsorbensu u čvrstom stanju, i izražava sledećom jednačinom [175]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.10.)$$

gde su: Q_e - količina adsorbovane supstance u stanju ravnoteže (mg g^{-1} ili mmol g^{-1}), Q_t - količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa u vremenu t (mg g^{-1} ili mmol g^{-1}), dQ_t/dt - prvi izvod $Q_t = f(t)$, odnosno beskonačno mala promena količine adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa dQ_t za beskonačno mali vremenski interval dt i predstavlja brzinu reakcije pseudo-prvog reda izraženu preko kapaciteta

adsorpcije, k_1 - konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (min^{-1}), $(Q_e - Q_t)$ - razlika u količini adsorbovane supstance na adsorbensu u stanju ravnoteže i u vremenu t (min).

Količina adsorbovane supstance na adsorbensu Q (izražena u mg ili mmol adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa) u vremenu t označava se sa Q_t i računa prema jednačini:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (2.11.)$$

gde su: V - zapremina rastvora (dm^3), m - masa adsorbensa (g), C_i - početna koncentracija rastvora adsorbata (mg dm^{-3} ili mmol dm^{-3}), C_t - koncentracija rastvora adsorbata u trenutku t .

Nakon integraljenja jednačine 2.10. za granične uslove od $t = 0$ do $t = t$ i $Q = 0$ do $Q = Q_t$, dobija se linearni oblik jednačine pseudo-prvog reda:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{(k_1 t)}{2,303} \quad (2.12.)$$

Model pseudo-prvog reda je primenljiv na dati sistem ukoliko se dobije pravolinijska zavisnost $\log(Q_e - Q_t)$ od t . Iz nagiba prave se može odrediti vrednost k_1 , a iz odsečka na y-osi određuje se Q_e .

Model pseudo-drugog reda

Ako se pretpostavi da je brzina adsorpcije proporcionalna kvadratu broja efektivnih adsorpcionih centara na adsorbensu, tada se brzina reakcije može predstaviti kinetičkim modelom pseudo-drugog reda preko kapaciteta adsorpcije adsorbata na adsorbensu u čvrstom stanju, i izražava sledećom jednačinom [176]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (2.13.)$$

gde je konstanta brzine reakcije pseudo-drugog reda obeležena sa k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$). dQ_t/dt je brzina reakcije pseudo-drugog reda, koja zavisi od kvadrata $(Q_e - Q_t)$.

Nakon integraljenja jednačine 2.13. za granične uslove od $t = 0$ do $t = t$ i $Q = 0$ do $Q = Q_t$, linearni oblik jednačine glasi:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2.14.)$$

Ako se crtanjem grafika zavisnosti t / Q_t od t prema ovom modelu dobija prava, to omogućuje izračunavanje vrednosti Q_e iz nagiba prave $1 / Q_e$, i vrednosti k_2 iz odsečka na ordinatnoj osi $1 / k_2 Q_e^2$.

Početna brzina sorpcije h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) može se izračunati iz sledeće jednačine [176]:

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (2.15.)$$

Model pseudo-drugog reda se često koristi za opisivanje hemisorpcije različitih zagađujućih supstanci iz vodenog rastvora [176, 177].

Elovičev model

Roginski (Roginsky) i Zeldovič (Zeldovich) su 1934. godine izveli jednačinu za opisivanje kinetike adsorpcije ugljen monoksida na mangan dioksidu [178]. Pomenuta jednačina, nazvana Roginski-Zeldovič, poznatija je kao Elovičeva jednačina, po jednom od saradnika Roginskog, koji se takođe bavio izučavanjem adsorpcije. Kasnije je ova jednačina uspešno primenjena i na sisteme čvrsto-tečno, za opisivanje kinetike drugog reda uz pretpostavku da je površina adsorbensa energetski heterogena, kao i da na kinetiku adsorpcije pri maloj prekrivenosti površine (odnos broja zaposednutih i raspoloživih mesta za adsorpciju θ ; kreće se od 0 do 1) ne utiču značajno desorpcija i interakcije između adsorbovanih molekula [179, 180].

Elovičeva jednačina glasi:

$$\frac{dQ_t}{dt} = a_e e^{-b_e Q_t} \quad (2.16.)$$

gde su: a_e - početna brzina sorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$), b_e - parametar određen pokrivenošću površine koja zavisi od aktivacione energije hemisorpcije (g mg^{-1} ili g mmol^{-1}) [180, 181].

Zbog složenosti jednačine 2.16., obično se koristi njen pojednostavljeni linearni oblik dobijen posle integraljenja i preuređenja [179, 180]:

$$Q_t = \frac{\ln a_e b_e}{b_e} + \frac{1}{b_e} \ln t \quad (2.17.)$$

Vrednosti a_e i b_e se izračunavaju iz nagiba i odsečka na y -osi, pravolinijske zavisnosti Q_t od $\ln t$.

Smatra se da odstupanje Elovičeve jednačine od linearnosti pri većem stepenu prekrivenosti površine adsorbensa potiče od zanemarivanja desorpcije koja se odvija istovremeno sa adsorpcijom [182]. Primenljivost ovog modela je u praksi ograničena na početak procesa adsorpcije, kada je sistem relativno daleko od ravnoteže. Nedavno je kvantitativno dokazano da uprkos razlici u matematičkim izrazima, jednačina za brzinu reakcije pseudo-drugog reda i Elovičeva jednačina u suštini prikazuju identično ponašanje u procesu adsorpcije pri vrednostima $\theta < 0,7$ i široko su prihvaćene i primenljive za hemisorpciju [182].

2.8.1.2. Difuzioni kinetički modeli

Ovi modeli polaze od pretpostavke da je sorpcija na površini čvrste faze (površinska reakcija) izuzetno brz proces, ali je sorpcija relativno velikih molekula/jona iz rastvora sporija i difuziono kontrolisana preko otpora kroz granični sloj (difuzija kroz film) i/ili prenosa mase u unutrašnjost čestica (unutarčestična difuzija) [121, 183, 184, 185].

U opštem slučaju, unutarčestična difuzija određuje proces sorpcije u sistemu sa dobrim mešanjem, sorbensom sa velikim česticama, velikom koncentracijom sorbata i malim afinitetom sorbata prema sorbensu. Spoljni prenos mase (difuzija kroz film ili granični sloj) kontroliše proces sorpcije u slučaju slabog mešanja, male koncentracije sorbata, sorbensa sa malim česticama i velikim afinitetom sorbata prema sorbensu [186].

Utvrđivanje tipa sorpcije (fizička ili hemijska) kao i mehanizma sorpcije i najsporijeg stupnja sorpcije je od izuzetnog značaja. U procesima sorpcije na mikroporoznim, mezoporoznim i makroporoznim adsorbensima najsporiji stupanj najčešće u velikoj meri zavisi od difuzije kroz film ili kroz poroznu strukturu čestica

adsorbensa [181]. Prema tome, modeli koji uzimaju u obzir difuzioni prenos mase, kao što su model difuzije kroz film i model unutarčestične difuzije zaslužuju posebnu pažnju, naročito u procesima sorpcije kod kojih nije dominantna jonska izmena ili hemijska reakcija u užem smislu [177].

Da bi se utvrdilo da li brzina procesa sorpcije u posmatranom sistemu zavisi od difuzije kroz film ili difuzije kroz poroznu strukturu adsorbensa primenjuju se četiri difuziona modela: model unutarčestične difuzije, Bangamov, Bojdov i Mek Kejev model.

Model unutarčestične difuzije

Model Vebera i Morisa (Weber, Morris) pretpostavlja da je difuzija kroz film ili granični sloj zanemarljiva, a da je unutarčestična difuzija jedini stupanj koji ograničava brzinu adsorpcije i model je predstavljen je sledećom jednačinom [187, 188]:

$$Q_t = C_{id} + k_{id} \cdot t^{0,5} \quad (2.18.)$$

gde su: C_{id} - odsečak na ordinatnoj osi, proporcionalan debljini graničnog sloja (mg g^{-1} ili mmol g^{-1}), k_{id} - konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ili $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) koja se određuje iz nagiba linearnog dela grafički prikazane zavisnosti Q_t od $t^{0,5}$ [189].

U slučaju linearne zavisnosti Q_t od $t^{0,5}$ i ako prava prolazi kroz koordinatni početak unutarčestična difuzija je jedini stupanj koji ograničava sorpciju [190]. U suprotnom, neki drugi mehanizmi takođe ograničavaju sorpciju.

Uticao graničnog električnog dvostrukog sloja povećava se sa povećanjem površine i prečnika pora. Multilinearni oblik zavisnosti Q_t od $t^{0,5}$ može biti indikacija da više od jednog procesa upravlja sorpcijom.

Model Vebera i Morisa [187] može se tumačiti na sledeće načine [191, 192]: (1) obaveznim provlačenjem pravolinijske zavisnosti Q_t od $t^{0,5}$ kroz koordinatni početak; (2) uzimanjem u obzir postojanja više pravih linija sa različitim nagibom na grafiku Q_t od $t^{0,5}$ i (3) provlačenjem jedne prave na grafiku Q_t od $t^{0,5}$ koja ne prolazi kroz koordinatni početak, odnosno, ima odsečak na ordinati [193].

U literaturi postoje mišljenja da su multilinearni grafici Q_t od $t^{0,5}$ posledica pojedinih faza unutarčestične difuzije u makro-, mezo- i mikroporoznu strukturu

sorbensa [194, 195]. Pri tome, prva faza se može pripisati sorpciji na spoljnoj površini materijala i u makroporama sorbensa, čineći je najbržim stupnjem sorpcije, druga faza se pripisuje unutarčestičnoj difuziji kroz mezopore, a treća faza difuziji kroz mikropore što je praćeno uspostavljanjem ravnoteže. Treća faza se može zanemariti ukoliko je u pitanju makroporozni sorbens.

Bangamov model

Bangamov model se predstavlja sledećom jednačinom [196, 197]:

$$\log \log \left[\frac{C_i}{C_i - C_s \cdot Q_t} \right] = \log \left[\frac{k_b \cdot C_s}{2.303 \cdot V} \right] + \alpha \log t \quad (2.19.)$$

gde su: C_s - količina sorbensa odnosno masa sorbensa u jedinici zapremine tečne faze (g dm^{-3}), k_b (g^{-1}) i α - konstante koje se izračunavaju iz odsečka na ordinati i nagiba prave $\log \log [C_i / (C_i - C_s Q_t)]$ od $\log t$.

Ukoliko je unutarčestična difuzija jedini spori stupanj, grafički prikaz Bangamove jednačine je prava linija [198]. Nelinearnost Bangamove zavisnosti $\log \log [C_i / (C_i - C_s Q_t)]$ od $\log t$, kao i velika vrednost odsečka na ordinati za različite eksperimentalne uslove sorpcije, ukazuju na istovremeni uticaj unutarčestične difuzije i difuzije kroz film [199].

Bojdov model

Bojdov model se može prikazati jednačinama [169,200]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_i t}{r^2}\right) \quad (2.20.)$$

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B t) \quad (2.21.)$$

gde se F definiše kao odnos:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \quad (2.22.)$$

i B se definiše sledećom jednačinom:

$$B = \frac{D_i \pi^2}{r^2} \quad (2.23.)$$

gde su: B - vremenska konstanta (min^{-1}), D_i - efektivni koeficijent difuzije sorbata u fazu sorbensa ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$), r - poluprečnik čestice sorbensa (cm), n - ceo broj koji definiše rešenje beskonačnog niza.

Za crtanje linearne zavisnosti Bt od t , kako se grafički prikazuje Bojdo model, često korišćenu aproksimaciju predložio je Rajhenberg (Reichenberg) [201] i ona glasi:

$$\text{Za vrednosti } F < 0,85 \quad Bt = \left(\pi^{\frac{1}{2}} - \left(\pi - \frac{\pi^2 F}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.24.)$$

$$\text{Za vrednosti } F > 0,85 \quad Bt = -0,4997 - \ln(1 - F) \quad (2.25.)$$

Ukoliko je grafička zavisnost Bt od t pravolinijska i prava prolazi kroz koordinatni početak, to ukazuje da je unutarčestična difuzija stupanj koji određuje ukupnu brzinu procesa sorpcije. U suprotnom, ograničavajući stupanj je difuzija kroz film [200].

Mek Kejev model

Mek Kejev model se zasniva na jednačini [202, 203]:

$$\log(1 - F) = - \left(\frac{S}{2,303} \right) t \quad (2.26.)$$

gde je S parametar Mek Kejeve jednačine (min^{-1}) [202]. Mek Kejev model se koristi kao potvrda zaključaka dobijenih na osnovu parametara prethodno navedenih difuzionih modela [202, 203]. Mek Kejeva jednačina takođe potiče od modela jonske izmene koji su originalno postavili Bojd i saradnici, koji su postulirali da je kinetika adsorpcije za izmenu jona organskih zeolita hemijski fenomen.

2.9. Adsorpciona ravnoteža

Zavisnost ravnotežne količine adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa od njene koncentracije u rastvoru pri konstantnoj temperaturi prikazuje se odgovarajućim relacijama koje se nazivaju adsorpcione izoterme.

U analizama adsorpciono–desorpcionih procesa pomoću dvoparametarskih modela izotermi tipično se za opisivanje fizičke adsorpcije koriste klasična i modifikovana BET jednačina adsorpcione izoterme [71, 204], kao i empirijski Frojndlihov model, za koje je karakteristična neidealna, višeslojna, reverzibilna adsorpcija. U slučaju Frojndlihove adsorpcione izoterme nije isključena mogućnost hemisorpcije kada je $1/n < 1$, dok vrednost $1/n > 1$ ukazuje na kooperativnu sorpciju ($1/n$ je mera heterogenosti površine tj. n je adsorpcioni intenzitet) [205, 206]. Za opisivanje hemijske adsorpcije najrasprostranjeniji je teorijski izveden Langmirov model adsorpcije na osnovu niza pretpostavki [71, 205]. Temkinov model je primenljiv u slučaju i fizičke i hemijske adsorpcije, a koji je u pitanju zaključuje se na osnovu konstanti Temkinove ravnotežne izoterme, koje su povezane sa maksimalnom energijom vezivanja i toplotom adsorpcije [205]. Troparametarska Dubinjin–Raduškevič (D-R) izoterma koristi se često za određivanje u kojim slučajevima preovlađuje fizisorpcija, a u kojim hemisorpcija, preko srednje energije po molekulu adsorbata koja se računa iz konstante D-R izoterme [205]. Langmirov i Frojndlihov model izoterme dobro opisuju adsorpciju rastvorene supstance na čvrstom adsorbensu u sistemima čvrsto-tečno i o njima će u daljem tekstu biti više reči, uz nekoliko napomena o Temkinovoj izotermi.

2.9.1. Langmirova adsorpciona izoterma

Za opisivanje adsorpcije iz gasnih smeša i rastvora koristi se Langmirova adsorpciona izoterma izvedena na osnovu sledećih teorijskih postavki [71, 207, 208]:

- 1) adsorbovani molekuli mogu pokrivati površinu sve dok se ne stvori potpun monomolekulski sloj, posle čega dalje ne dolazi do adsorpcije
- 2) površina adsorbensa je uniformna
- 3) interakcije između adsorbovanih molekula su zanemarljive.

Po Langmiru, adsorpcija se sastoji iz dva procesa koji se odvijaju istovremeno, a to su kondenzovanje molekula gasa iz gasovite faze na čvrstoj površini i isparavanje

molekula gasa sa čvrste površine u gasovitu fazu (desorpcija). Dinamička ravnoteža se uspostavlja kada se izjednače brzine adsorpcije i desorpcije.

Za adsorpciju iz rastvora važi jednačina:

$$k_1 C_e (Q_{maks} - Q_e) = k_2 Q_e \quad (2.29.)$$

gde su: k_1 i k_2 - specifične konstante za brzinu adsorpcije i desorpcije, redom, Q_{maks} - maksimalna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa (Langmirov ili monoslojni kapacitet zasićenja) (mg g^{-1} ili mmol g^{-1}), C_e - ravnotežna koncentracija rastvorene supstance u fazi iz koje se adsorbuje (mg dm^{-3} ili mmol dm^{-3}), Q_e - ravnotežna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa (mg g^{-1} ili mmol g^{-1}).

$$Q_e = \frac{Q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.30.)$$

Ova jednačina može da se napiše u linearnom obliku [207]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{maks} K_L} + \frac{C_e}{Q_{maks}} \quad (2.31.)$$

gde je K_L Langmirova ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$). Jednačina 2.31. predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu C_e / Q_e od C_e . Koeficijent pravca ili nagib ove prave je vrednost $1 / Q_{maks}$, dok se K_L određuje iz odsečka na ordinatnoj osi. Jednu od najznačajnijih karakteristika Langmirove adsorpcione izoterme predstavlja bezdimenziona konstanta zvana Langmirov ravnotežni parametar R_L dat sledećom jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (2.32.)$$

gde je C_i je početna koncentracija rastvorene supstance u rastvoru odnosno fazi iz koje se adsorbuje (mg dm^{-3} ili mmol dm^{-3}).

2.9.2. Frojndliхова adsorpciona izoterma

Frojndliхова adsorpciona izoterma [71, 208, 209] dobijena je empirijski i najčešće se primenjuje na adsorpciju iz rastvora. Podrazumeva višeslojnu adsorpciju uz postojanje energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbensa.

Frojndliхова izoterma za adsorpciju supstance iz rastvora na čvrstom adsorbensu data je sledećom jednačinom:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.33.)$$

gde su: K_F - empirijska konstanta Frojndliхove izoterme koja je povezana sa stepenom adsorpcije (veće K_F vrednosti pokazuju veći afinitet prema sorbensu) ((mg g⁻¹)/((mg dm⁻³)^{1/n} ili (mmol g⁻¹)/((mmol dm⁻³)^{1/n}), n - empirijska konstanta Frojndliхove izoterme koja predstavlja adsorpcioni intenzitet, i eksponent $1/n$ - faktor homogenosti. Konstante K_F i n su svojstvene svakom paru adsorbens-adsorbat.

Linearni oblik ove izoterme predstavljen je jednačinom:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.34.)$$

Ova jednačina predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu $\ln Q_e$ od $\ln C_e$. Koeficijent pravca ili nagib ove prave dat je vrednošću $1/n$, dok je vrednost $\ln K_F$ data presekom prave sa ordinatnom osom.

Recipročna vrednost Frojndliхove konstante $1/n$ može imati vrednosti od 0 do 1 za povoljne adsorpcione uslove [205]. Ako je $n = 1$, adsorpcija je linearna. To znači da su adsorpcioni centri energetski homogeni kao u Langmirovom modelu i da nema interakcije između adsorbovanih vrsta. Ako je vrednost $1/n < 1$, to ukazuje na favorizovanu adsorpciju, pa se sorpcioni kapacitet povećava i pojavljuju se novi aktivni centri adsorpcije. Kada je vrednost $1/n \gg 1$, adsorpcione veze su slabe, adsorpcija je nefavorizovana, te se sorpcioni kapacitet smanjuje [210, 211].

2.9.3. Temkinova adsorpciona izoterma

Jednačina Temkinove izoterme sadrži faktor koji uzima u obzir adsorbat–adsorbens interakcije (b_T) [212–214]. Temkin i Pižev (Pyzhev) su pretpostavili da se zbog interakcija adsorbat–adsorbens toplota adsorpcije molekula u površinskom sloju

adsorbensa smanjuje linearno sa pokrivenošću, da se toplota adsorpcije svih molekula u sloju smanjuje linearno sa pokrivenošću zbog adsorbat-adsorbat odbijanja i da je adsorbat uniformno raspoređen tokom adsorpcije [215].

Temkinova izoterma je data jednačinom [212–214]:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (2.35.)$$

gde su: A_T - Temkinova izotermna ravnotežna konstanta vezivanja koja odgovara maksimalnoj energiji vezivanja ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ili $\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$), b_T - Temkinova ravnotežna konstanta koja je povezana sa toplotom adsorpcije (kJ mol^{-1}).

Linearni oblik Temkinove izoterme se predstavlja jednačinom [212–214]:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (2.36.)$$

Konstante Temkinove izotermne A_T i b_T se određuju iz nagiba i odsečka grafika zavisnosti Q_e od $\ln C_e$.

Isprva je Temkinova jednačina predložena za opisivanje adsorpcije vodonika na platinskim elektrodama u kiselom rastvoru [212, 213]. Temkinova jednačina je superiorna u predviđanju ravnoteže u sistemu kada je adsorbat u gasovitom stanju. Kod adsorpcije u tečnoj fazi koja je kompleksniji fenomen, ovaj model obično ne opisuje adekvatno eksperimentalne podatke.

2.10. Sorpcija teških metala na amino-funkcionalizovanim PGME kopolimerima

Funkcionalizovani umreženi makroporozni kopolimeri na bazi GMA su potencijalno primenljivi sorbensi za selektivno uklanjanje teških i plemenitih metala iz vodenih sistema. Sastoje se od poroznog umreženog kopolimera (nosača), na koji su vezane odgovarajuće funkcionalne grupe (ligandi) pogodne za interakciju sa analitima. U relativno jednostavnom procesu, ovakav kopolimer se dovodi u kontakt sa kontaminiranim vodenim rastvorom. Nakon sorpcije kopolimer se filtrira, regeneriše i može se ponovo upotrebiti ili se može podvrgnuti pirolizi na visokim temperaturama što je način na koji se dobijaju koncentrovani pomenuti metali [151]. S obzirom na nisku

cenu ovih kopolimernih materijala i jednostavnost sinteze, i ovakav tretman kopolimera, kao što je piroliza nakon sorpcije u cilju koncentrovanja metala, je ekonomski isplativ.

Postupak uklanjanja metala iz vodenih rastvora korišćenjem funkcionalizovanih makroporoznih kopolimera je vrlo efikasan (postizu se visoki kapaciteti sorpcije) i ekološki prihvatljiv jer se tokom samog postupka ne stvaraju sekundarni zagađivači, a sami kopolimeri su mehanički stabilni, hemijski inertni i nisko toksični.

Uklanjanje anjonskih vrsta korišćenjem amino-funkcionalizovanih kopolimera može se odvijati preko elektrostatičkih interakcija, jonskom izmenom ili preko vodoničnih veza, dok do uklanjanja katjona dolazi koordinatnim vezivanjem [87, 216].

U literaturi je detaljno opisano korišćenje amino-funkcionalizovanog makroporoznog PGME pretežno u sorpciji katjona iz vodenih rastvora. Ispitana je separacija Hg(II) od drugih jona metala: Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ca(II) i Mg(II) pomoću makroporoznog PGME funkcionalizovanog amonijakom [217]. Van Berkel i saradnici su ispitivali sorpciju Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II) i Ca(II) na makroporoznim PGME sa pirazolnim ligandima [45]. U kompetitivnim i nekompetitivnim uslovima ispitivana je sorpcija Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) i Pt(IV) pomoću PGME funkcionalizovanog etilendiaminom (PGME-en) [14, 46].

Na PGME-en, PGME-deta i PGME funkcionalizovanom trietilentetraminom (PGME-teta) pri nekompetitivnim uslovima je ispitivana sorpcija jona Au(III), Ag(I), Cu(II), Cd(II), Co(II) i Ni(II) [90], kao i selektivnost pri kompetitivnim uslovima, sorpcijom iz mešanih rastvora soli Cu(II), Cd(II), Co(II) i Ni(II) [92].

Sorpcija Cu(II) jona ispitivana je na uzorcima PGME funkcionalizovanim ureom, tioureom i aminima: etilendiaminom, dietilentriaminom i trietilentetraaminom [82]. Predmet istraživanja je bila i selektivnost PGME-teta pri kompetitivnim uslovima u smeši jona Cu(II), Cd(II), Co(II), Cr(VI) i Ni(II).

Izdvajanje zlata iz cijanidnih rastvora ispitivano je na PGME funkcionalizovanom serijom oligoamina [218]. PGME-en je korišćen za ispitivanje sorpcije i separaciju smeše platinskih metala Rh(III), Pt(IV) i Pd(II) iz kiselih rastvora u obliku hlorokompleksa $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ i $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [217, 219], kao i Rh(III), Au(III) i Pt(IV) u obliku $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ i $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [88]. Za sorpciju Rh(III), Pt(IV) i Pd(II) u obliku hloro kompleksa korišćen je i PGME-deta [81].

Za razliku od katjona i hloro kompleksa jona teških i plemenitih metala, uklanjanje oksianjona iz vodenih rastvora sorpcijom pomoću funkcionalizovanih PGME kopolimera nije dovoljno izučeno. Poznati su radovi vezani za sorpciju Cr(VI) iz kiselih rastvora korišćenjem amino-funkcionalizovanog PGME [47, 48, 49], dok nije poznato da u literaturi postoje podaci o sorpciji oksianjona $^{99}\text{Tc(VII)}$, Re(VII) i Mo(VI) iz vodenih rastvora na ovim kopolimerima.

Veoma važno svojstvo makroporoznih kopolimera sa stanovišta primene u sorpciji jona metala jeste porozna struktura. Specifična površina makroporoznih kopolimera i difuzija u porama određuju brzinu sorpcije i kapacitet kopolimera za dati metal [220], zbog čega je neophodno izvršiti optimizaciju parametara porozne strukture makroporoznih kopolimera kako bi se obezbedio odgovarajući kapacitet, ali i dovoljno brz proces sorpcije.

Na kapacitet i brzinu vezivanja jona metala za makroporozni kopolimer utiču [220]: dinamički uslovi – brzina mešanja (za šaržne procese) ili brzina proticanja (za procese u koloni), strukturna svojstva sorbensa (veličina čestica, parametri porozne strukture), količina kopolimera, početna koncentracija jona metala u rastvoru, brzina građenja kompleksa i prisustvo drugih jonskih vrsta koje se nadmeću za aktivna mesta na površini kopolimera.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Korišćene hemikalije

3.1.1. *Hemikalije korišćene za sintezu, prečišćavanje i funkcionalizovanje homopolimera i kopolimera*

GMA (Merck) i EGDMA (Fluka) su korišćeni za sintezu homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata, bez prethodnog prečišćavanja. Kao stabilizator emulzije korišćen je vodeni rastvor PVP (trgovački naziv Kollidon 90, molarne mase $M_w=1 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, BASF). Za pripremu inertne komponente korišćeni su cikloheksanol (Merck) i alifatični alkohol tetradekanol (Merck), a za ispiranje inertne komponente iz sintetizovanih polimera korišćen je tehnički etanol (REAHM d.o.o.).

Kao inicijator reakcije polimerizacije korišćen je 2,2'-azobisisobutironitril, AIBN (Merck), prethodno prečišćen prekrizacijom u metanolu (MSK a.d.). Inicijator (8,0 g) rastvoren je u erlenmajeru u metanolu (100 cm^3) na temperaturi koja nije prelazila 323 K. Dobijeni rastvor je proceden i ostavljen preko noći u frižideru da se iskristališe prečišćen AIBN. Dobijeni kristali su zatim procedeni kroz Bihnerov levak i osušeni do konstantne mase u sušnici sa ventilatorom na 323 K. Prinos dobijenog AIBN je bio 5,6 g (70 %).

Odabrani uzorci sintetizovanih kopolimera funkcionalizovani su reakcijom sa dietilentriaminom, DETA (Merck) u toluenu (Lach-Ner).

3.1.2. *Hemikalije korišćene za ispitivanje sorpcije hroma, tehnecijuma-99, renijuma i molibdena iz vodenih rastvora*

Rastvori za ispitivanje sorpcije Cr(VI) napravljeni su rastvaranjem kalijum dihidromata, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, p.a. kvaliteta (Sigma-Aldrich) u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivosti $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Za podešavanje pH vrednosti korišćena je $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ (Sigma-Aldrich).

Natrijumski rastvor $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ je dobijen eluiranjem iz $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generatora (proizveden u Laboratoriji za radioizotope Instituta za nuklearne nauke „Vinča”) i početna aktivnost radnog rastvora je podešavana dodatkom fiziološkog rastvora na željenu vrednost.

Vodeni rastvori pufera i vodeni rastvori elektrolita pripremljeni su od hemikalija p.a. kvaliteta (Sigma-Aldrich, Merck) i dejonizovane vode (Milli-Q Millipore

provodljivosti $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$): rastvori KCl/HCl (pH = 1,0 i 2,0), fosfatni puferi (pH = 3,0, 6,0 i 7,0), acetatni puferi (pH = 4,0 i 5,0), amonijačni puferi (pH = 8,0, 9,0 i 10,0) i rastvori KOH/KCl (pH = 11,0, 12,0, 13,0 i 14,0).

Za pripremu rastvora sa pH 1,0 i 2,0 korišćene su odgovarajuće zapremine $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl i $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl. Fosfatni pufer za pH 3,0 je pripremljen mešanjem odgovarajućih zapremina $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ NaH_2PO_4 i razblažene fosforne kiseline (1:20). Rastvori acetatnog pufera za pH 4,0 i 5,0 su pripremljeni mešanjem odgovarajućih zapremina $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ sirćetne kiseline i $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum acetata. Rastvori fosfatnog pufera za pH 6,0 i 7,0 su pripremljeni mešanjem odgovarajućih zapremina $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ NaH_2PO_4 i $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2HPO_4 . Rastvori amonijačnog pufera za pH vrednosti 8,0, 9,0 i 10,0 su pripremljeni mešanjem odgovarajućih zapremina $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora amonijaka i $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ amonijum hlorida. Rastvori za pH 11,0, 12,0, 13,0 i 14,0 dobijeni su mešanjem odgovarajućih zapremina $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ KOH i $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl.

Rastvori za ispitivanje sorpcije Re(VII) napravljeni su rastvaranjem NaReO_4 p.a. kvaliteta (Sigma-Aldrich) u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivosti $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Za održavanje konstante vrednosti pH pri ispitivanju sorpcije Re(VII) pripremljeni su rastvori KCl/HCl (pH = 1,0), fosfatni puferi (pH = 3,0 i 7,0), acetatni i citratni puferi (pH = 5,0) i rastvori KOH/KCl (pH = 11,0 i 13,0). Citratni pufer je pripremljen mešanjem odgovarajućih zapremina $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum citrata i $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ limunske kiseline, p.a. kvaliteta.

Rastvori za ispitivanje sorpcije Mo(VI) napravljeni su rastvaranjem $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a. kvaliteta (Sigma-Aldrich) u dejonizovanoj vodi (Milli-Q Millipore, provodljivost $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Vrednosti pH rastvora za ispitivanje sorpcije Mo(VI) podešavane su dodavanjem odgovarajućih količina 1 mol dm^{-3} HCl (Sigma-Aldrich).

3.2. Sinteza, prečišćavanje i frakcionisanje neporoznih i poroznih homopolimera i kopolimera

U tabeli 3.2.1. dat je prikaz sastava reakcione smeše za sintetizovane neporozne uzorke homopolimera poli(glicidilmetakrilat), nPGMA, i poli(etilenglikoldimetakrilat), nPEGDMA, za neporozni kopolimer poli(glicidilmetakrilat-co-etilenglikoldimetakrilat),

nPGME-60/40, i 3 porozna uzorka poli(glicidilmetakrilat-*co*-etilenglikoldimetakrilata): PGME-40/60, PGME-60/40 i PGME-80/20.

U oznakama svih uzoraka kopolimera slovo P označava polimer. U oznakama kopolimera slova GM i E označavaju upotrebljene monomere: glicidilmetakrilat tj. GMA i etilenglikoldimetakrilat tj. EGDMA. Brojevi u oznakama predstavljaju masene udele GMA i EGDMA u monomernoj smeši, redom. Oznake nPGMA i nPEGDMA označavaju neporozne homopolimere GMA i EGDMA, redom; oznaka nPGME-60/40 označava neporozni kopolimer GMA i EGDMA sa 40 mas.% umreživača. U oznakama PGME-40/60, PGME-60/40 i PGME-80/20, prvi broj predstavlja mas.% GMA, a drugi mas.% EGDMA tj. umreživača.

Reakcije (ko)polimerizacije izvođene su u staklenom balonu zapremine 0,5 dm³, opremljenom refluks kondenzatorom i mehaničkom mešalicom, uz zagrevanje u uljanom kupatilu. U reakcionu balon je najpre uneta vodena faza (vodeni rastvor PVP, 1 mas.%), zatim monomerna faza (jedan ili oba monomera, u zavisnosti od toga da li se sintetiše homopolimer ili kopolimer, GMA i EGDMA, i inicijator AIBN) i inertna komponenta (smeša cikloheksanola i tetradekanola), pri masenom odnosu inertne komponente i monomerne faze $m_{IK}/m_M = 1,31$. Zapreminski odnos vodene i monomerne faze bio je 3:1. Neporozni homopolimeri i kopolimer sintetizovani su na isti način kao i uzorci makroporoznog kopolimera, samo bez inertne komponente.

Monomerna faza se disperguje u vodenoj fazi što se postiže stalnim mešanjem smeše pri broju obrtaja od 300 u minuti zagrevanjem na 343 K u toku prvih 2 h i 353 K tokom narednih 6 h.

Nakon 8 h ukupnog trajanja reakcije, reakciona smeša je ohlađena, voda dekantovana, a polimer ispran destilovanom vodom i ostavljen preko noći u etanolu na sobnoj temperaturi. Sintetizovani polimer je zatim filtriran i osušen u sušnici na temperaturi od 323 K do konstantne mase. Inertna komponenta je iz sintetizovanog kopolimera uklonjena ekstrakcijom etanolom u Soksletovom (Soxhlet) aparatu u trajanju od 16 h.

Uzorci homopolimera i kopolimera sintetizovani suspenzionom (ko)polimerizacijom imali su oblik sfernih čestica različitih dimenzija. Granulometrijski sastav uzoraka određen je sito-analizom, prosejavanjem serijom sita sa otvorima prečnika, d : 0,63, 0,30, 0,15 i 0,10 mm.

Tabela 3.2.1. Sastav reakcione smeše za sintezu naznačenih uzoraka.

| Komponente reakcione smeše | nPGMA | nPEGDMA | nPGME-60/40 | PGME-40/60 | PGME-60/40 | PGME-80/20 |
|----------------------------|-------|---------|-------------|------------|------------|------------|
| Voda, g | 200 | 200 | 200 | 225 | 225 | 225 |
| PVP, g | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,25 | 2,25 | 2,5 |
| GMA, g | 65,0 | - | 19,5 | 13,0 | 19,5 | 26,0 |
| % ^a | 100 | | 60 | 40 | 60 | 80 |
| EGDMA, g | - | 65,0 | 13,0 | 19,5 | 13,0 | 6,5 |
| % ^a | | 100 | 40 | 60 | 40 | 20 |
| AIBN, g | 0,65 | 0,65 | 0,65 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| % ^b | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Cikloheksanol, g | - | - | - | 34,0 | 34,0 | 34,0 |
| % ^c | | | | 80 | 80 | 80 |
| Tetradekanol, g | - | - | - | 8,5 | 8,5 | 8,5 |
| % ^c | | | | 20 | 20 | 20 |

^a udeo u monomernoj fazi, ^b računato u odnosu na monomere, ^c udeo u inertnoj komponenti

Za dalja ispitivanja korišćena je frakcija polimera sa veličinom čestica $0,15 < d < 0,30$ mm.

3.3. Funkcionalizovanje odabranih umreženih PGME kopolimera reakcijom sa dietilentriaminom

Za reakciju sa dietilentriaminom odmereno je 7,2 g kopolimera, 31,4 g DETA (molski odnos DETA i GMA je bio 10) i 300 cm³ toluena. Ovako pripremljena reakciona smeša ostavljena je 24 h u balonu na sobnoj temperaturi, a zatim je zagrevana 6 h na 353 K pri broju obrtaja od 250 u minuti. Nakon toga funkcionalizovani uzorak je filtriran, ispran etanolom i osušen u sušnici na 323 K do konstantne mase. Funkcionalizovani uzorci su označeni dodatnom oznakom -deta, koja označava dietilentriamin.

3.4. Karakterizacija sintetizovanih i amino-funkcionalizovanih uzoraka homopolimera i kopolimera

3.4.1. Određivanje elementnog (hemijskog) sastava

Homopolimerima i kopolimerima, kao i amino-funkcionalizovanim uzorcima makroporoznog PGME određen je elementni sastav, odnosno maseni udeo C, H i N korišćenjem uređaja Vario EL III Device (GmbH Hanau Instruments, Nemačka). Dobijeni rezultati upoređeni su sa teorijski izračunatim vrednostima elementnog sastava.

3.4.2. Karakterizacija polimera infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom primenom ometene totalne refleksije (FTIR-ATR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom primenom ometene totalne refleksije urađena je korišćenjem spektrofotometra Thermo Nicolet 6700 FT-IR, opremljenog sa dodatkom ATR Smart Orbit, koji sadrži jedan reflektujućii dijamantski kristal, sa upadnim uglom od 45°. Spektri su snimljeni u opsegu talasnih dužina 4000–400 cm⁻¹.

3.4.3. Određivanje sadržaja epoksidnih grupa, amino grupa i slabo baznog jonoizmenjivačkog kapaciteta polimera

Sadržaj epoksidnih grupa dostupnih za reakciju sa DETA je dobijen modifikovanom dioksanskom metodom. Po završetku reakcije sa HCl, kopolimer je filtriran i samo alikvotna količina filtrata uzeta za titraciju. Sadržaj epoksidnih grupa je određen titracijom posle reakcije čestica kopolimera sa rastvorom HCl-dioksan u trajanju od 6 h pri temperaturama od 293 K i 353 K [14].

Za određivanje sadržaja amino grupa, 0,10 g uzorka polimera je dovedeno u kontakt sa 5,00 cm³ 0,10 mol dm⁻³ HCl u trajanju od 10 h [221]. Količina kiseline je određena titracijom 2,00 cm³ alikvota (uz odgovarajuće razblaženje) rastvorom 0,05 mol dm⁻³ NaOH u prisustvu fenolftaleina kao indikatora.

Slabo bazni jonoizmenjivački kapacitet je određen tako što je 0,20 g kopolimera dovedeno u kontakt sa 50,00 cm³ 0,10 mol dm⁻³ HCl u trajanju od 12 h, nakon čega je kopolimer ispran metanolom da bi se uklonio višak kiseline. Kopolimer je zatim uravnotežavan kontaktom sa 50,00 cm³ 0,10 mol dm⁻³ NaOH u trajanju od 12 h. Višak standardizovanog NaOH je određen kiselo-baznom titracijom alikvota od 10,00 cm³ sa 0,10 mol dm⁻³ HCl, korišćenjem metil oranža kao indikatora [222].

3.4.4. Živina porozimetrija

Za određivanje specifične zapremine pora V_p i raspodele zapremine pora po veličini njihovog prečnika u intervalu od 15000 do 7,5 nm korišćen je komercijalni živin porozimetar (CARLO ERBA, model 2000), pri radnom pritisku od 0,1–200 MPa. Uzorci za merenje su pripremljeni sušenjem na 323 K u trajanju od 8 h i degaziranjem na sobnoj temperaturi i pritisku od 0,5 Pa (kako bi se uklonili gasovi i niskomolekulske organske supstance). Parametri porozne strukture izračunati su pomoću Milestone 200 softvera, pretpostavljajući da su pore cilindričnog oblika.

3.4.5. Adsorpciono–desorpciona metoda za određivanje adsorpciono–desorpcionih krivih azota

Adsorpciono–desorpciona analiza uzoraka homopolimera i kopolimera urađena je na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na 77 K, korišćenjem instrumenta Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Pre snimanja izoterma svi uzorci su

degazirani na pritisku od $\sim 10^{-3}$ Pa i temperaturi od 323 K u trajanju od 6 h. Za obradu podataka dobijenih iz adsorpciono-desorpcionih izoterma korišćen je softver WinADP i određena je specifična površina BET metodom.

3.4.6. Termogravimetrija (TG) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) spregnuta sa masenom spektrometrijom (MS)

Termička svojstva svih sintetizovanih uzoraka su ispitivana na instrumentu SETARAM TG-DSC 111, u struji helijuma pri protoku $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i pri brzini zagrevanja od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ u temperaturnom intervalu 25–450 $^\circ\text{C}$ (298–723 K) sa masenim spektrometrom (MS, Thermostar from Pfeifer) kao detektorom uz korišćenje kapilarno–spregnutog sistema za *in-situ* analizu produkata termičke degradacije.

3.4.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa elektronskom mikroanalizom (energetski disperzivna spektrometrija x-zraka) (SEM/EDS)

Morfologija izabranih uzoraka homopolimera i kopolimera ispitivana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa JEOL JSM-6610LV, nakon naparavanja uzoraka tankim filmom zlata u vakuumu. Površina i poprečni presek sintetizovanih (ko)polimera i odabranih amino-funkcionalizovanih uzoraka pre i posle vezivanja metala ispitivani su skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetski disperzivnom spektrometrijom x-zraka.

3.4.8. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Morfologija amino-funkcionalizovanih uzoraka sa vezanim hromom je proučavana pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa TEM JEOL-1200EX pri čemu je korišćen elektronski snop koji je ubrzavan naponom od 100 kV. Uzorak je pripreman tako što su kopolimerne čestice ugrađivane u epoksidnu smolu (Epofix, Electron Microscopy Sciences) i ostavljene da odstoje preko noći na 313 K. Nakon toga su uzorci sečeni na preparate debljine 80 nm pomoću Leica Ultracut UCT-ultramikrotoma i dijamantskog noža na sobnoj temperaturi. Dobijeni uzorci su zatim potapani u vodu i naneti na bakarne rešetke. Mikrofotografije ispitivanih uzoraka su dobijene pomoću Charge-Coupled Device (CCD) kamere.

3.4.9. Plamena atomska apsorpciona spektrometrija (FAAS) i induktivno spregnuta plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES)

Koncentracije Cr(VI) jona u prikupljenim alikvotima rastvora iznad sorbensa u toku i nakon sorpcije određivane su metodom plamene atomske apsorpcione spektrometrije (FAAS PerkinElmer 3100 ZL). Pored toga, moguće prisustvo Cr(III) je testirano kolorimetrijski. Koncentracija Cr(VI) je merena kolorimetrijskom metodom korišćenjem 1,5-difenilkarbazida na talasnoj dužini od 540 nm pomoću UV spektrofotometra (Thermo Electron Nicoletom Evolution 500) [223]. Utvrđeno je da su rezultati dobijeni pomoću ove dve metode isti (u okviru izračunate relativne standardne devijacije za FAAS od 5,0 %), iz čega je zaključeno da je FAAS odgovarajuća metoda za određivanje količine Cr(VI) jona u rastvorima nakon sorpcije pomoću PGME-deta, pri eksperimentalnim uslovima primenjenim u okviru ove doktorske disertacije. Koncentracije Mo(VI) i Re(VII) jona u prikupljenim alikvotima rastvora iznad sorbensa u toku i nakon sorpcije određivane su pomoću optičkog emisionog spektrometra sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES Thermo Scientific CAP6000).

3.5. Sorpcija hroma

Kinetika sorpcije Cr(VI) jona iz kiselih vodenih rastvora (početne koncentracije $C_i = 0,01, 0,02, 0,05$ i $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) pH = 1,8, ispitivana je u statičkim (šaržnim) uslovima, na sobnoj temperaturi, na uzorcima PGME-60/40-deta, PGME-80/20-deta i nPGME-60/40-deta. Za merenje i podešavanje pH vrednosti korišćen je pH-metar Hanna HI 2210. U cilju ispitivanja uticaja temperature na kinetiku sorpcije izvršeni su dodatni eksperimenti na temperaturama 313, 328 i 343 K. Za određivanje brzine sorpcije Cr(VI) jona, odmereno je 0,50 g uzorka amino-funkcionalizovanog kopolimera, a zatim je dodato $50,00 \text{ cm}^3$ rastvora Cr(VI) pH = 1,8. U odgovarajućim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti od po $0,50 \text{ cm}^3$, razblaživani do $50,00 \text{ cm}^3$ i analizirani pomoću FAAS.

Kapacitet sorpcije Cr(VI) jona (Q_t) je izračunat pomoću jednačine 2.11.

Adsorpcione izoterme su dobijene u statičkim eksperimentima dovođenjem 0,50 g polimera u kontakt sa nizom Cr(VI) rastvora u opsegu $C_i = 0,01\text{--}0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, na $T = 298 \text{ K}$ i pH = 1,8. Vreme potrebno za dostizanje ravnoteže je iznosilo 3 h.

Preliminarna istraživanja dinamike sorpcije Cr(VI) jona bez podešavanja pH rastvora sprovedena su za rastvore početnih koncentracija $C_i = 0,01$ i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, na sobnoj temperaturi, na gore opisan način, za uzorak PGME-60/40-deta.

3.6. Sorpcija tehnecijuma-99

Sorpcija tehnecijuma-99 (^{99}Tc) u obliku pertehnetatnog anjona njegovog metastabilnog nuklearnog izomera ($^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$) pomoću amino-funkcionalizovanih uzoraka makroporoznih kopolimera praćena je na sobnoj temperaturi u statičkim uslovima u opsegu $\text{pH} = 1,0\text{--}14,0$ iz vodenih rastvora. Za merenje i podešavanje pH vrednosti korišćen je pH-metar Beckman F40 sa kombinovanom Ag/AgCl elektrodom.

Za ispitivanje kinetike sorpcije ista masa amino-funkcionalizovanog uzorka kopolimera (0,05 g) je dovedena u kontakt sa $1,00 \text{ cm}^3$ vodenog rastvora $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -pertehnetata prethodno podešene aktivnosti dodavanjem fiziološkog rastvora do vrednosti pogodne za kinetičke eksperimente ($1,3 \text{ MBq cm}^{-3}$) i $3,00 \text{ cm}^3$ odgovarajućeg pufera ili rastvora elektrolita. Za svaku pH vrednost, pripremljen je i po jedan kontrolni uzorak bez polimera. U odgovarajućim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti od po $0,10 \text{ cm}^3$, kojima je merena aktivnost automatskim gama brojačem.

Sorpcione izoterme su određene na sobnoj temperaturi, dovođenjem u kontakt $0,05 \text{ g}$ amino-funkcionalizovanog uzorka kopolimera sa $3,00 \text{ cm}^3$ pufera vrednosti $\text{pH} = 3,0$ i $1,00 \text{ cm}^3$ rastvora natrijum pertehnetata. Ispitivanja su vršena u opsegu aktivnosti od $0,081$ do $2,5 \text{ mCi cm}^{-3}$ ($3,0 \text{ MBq}$ – $92,5 \text{ MBq cm}^{-3}$) za PGME-60/40-deta i za $0,067$ do $2,3 \text{ mCi cm}^{-3}$ ($2,9 \text{ MBq}$ – $5,1 \text{ MBq cm}^{-3}$) za PGME-80/20-deta. Vreme dostizanja ravnoteže je iznosilo 3 h.

Specifična aktivnost eluiranog pertehnetata, kao i aktivnost početnih rastvora određivane su pomoću Capintec CRC-15 β doze kalibratora [NaI(Tl) scintilaconi detektor jamanskog tipa; punjen 99 % Ar u gasovitom stanju pod pritiskom $\sim 200 \text{ kPa}$] Merenja radioaktivnosti su izvršena postavljanjem staklene penicilinske bočice sa pertehnetatnim rastvorom u $4\pi\gamma$ -jonizacionu komoru instrumenta (sa olovnom zaštitom od zračenja, prirodnog ili parazitskog) i očitavanjem aktivnosti $^{99\text{m}}\text{Tc}$ na ekranu.

Sva merenja aktivnosti odmerenih količina rastvora iznad sorbensa u toku i nakon sorpcije $^{99\text{m}}\text{Tc}$ sprovedena su pomoću LKB Wallac univerzalnog gama brojača (Compugamma 1282) sa automatskim uzimanjem uzoraka.

Sva kinetička merenja aktivnosti izvršena su u odnosu na pripremljeni alikvot početnog rastvora ^{99m}Tc ($0,10 \text{ cm}^3$) bez sorbensa, za dato vreme, podešene pH vrednosti na početku eksperimenta, da bi se omogućila konverzija brojanja u minuti (cpm) u procenat vezivanja. Aktivnosti sorbovanog pertehnetata, R (%), računane su pomoću sledeće jednačine:

$$R = \frac{R_b - R_s}{R_b} \cdot 100\% \quad (3.1.)$$

gde su: R_b - izmerena aktivnost referentnog ili kontrolnog alikvota (cpm) za datu vrednost pH, a R_s - aktivnost alikvota rastvora iznad sorbensa u toku i nakon sorpcije (cpm) za istu pH vrednost. Pošto se broje jednake zapremine referentnih alikvota i alikvota rastvora iznad sorbensa u toku i nakon sorpcije, pod identičnim uslovima, geometrijske i pozadinske korekcije se ne uzimaju u obzir, pa se nisu morale računati korigovane vrednosti cpm. Uzorci su mereni 30 s da bi se izmerile optimalne cpm vrednosti, sa što manjom greškom brojanja, koja je zbog statističke prirode γ -raspada bila $< 10 \%$.

3.7. Sorpcija renijuma

Eksperimenti sorpcije Re(VII) na PGME-60/40-deta vršeni su u vodenom rastvoru u opsegu pH = 1,0–13,0, u dejonizovanoj vodi i odgovarajućim puferima i rastvorima elektrolita. Za merenje i podešavanje pH vrednosti korišćen je pH-metar Hanna HI 2210. Zavisnost sorpcionog kapaciteta u opsegu pH = 1,0–13,0 određena je na sledeći način. Odmereno je 0,05 g uzorka kopolimera, a zatim dodato $1,00 \text{ cm}^3$ vodenog rastvora NaReO_4 početne koncentracije 5000 mg dm^{-3} i $4,00 \text{ cm}^3$ rastvora elektrolita ili pufera odgovarajuće pH vrednosti. Koncentracija Re(VII) jona u rastvoru iznad sorbensa u toku i nakon sorpcije određivana je nakon 24 h metodom ICP-OES. Kinetika sorpcije jona Re(VII) je ispitivana u različitim sredinama na pH = 5,0: u dejonizovanoj vodi, acetatnom i citratnom puferu u statičkim uslovima na sobnoj temperaturi. Za određivanje brzine sorpcije Re(VII) jona odmereno je 0,50 g kopolimera, zatim je dodato $10,00 \text{ cm}^3$ početnog rastvora Re(VII) i $40,00 \text{ cm}^3$ dejonizovane vode ili pufera optimalne pH vrednosti. U odgovarajućim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti od po $0,50 \text{ cm}^3$, razblaživani do $50,00 \text{ cm}^3$ i analizirani

pomoću ICP-OES. Kapacitet sorpcije Re(VII) jona (Q_t) je izračunat pomoću jednačine 2.11.

3.8. Sorpcija molibdena

Zavisnost sorpcionog kapaciteta PGME-60/40-deta za Mo(VI) jon od pH u opsegu 1,0–5,0 određivana je na sledeći način: odmerena količina od 0,10 g polimera dovedena je u kontakt sa 10,00 cm³ rastvora Mo(VI) početne koncentracije 0,10 mol dm⁻³ odgovarajuće pH vrednosti podešene dodatkom 1,00 mol dm⁻³ HCl (Sigma-Aldrich). Koncentracija Mo(VII) u rastvoru iznad sorbensa u toku i nakon sorpcije određivana je nakon 180 i 300 min metodom ICP-OES. Za merenje i podešavanje pH vrednosti korišćen je pH-metar Hanna HI 2210. Kinetika sorpcije Mo(VI) je ispitivana u kiselim vodenim rastvorima (pH = 2,0) početne koncentracije $C_i = 0,01–0,10$ mol dm⁻³ u statičkim uslovima na sobnoj temperaturi i za $C_i = 0,10$ mol dm⁻³ na različitim temperaturama ($T = 298, 313, 328$ i 343 K). U odgovarajućim vremenskim intervalima su uzimani alikvoti od po 0,50 cm³, razblaživani do 50,00 cm³ i analizirani pomoću ICP-OES. Kapacitet sorpcije Mo(VI) jona (Q_t) izračunat je pomoću jednačine 2.11.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji podeljeni su u sledeće segmente i tako će dalje biti diskutovani:

1. Sinteza i uticaj stepena umreženja na poroznu strukturu i termička svojstva neporoznih i makroporoznih metakrilatnih homopolimera i kopolimera; uticaj funkcionalizacije kopolimera dietilentriaminom na ove parametre.
2. Karakterizacija sintetizovanih neporoznih homopolimera i kopolimera GMA i EGDMA sa različitom poroznom strukturom i funkcionalizovanje odabranih neporoznih i makroporoznih uzoraka kopolimera reakcijom sa dietilentriaminom.
3. Detaljno izučavanje sorpcije oksianjona Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog kopolimera funkcionalizovanog dietilentriaminom, PGME-deta, koje obuhvata ispitivanje uticaja pH, početne koncentracije, vremena kontakta, parametara porozne strukture PGME-deta i temperature na kinetiku sorpcije, kao i određivanje ravnotežnih izotermi i termodinamičkih veličina procesa sorpcije. Za analizu kinetike sorpcije su korišćeni reakcioni (model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovičev model) i difuzioni kinetički modeli (model unutarčestične difuzije, Bangamov, Bojdov i Mek Kejev model). Za analizu sorpcione ravnoteže su korišćene Langmirova, Frojndlihova i Temkinova izoterma. Takođe, izračunate su i termodinamičke veličine koje karakterišu proces sorpcije oksianjona na ispitanim funkcionalizovanim kopolimerima, odnosno promena standardne Gibsove slobodne energije (ΔG^0), promena standardne entalpije (ΔH^0) i promena standardne entropije (ΔS^0), kao i energija aktivacije procesa sorpcije (E_a).

4.1. Sinteza i karakterizacija neporoznih homopolimera i kopolimera i makroporoznih kopolimera na bazi metakrilata

U ovoj doktorskoj disertaciji sintetizovani su suspenzionom (ko)polimerizacijom na način opisan u poglavlju 3.2. i funkcionalizovani na način opisan u poglavlju 3.3. sledeći (ko)polimeri:

- 3 neporozna uzorka: homopolimeri (nPEGDMA i nPGMA) i kopolimer (nPGME-60/40); i amino-funkcionalizovani (nPGME-60/40-deta),

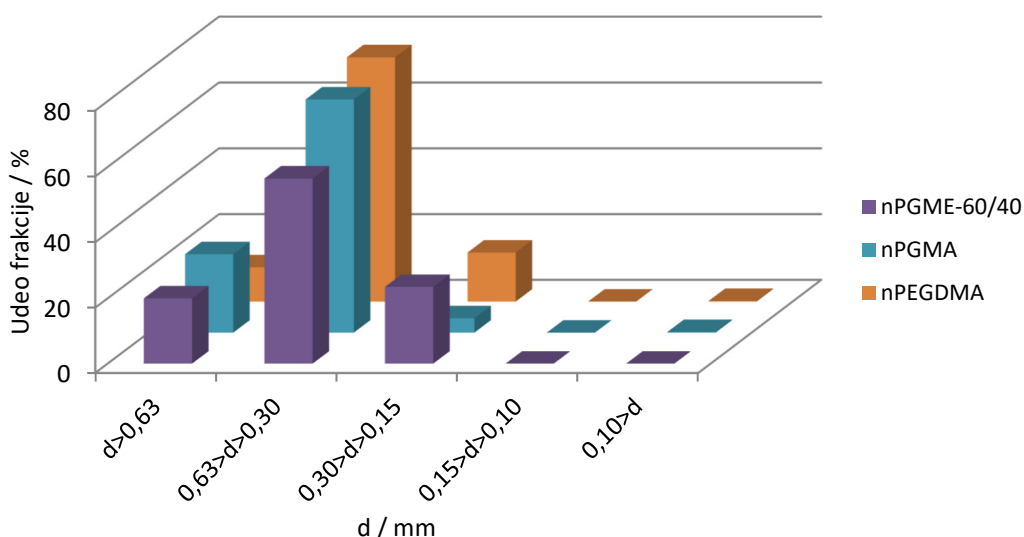
- 3 porozna uzorka PGME sa različitim udelom umreživača (20, 40 i 60 mas.%) PGME-80/20, PGME-60/40, PGME-40/60; i 2 amino-funkcionalizovana uzorka PGME-80/20-deta i PGME-60/40-deta.

Utvrđeno je da sastav reakcione smeše utiče na strukturu, termička svojstva, kao i na morfologiju i veličinu čestica dobijenih uzoraka homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata. Određeni su sledeći strukturni parametri: specifična površina, specifična zapremina, prečnik pora na polovini zapremine, srednji prečnik pora i ukupna poroznost.

4.2. Karakterizacija i amino-funkcionalizacija neporoznih homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata

4.2.1. Granulometrijski sastav

Sintetizovanim neporoznim uzorcima je određen granulometrijski sastav sito analizom prosejavanjem kroz sita sa otvorima prečnika, d : 0,63, 0,30, 0,15 i 0,10 mm. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava neporoznih homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata prikazani su na slici 4.2.1. Poređenjem dobijenih rezultata može se zaključiti da se sa promenom parametara sinteze menjaju veličine čestica polimera.

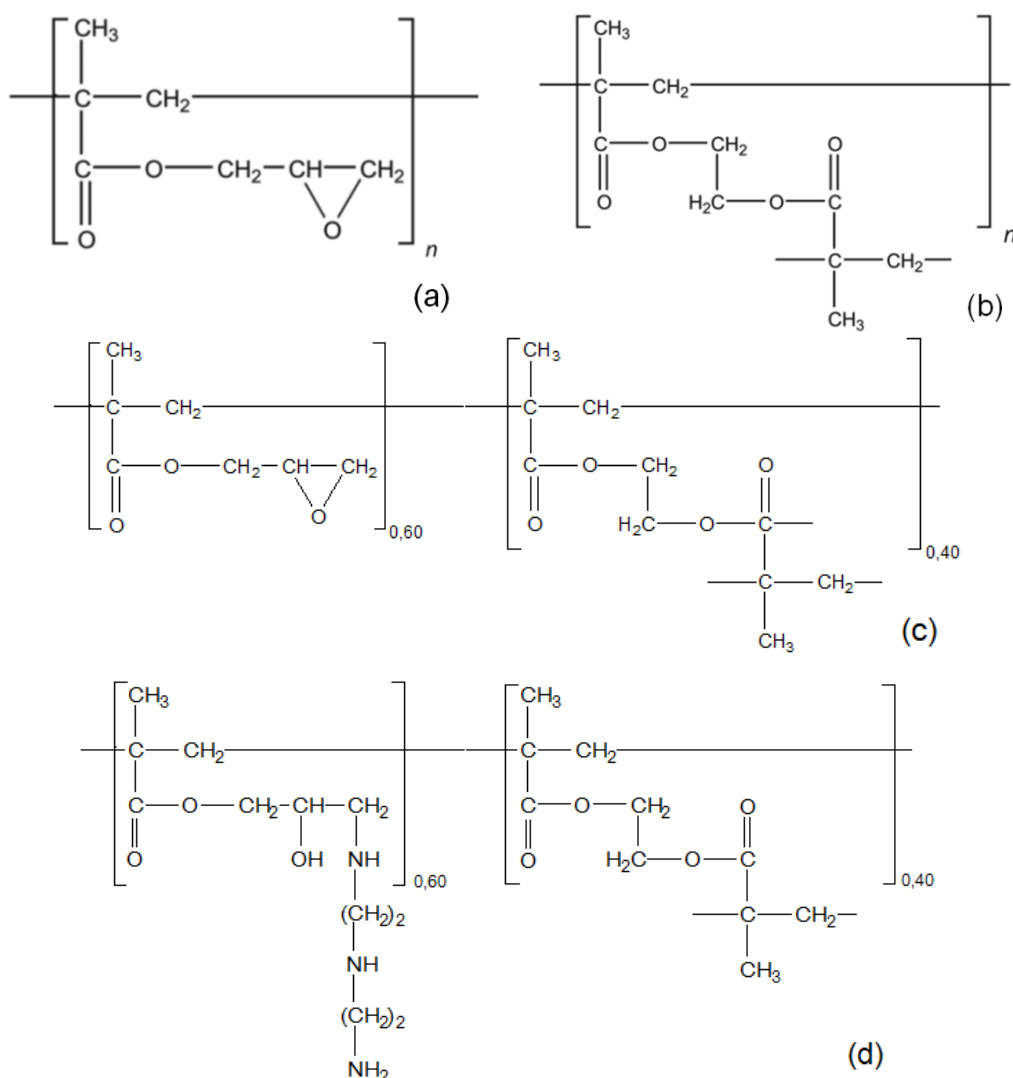


Slika 4.2.1. Grafički prikaz raspodele veličina čestica za sintetizovane neporozne uzorke nPEGDMA, nPGMA i nPGME-60/40.

Kod sva 3 uzorka prosejavanjem su dobijene samo 3 frakcije, uz odsustvo frakcija sa česticama prečnika manjeg od 0,15 mm. Dominantna frakcija za sve uzorke je veličine čestica $0,63 > d > 0,30$ mm. Najveći udeo ove frakcije zapažen je kod nPEGDMA (čak 74 %).

4.2.2. Elementni (hemijski) sastav

Elementni sastav sintetizovanih neporoznih uzoraka određen mikroanalizom upoređen je sa teorijskim vrednostima izračunatim na osnovu strukture ispitivanih neporoznih polimera prikazanih na slici 4.2.2.



Slika 4.2.2. Struktura sintetizovanih neporoznih uzoraka: (a) homopolimeri nPGMA i (b) nPEGDMA, gde je n broj ponavljajućih jedinica monomera, (c) kopolimer nPGME-60/40 i (d) amino-funkcionalizovani kopolimer nPGME-60/40-deta sa označenim udelom komonomera.

Tabela 4.2.1. Elementni sastav neporoznih uzoraka.

| Oznaka uzorka | Eksperimentalne vrednosti | | | Izračunate vrednosti | | |
|------------------|---------------------------|-----|-----|----------------------|-----|-----|
| | %C | %H | %N | %C | %H | %N |
| nPGMA | 58,8 | 7,2 | – | 59,1 | 7,0 | – |
| nPEGDMA | 59,4 | 7,1 | – | 56,0 | 7,0 | – |
| nPGME-60/40 | 58,8 | 7,1 | – | 59,8 | 7,1 | – |
| nPGME-60/40-deta | 58,9 | 7,2 | 0,9 | 56,3 | 8,2 | 8,4 |

Dobijeni eksperimentalni podaci za homopolimere nPGMA i nPEGDMA i početni uzorak kopolimera nPGME-60/40 prikazani u tabeli 4.2.1. slažu se sa teorijski izračunatim vrednostima i razlike su u okviru granica greške za suspenzionu (ko)polimerizaciju, osim značajnog odstupanja u slučaju nPGME-60/40-deta za azot. S obzirom da je vrednost specifične površine dobijena za nPGME-60/40 $S_{BET} < 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ovaj uzorak ima vrlo mali udeo epoksi grupa dostupan za naknadne reakcije i analitička određivanja, te je prema tome mali procenat azota i očekivan.

Konverzija epoksidnih grupa za nPGME-60/40-deta, izračunata iz elementnog sastava iznosila je 5,0 %, a koncentracija amino grupa, C_{AG} , 0,63 mmol g^{-1} .

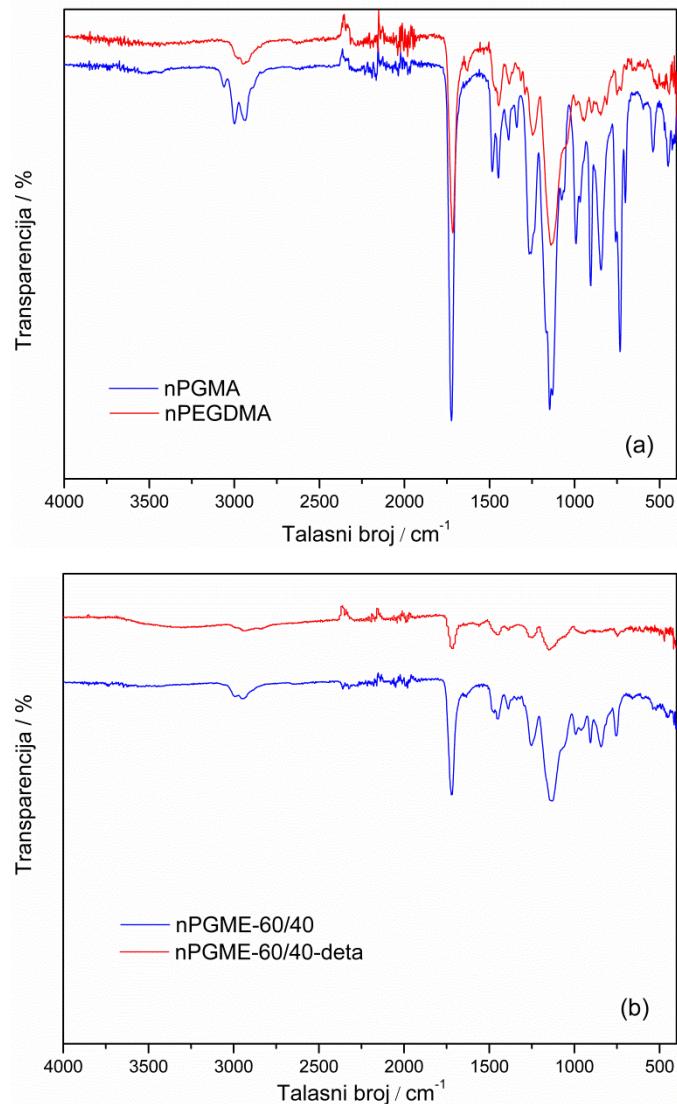
4.2.3. Određivanje prisustva karakterističnih funkcionalnih grupa pomoću FTIR-ATR spektroskopije

Neporozni uzorci su okarakterisani u pogledu strukture FTIR-ATR spektroskopskom analizom. Prisustvo karakterističnih grupa u neporoznim uzorcima potvrđeno je FTIR-ATR spektrima koji su prikazani na slici 4.2.3., a u tabeli 4.2.2. navedene su trake karakteristične za funkcionalne grupa identifikovane u spektrima.

Zapaža se da FTIR-ATR spektri uzoraka nPGMA i nPGME-60/40 sadrže trake koje potiču od deformacionih oscilacija koje su karakteristične za epoksidni prsten: $\delta(\text{C-O-C})$ na 754, 842 i 904 cm^{-1} (nPGMA) i 755, 843 i 906 cm^{-1} (nPGME-60/40), a nešto su manjeg intenziteta kod kopolimera, kao posledica manjeg sadržaja epoksi grupa u odnosu na homopolimer.

Trake koje potiču od istežućih vibracija estarske ugljenične grupe $\nu(\text{C-O})$ jasno su vidljive na 1250 i 1145 cm^{-1} (nPGMA) i 1255 i 1130 cm^{-1} (nPGME-60/40), kao i

jake trake koje potiču od istežuće vibracije estarske karbonilne grupe $\nu(\text{C}=\text{O})$ na 1722 cm^{-1} za oba uzorka.



Slika 4.2.3. FTIR-ATR spektri uzoraka (a) nPGMA i nPEGDMA i (b) nPGME-60/40 i nPGME-60/40-deta.

Uočene su i trake deformacionih vibracija $\delta(\text{C-H})$ koje potiču od metilenske grupe, na 1489 i 1444 cm^{-1} (nPGMA) i 1470 i 1454 cm^{-1} (nPGME-60/40) i trake koje potiču od valentnih vibracija $\nu(\text{C-H})$ u oblasti $2900\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$ kod nPGMA i nPGME-60/40.

U spektru homopolimera nPEGDMA zapažene su karakteristične trake valentne vibracije estarske grupe $\nu(\text{C-O})$ na 1250 i 1145 cm^{-1} i jaka traka koja potiče od istežuće

vibracije estarske karbonilne grupe $\nu(\text{C}=\text{O})$ na 1718 cm^{-1} . Uočene su i deformacione vibracije $\delta(\text{C-H})$ koje potiču od metilenske grupe na 1477 i 1446 cm^{-1} i trake valentnih vibracija $\nu(\text{C-H})$ u oblasti $2984\text{-}2953\text{ cm}^{-1}$.

U spektru nPGME-60/40-deta zapažaju se skoro sve trake koje su identifikovane u spektru polaznog uzorka, kao što su $\nu(\text{C-O})$ na 1250 i 1145 cm^{-1} i jaka traka koja potiče od $\nu(\text{C}=\text{O})$ na 1715 cm^{-1} , traka vibracije $\delta(\text{C-H})$ koje potiču od metilenske grupe na 1448 cm^{-1} i trake $\nu(\text{C-H})$ u oblasti $2830\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$. U spektru nPGME-60/40-deta takođe je zapaženo prisustvo traka koje potiču od amino i hidroksilnih grupa, posebno široka traka $3684\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ u kojoj se preklapaju istežuće vibracije vodonično vezanih $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$ i $-\text{OH}$ grupa. Traka koje potiče od deformacionih vibracija epoksidnog prstena na 906 cm^{-1} u spektru nPGME-60/40 je u potpunosti nestala u spektru nPGME-60/40-deta, dok je traka na 843 cm^{-1} pomerena na 852 cm^{-1} , što potvrđuje pretpostavku da konverzija epoksidnih grupa pri amino-funkcionalizaciji nije potpuna.

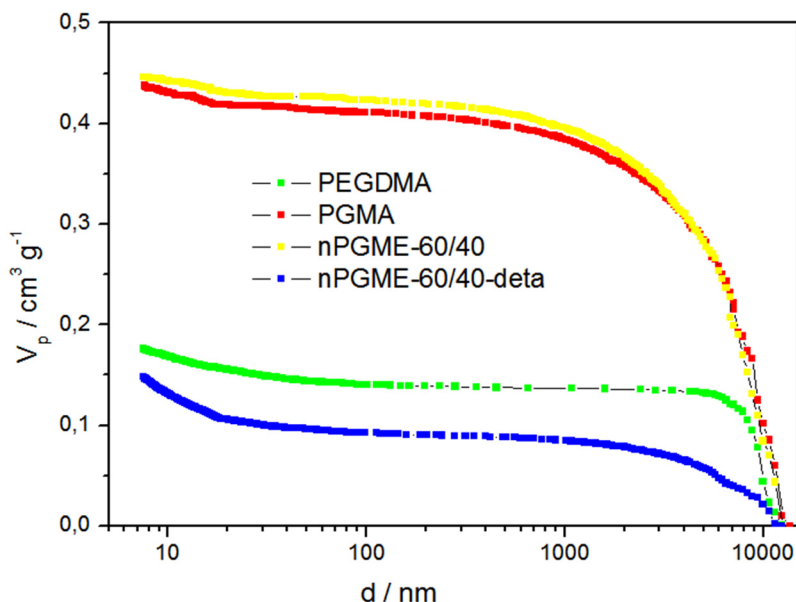
Tabela 4.2.2. Karakteristične trake u FTIR-ATR spektrima neporoznih uzoraka.

| Vibracije (cm^{-1}) | nPGMA | nPEGDMA | nPGME-60/40 | nPGME-60/40-deta |
|---------------------------------------|-------|---------|-------------|------------------|
| $\nu(\text{N-H})$ i $\nu(\text{O-H})$ | – | – | – | 3684-3040 |
| $\nu(\text{C-H})$ | 3000 | 2984 | 2994 | 2930 |
| | 2935 | 2953 | 2947 | 2833 |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ | 1722 | 1718 | 1722 | 1715 |
| $\delta(\text{C-H})$ | 1489 | 1477 | 1470 | 1448 |
| | 1444 | 1446 | 1454 | 1382 |
| | 1390 | | | |
| $\nu(\text{C-O})$ | 1250 | 1250 | 1255 | 1250 |
| | 1145 | 1145 | 1130 | 1145 |
| Epoksi | 904 | – | 906 | 955 |
| $\delta(\text{C-O-C})$ | 842 | | 843 | 852 |
| | 754 | | 755 | 744 |

4.2.4. Određivanje teksturalnih svojstava neporoznih homopolimera i kopolimera

Integralne krive raspodele specifične zapremine pora po veličini prečnika pora za sintetizovane neporozne homopolimere i kopolimer, kao i amino-funkcionalizovani nPGME-60/40-deta su prikazane na slici 4.2.4.

Na slici 4.2.4. se može zapaziti da se integralne krive raspodele specifične zapremine pora za uzorke nPGMA i nPGME-60/40-deta poklapaju. Opaža se i da amino-funkcionalizovani uzorak ima značajno manju specifičnu zapreminu od odgovarajućeg početnog uzorka nPGME-60/40. Prikazane integralne krive raspodele specifične zapremine pora za nPEGDMA i nPGME-60/40-deta pokazuju da je specifična zapremina pora ova dva uzorka ispod $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

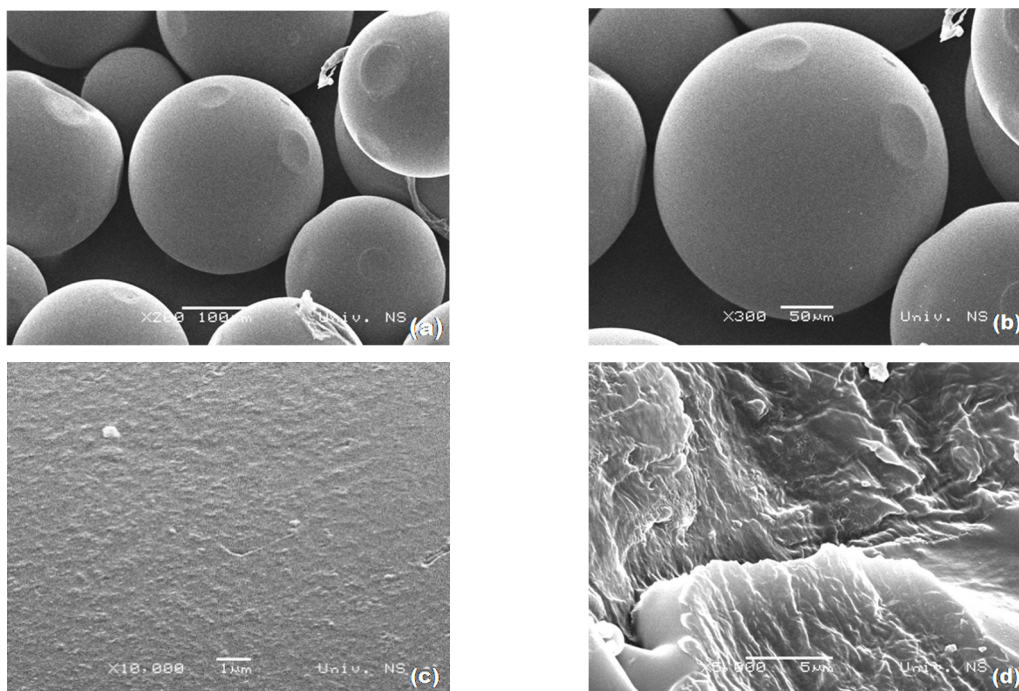


Slika 4.2.4. Integralne krive raspodele specifične zapremine pora po veličini prečnika pora za neporozne uzorke polimera.

Međutim, izmerene vrednosti specifične površine određene iz adsorpciono-desorpcionih izoterma azota za sve neporozne uzorke iznose $S_{BET} < 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, što ukazuje na odsustvo porozne strukture u ispitivanim uzorcima, a potvrđeno je SEM mikrografijama uzoraka prikazanim u poglavlju 4.2.5. Dobijene vrednosti za srednji prečnik pora od nekoliko hiljada nanometara nisu pore u klasičnom smislu, već prostori između čestica kopolimera.

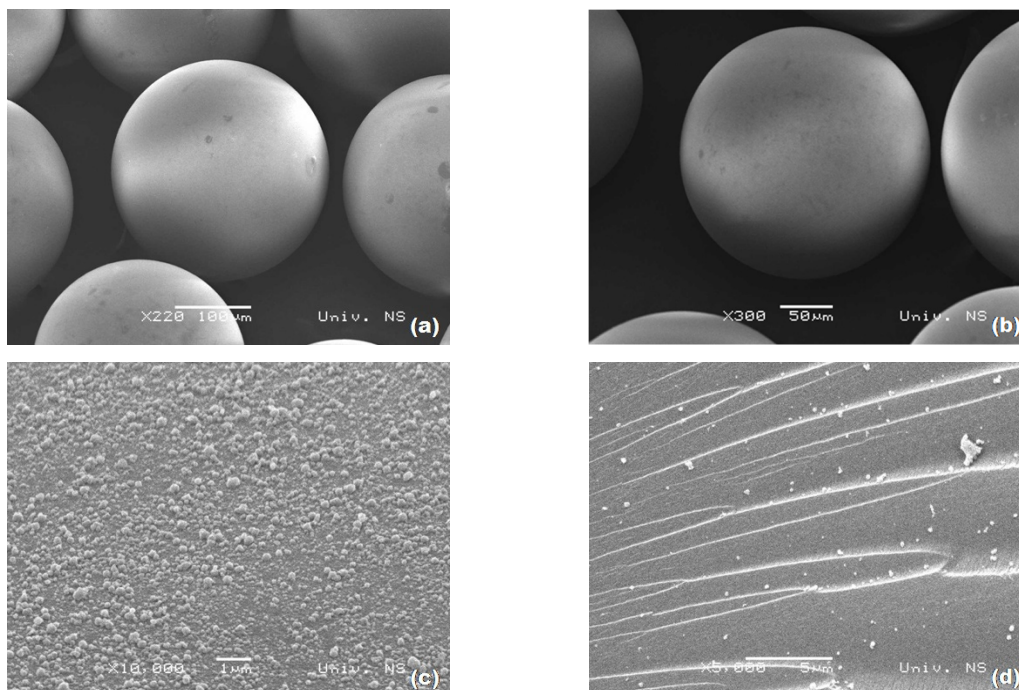
4.2.5. *Određivanje morfologije površine čestica neporoznih uzoraka pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije*

Morfologija površine čestica, kao i površine poprečnog preseka neporoznih uzoraka nPGMA, nPEGMA i nPGME-60/40 kao i amino-funkcionalizovanog neporoznog uzorka nPGME-60/40-deta ispitana je SEM metodom i prikazana na slikama 4.2.5.–4.2.7.

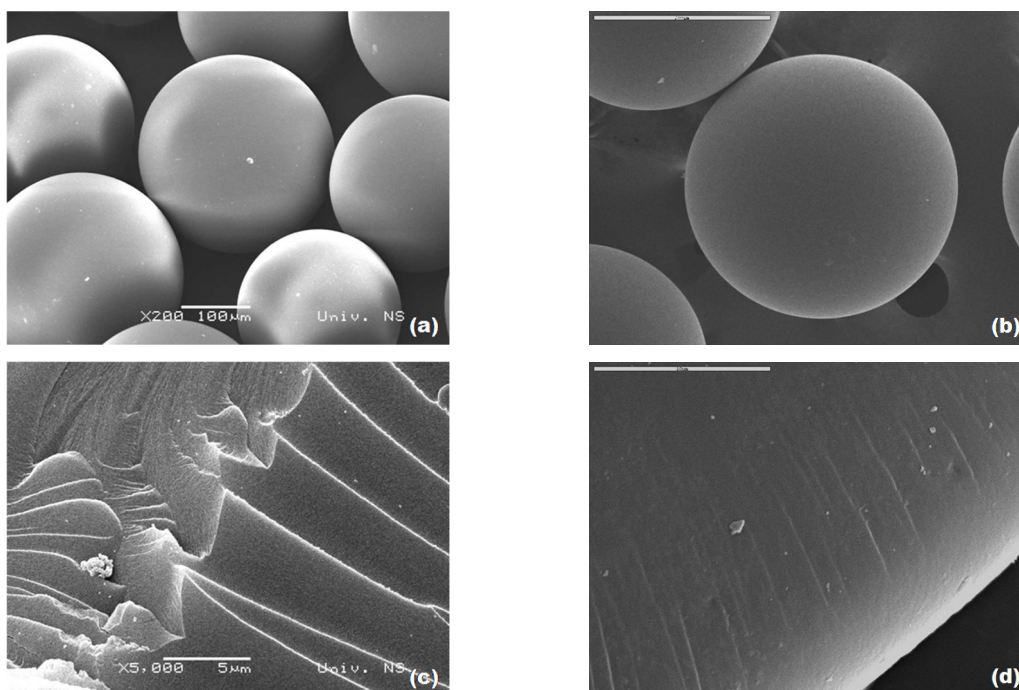


Slika 4.2.5. SEM mikrografije čestica nPGMA: (a) pri uvećanju od 200x, (b) pri uvećanju od 300x, (c) površina čestica pri uvećanju od 10000x i (d) površina poprečnog preseka čestice pri uvećanju od 5000x.

Jasno je vidljiv tipičan izgled neporoznih uzoraka, odnosno, glatka površina i skoro idealno sferne čestice. Pore nisu zapažene ni na poprečnom preseku čestica, što je u skladu sa podacima dobijenim ispitivanjem porozne strukture.



Slika 4.2.6. SEM mikrografije čestica nPEGDMA: (a) pri uvećanju od 220x, (b) pri uvećanju od 300x, (c) površina čestica pri uvećanju od 10000x i (d) površina poprečnog preseka čestice pri uvećanju od 5000x.



Slika 4.2.7. SEM mikrografije čestica pri uvećanju od 200x: (a) nPGME-60/40 i (b) nPGME-60/40-deta, površina poprečnog preseka čestice pri uvećanju od 5000x: (c) nPGME-60/40 i (d) nPGME-60/40-deta.

4.2.6. Termička svojstva sintetizovanih polimera

Termička stabilnost je jedno od najvažnijih svojstava polimera, budući da su ovi materijali tokom prerade i primene često izloženi visokim temperaturama. Izučavanje mehanizma degradacije polimera sa porastom temperature se znatno usložnjava ako se umesto linearnih makromolekula ispituju trodimenzionalni umreženi polimeri. Termička degradacija umreženih polimera u inertnoj atmosferi odvija se tako da je možemo posmatrati kao niz paralelnih fizičkih i hemijskih procesa, odnosno kroz nekoliko stupnjeva degradacije [224]. Budući da kidanje veza u samom umreženom polimeru zahteva veliku energiju, prvo dolazi do kidanja veza u bočnim lancima, to jest u funkcionalnim grupama. Na višim temperaturama dolazi do raskidanja i drugih veza, kao što su dvostruke veze na kraju lanca, i nasumično kidanje samog polimernog lanca.

Poznato je da termička degradacija polimera zavisi od načina na koji su sintetizovani. Radi razumevanja termičke degradacije, ovde će ukratko biti izložen mehanizam radikalne (ko)polimerizacije. Naime, polimerizacija monomera sa dvostrukim ($>C=C<$) vezama ili trostrukim ($-C\equiv C-$) vezama inicirana slobodnim radikalima je lančana reakcija i naziva se radikalnom polimerizacijom, koja je složena i sastoji se od nekoliko elementarnih reakcija, kao što su [76]:

1. nastajanje slobodnih radikala,
2. započinjanje lančane reakcije (reakcija iniciranja), odnosno reakcija primarnog radikala sa molekulom monomera i nastajanje monomer-radikala,
3. rast nastalog monomer-radikala adicijom molekula monomera i nastajanje makroradikala (reakcija propagacije),
4. prekid rasta makroradikala i nastajanje makromolekula (reakcija terminacije) i
5. reakcija prekida lančane aktivnosti odnosno reakcija prekida rasta jednog makroradikala uz istovremeno prenošenje njegovog aktivnog centra-radikala na bilo koji molekul prisutan u reakcionoj smeši i započinjanje rasta novonastalog radikala (reakcija transfera).

Kod vinilnih homopolimera i kopolimera koji nastaju (ko)polimerizacijom preko slobodnih radikala, reakcija terminacije (u odsustvu agensa za transfer lanca) odvija se reakcijom disproporcionacije ili kuplovanja (kombinacije) dva rastuća radikalna polimerna lanca [225]. Reakcija disproporcionacije daje jednak broj polimernih lanaca koji se završavaju nezasićenim vezama i lanaca koji se završavaju zasićenim vezama.

Polimerni lanac kod koga do reakcije terminacije dolazi kombinacijom, u lancu ima veze glava-glava (H-H). Nezasićene (dvostruke) veze na krajevima lanca i veze glava-glava nastale kuplovanjem i disproporcionacijom u toku polimerizacije predstavljaju slabe veze u polimernom lancu i imaju bitan uticaj na termičku stabilnost polimera sintetizovanih polimerizacijom preko slobodnih radikala.

Homopolimeri i kopolimeri sintetizovani (ko)polimerizacijom preko slobodnih radikala depolimerizuju u više stupnjeva, kompleksnim mehanizmom, što je posledica prisustva slabih mesta u lancu polimera. Primera radi, termička degradacija poli(metakrilata) odvija se depolimerizacijom, a njihova termička stabilnost zavisi od prisustva slabih veza u polimernom lancu koje nastaju tokom same reakcije polimerizacije preko slobodnih radikala [225–228].

Termička degradacija poli(metilmetakrilata) (PMMA) dobijenog preko slobodnih radikala odvija se u tri stupnja [225]. Najmanje stabilan korak (~ 165 °C) potiče od depolimerizacije inicirane kidanjem veza H-H (glava-glava), jer je energija disocijacije veze H-H manja od energije veze C–C u glavnom lancu. Drugi stupanj (na ~ 270 °C) potiče od depolimerizacije inicirane kidanjem dvostrukih veza na kraju lanca, i poslednji (na ~ 360 °C) od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem polimernog lanca.

Međutim, DTG kriva PMMA dobijenog anjonskom polimerizacijom ima samo jedan pik na oko 380 °C. Pikovi koji odgovaraju depolimerizaciji iniciranoj slabim vezama, glava-glava i dvostrukim vezama na kraju lanca su odsutni u DTG krivoj PMMA dobijenog anjonskom polimerizacijom, jer polimer sintetizovan na ovaj način ne sadrži veze glava-glava ni dvostruke veze na kraju lanca, tako da ima samo pik koji potiče od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem lanca [229].

Uticaj načina sinteze na termičku degradaciju polimera može se objasniti i na primeru homopolimera PGMA i kopolimera GMA i MMA, sintetizovanih polimerizacijom transferom grupe (GTP) [230]. GTP predstavlja jednu od tehnika žive polimerizacije, čija je glavna karakteristika odsustvo reakcija prekida rasta lanca i transfera lanca [231]. Polimerizacija se odvija inicijacijom i reakcijama propagacije lanca, usled čega se dobija polimer strogo i precizno kontrolisane i uske raspodele molekulskih masa i željene funkcionalnosti.

Pokazalo se da homopolimer PGMA i kopolimer GMA i MMA dobijeni polimerizacijom transferom grupe depolimerizuju u samo jednom stupnju [230]. Nasuprot tome, uzorci sintetizovani polimerizacijom preko slobodnih radikala imaju čak četiri stupnja degradacije koji potiču od iniciranja depolimerizacije na slabim mestima (H-H veze, prisustvo $-CCl_3$ grupa i dvostrukih veza na krajevima lanaca, kao i nasumično kidanje polimernog lanca).

Izučavanje termičke degradacije trietilenglikoldimetakrilata (TEGDMA) pokazalo je da razgradnja počinje na temperaturi od ~ 201 – 206 °C i odvija se u dva stupnja [232]. Prvi stupanj razgradnje se nalazi na 277 – 320 °C, a drugi na 371 – 416 °C. Degradacija TEGDMA se završava na 400 – 450 °C, nakon čega ostaje mala masa ostatka od ~ 2 %.

U poslednje vreme, osim već pomenute primene u hromatografiji, sorpciji metala, organskih jedinjenja i radionuklida, homopolimeri i kopolimeri na bazi GMA koriste se za izradu opto-elektronskih komponenata [233], kontrolisano oslobađanje vazopresina, insulina, oligonukleotida, DNK polimeraze, pDNK, itd. [234–237].

Pokazalo se da polimerne micelle, kapsule, nanočestice i polimer-neorganski hibridni materijali na bazi homopolimera PGMA i njegovih derivata dobijenih amino-funkcionalizovanjem, alkilovanjem, karboksilovanjem i umrežavanjem imaju nisku citotoksičnost, što je potvrđeno serijom eksperimenata *in vitro* i *in vivo* što ukazuje na veliki potencijal primene u oblasti biomedicine [238].

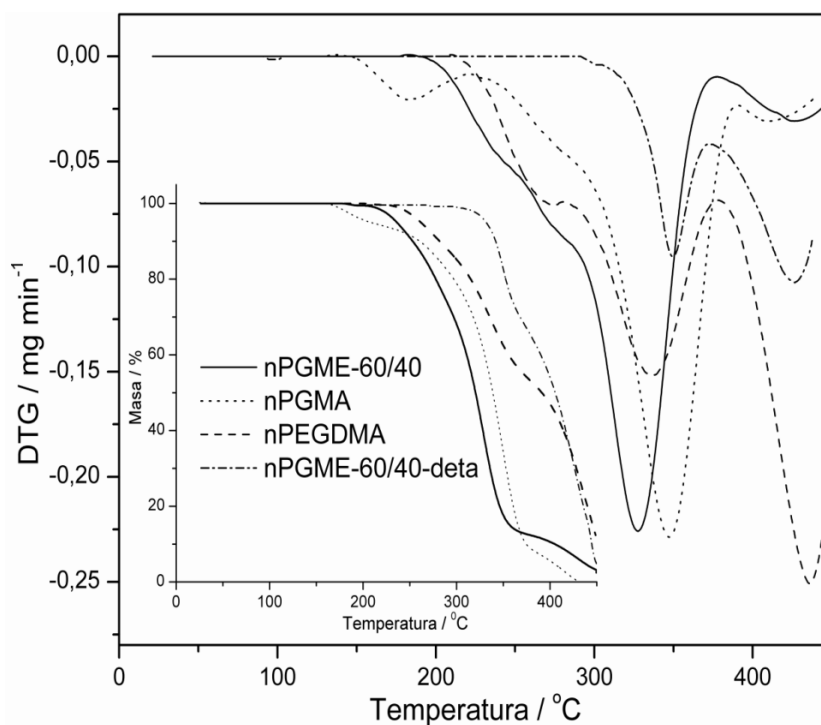
Uprkos raznovrsnim oblastima primene, termička degradacija PGME nije dovoljno izučena. U literaturi se može naći mali broj radova posvećenih određivanju termičkih svojstava homopolimera PGMA [239, 240].

EGDMA je hidrofilni dvofunkcionalni metakrilat koji se najčešće koristi kao umreživač i modifikator vinilnih, akrilnih ili akrilonitrilbutadienstiren kopolimera. Ostale primene su: vulkanizovanje, ojačavanje poliestara, u premazima, dentalnim polimerima, za izradu štampanih fotopolimernih ploča, adheziva, kontaktnih sočiva, provodnih gelova za medicinsku upotrebu, itd. [241, 242]. Kopolimerizacijom sa EGDMA dobijaju se proizvodi poboljšane hemijske i toplotne otpornosti, kao i poboljšanih mehaničkih svojstava, kao što su jačina na udar i otpornost na abraziju. Kao i u slučaju polimera na bazi GMA, u literaturi se može naći mali broj radova posvećenih

određivanju termičkih svojstava homopolimera na bazi EGDMA kao što su poli(etilendimetakrilat), poli(dietilendimetakrilat), poli(trietilendimetakrilat) [242].

Imajući sve navedeno u vidu, termijskim metodama analize TG i DSC ispitano je termičko ponašanje neporoznih uzoraka nPGMA, nPEGDMA i nPGME-60/40, kao i amino-funkcionalizovanog uzorka nPGME-60/40-deta.

TG i DTG termogrami polimera sintetizovanih u ovom radu prikazani su na slici 4.2.8. Sa TG krivih očitana je temperatura početka degradacije (T_i), kao i karakteristične temperature dobijene za gubitke mase od 5, 10 i 50 % ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$) i masa ostatka (m_{cc}) na 450 °C (udeo čađi u %). Temperature koje odgovaraju maksimalnoj brzini degradacije (T_{maks}) očitane su sa DTG krivih. Svi rezultati dobijeni TG/DTG metodom prikazani su u tabelama 4.2.3. i 4.2.4.



Slika 4.2.8. TG i DTG termogrami za uzorke nPGME-60/40, nPGMA, nPEGDMA, i nPGME-60/40-deta (brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹, protok helijuma 30 cm³ min⁻¹, temperaturni interval 25–450 °C (298–723 K)).

U tabeli 4.2.5. prikazane su reprezentativne karakteristične mase i relevantni produkti degradacije ispitivanih polimera što je omogućeno istovremenom detekcijom produkata putem spregnute MS.

Tabela 4.2.3. Karakteristične temperature termičke degradacije i udeo čađi za uzorke nPGME-60/40, nPGMA, nPEGDMA i nPGME-60/40-deta.

| Uzorak | $T_i, ^\circ\text{C}$ | $T_{5\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ | $T_{50\%}, ^\circ\text{C}$ | $m_{cc}, \%$ | $T_{maks}, ^\circ\text{C}$ | | | |
|------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------|----------------------------|-----|-----|-----|
| nPGME-60/40 | 188 | 235 | 253 | 320 | 2 | 240 | 272 | 327 | 425 |
| nPGMA | 150 | 204 | 261 | 338 | 0 | 185 | 265 | 348 | 412 |
| nPEGDMA | 209 | 261 | 281 | 390 | 8 | – | 270 | 336 | 437 |
| nPGME-60/40-deta | 271 | 332 | 342 | 406 | 5 | – | – | 350 | 425 |

Na osnovu dobijenih DTG krivih (slika 4.2.8.) očigledno je da je termička degradacija sintetizovanih neporoznih polimera složena, sa značajnim preklapanjem više procesa, što je u skladu sa prethodno navedenim objašnjenjem i posledica je prisustva slabih mesta u lancu polimera.

Tabela 4.2.4. Termogravimetrijske karakteristike ispitivanih neporoznih uzoraka.

| Uzorak | Prvi stupanj razgradnje | | Drugi stupanj razgradnje | | Treći stupanj razgradnje | |
|------------------|-------------------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | $T, ^\circ\text{C}$ | $m, \%$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $m, \%$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $m, \%$ |
| nPGME-60/40 | – | – | 188–371 | 87 | 371–450 | 11 |
| nPGMA | 153–220 | 7 | 220–390 | 84 | 390–450 | 9 |
| nPEGDMA | – | – | 209–375 | 44 | 375–450 | 49 |
| nPGME-60/40-deta | – | – | 271–375 | 45 | 375–450 | 50 |

Sva četiri uzorka imaju tipičan profil DTG krivih za polimetakrilate sintetizovane (ko)polimerizacijom preko slobodnih radikala. Iznad $400\ ^\circ\text{C}$, dolazi do potpune degradacije uzoraka, nakon koje ostaje mala masa ugljenisanog ostatka ili je degradacija potpuna ($m_{cc} = 0\ \%$ za nPGMA).

Literaturni podaci vezani za analizu masenih spektara termičke degradacije homopolimera PGMA pokazuju da su glavni produkti degradacije ugljenmonoksid ($m/z = 28$), propen ($m/z = 42$), ugljendioksid ($m/z = 44$), akrolein ($m/z = 56$), alil alkohol ($m/z = 58$), dimetilketen ($m/z = 70$), glicidol ($m/z = 74$), glicidilmetakrilat ($m/z = 142$) i glicidilmetiletar ($m/z = 88$). Prisustvo najvažnijih pomenutih produkata sugerise da glavni mehanizam termičke degradacije PGMA predstavljaju depolimerizacija do monomera i oligomera, i dekompozicija estra koje se istovremeno odvijaju [239, 240].

Tabela 4.2.5. Karakteristične mase i produkti degradacije ispitivanih kopolimera [240, 242, 243, 244].

| nPGMA | | nPEGDMA | | nPGME-60/40 | | nPGME-60/40-deta | |
|------------|--|------------|--|-------------|--|------------------|--|
| <i>m/z</i> | asignacija | <i>m/z</i> | asignacija | <i>m/z</i> | asignacija | <i>m/z</i> | asignacija |
| — | — | — | — | — | — | 15 | CH ₃ , NH ⁺ |
| 16 | CO, CO ₂ | 16 | CO, CO ₂ | 16 | CO, CO ₂ | 16 | CO, CO ₂ , NH ₂ ⁺ |
| 17 | OH ⁻ , H ₂ O | 17 | OH ⁻ , H ₂ O | 17 | OH ⁻ , H ₂ O | 17 | OH ⁻ , H ₂ O, NH ₃ ⁺ |
| 18 | H ₂ O , alil alkohol, akrolein, glicidol | 18 | H ₂ O , alil alkohol, akrolein, glicidol | 18 | H ₂ O , alil alkohol, akrolein, glicidol | 18 | H ₂ O , alil alkohol, akrolein, glicidol, NH ₄ ⁺ |
| 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein | 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein | 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein | 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein |
| 28 | Izobuten, CO, CO ₂ | 28 | Izobuten, CO, CO ₂ | 28 | Izobuten, CO, CO ₂ | 28 | Izobuten, CO, CO ₂ |
| 29 | Akrolein, glicidol | 29 | Akrolein, glicidol | 29 | Akrolein, glicidol | 29 | Akrolein, glicidol |
| 42 | Propen | 42 | Propen | 42 | Propen | 42 | Propen |
| 44 | CO ₂ , glicidol | 44 | CO ₂ , glicidol | 44 | CO ₂ , glicidol | 44 | CO ₂ , glicidol, dietilentriamin |
| 31 | Metilestar ili primarni alkohol | 56 | Izobuten, akrolein | 56 | Izobuten, akrolein | 56 | Izobuten, akrolein |

Izučavanje termičke degradacije PGMA pokazalo je da se degradacija dominantno odvija u dva stupnja [239, 245–247]. Prisustvo akroleina u proizvodima degradacije predstavlja dokaz izomerizacije epoksidne grupe do karbonilne grupe. Na nižim temperaturama do stvaranja monomera dolazi iniciranjem depolimerizacije kidanjem dvostrukih veza na kraju lanca (na ~ 280 °C), a na višim temperaturama dolazi do nasumičnog kidanja polimernog lanca [240, 243]. Kao krajnji proizvod nastaju niskomolekulska jedinjenja, a njihov sastav zavisi od hemijske strukture bočnih lanaca polimera.

Prema literaturnim podacima, termička degradacija poli(etilendimetakrilata) na temperaturama ispod 400 °C odvija se skoro u potpunosti depolimerizacijom, jer se kao proizvod degradacije dobijaju monomeri u procentu većem od 95 % [242]. Na temperaturama iznad 400 °C dolazi do stvaranja drugih proizvoda degradacije, kao rezultat krekovanja, odnosno, sekundarnih reakcija dekompozicije i rekombinovanja.

Analiza masenih spektara termičke degradacije homopolimera nPGMA pokazuje da su glavni produkti degradacije ugljenmonoksid ($m/z = 28$), aldehid ili etilketon ($m/z = 29$), metilestar ili primarni alkohol ($m/z = 31$), propen (ili metilketon) ($m/z = 42$) i ugljendioksid ($m/z = 44$).

Osim navedenih, među glavnim produktima degradacije homopolimera i kopolimera nPEGDMA i nPGME-60/40 su i izobuten ili akrolein ($m/z = 56$), a kod uzorka nPGME-60/40 uz navedene produkte prisutan je u merljivoj količini i dimetilketen ($m/z = 70$) (nije prikazan u tabeli 4.2.5.).

Glavni produkti degradacije amino-funkcionalizovanog, nPGME-60/40-deta, su aldehid ili etilketon ($m/z = 29$), propen (ili metilketon) ($m/z = 42$) i ugljendioksid ($m/z = 44$) i izobuten ili akrolein ($m/z = 56$), kao i produkti nastali degradacijom vezanih amino grupa, kao što su amonijak i amonijačne vrste: NH^+ ($m/z = 15$), NH_2^+ ($m/z = 16$), NH_3^+ ($m/z = 17$) i NH_4^+ ($m/z = 18$).

Prisustvo pomenutih produkata sugeriše da je glavni mehanizam termičke degradacije ispitivanih homopolimera i kopolimera depolimerizacija do monomera i oligomera, i dekompozicija estera koje se istovremeno odvijaju, što je u skladu sa literaturnim podacima [239, 240].

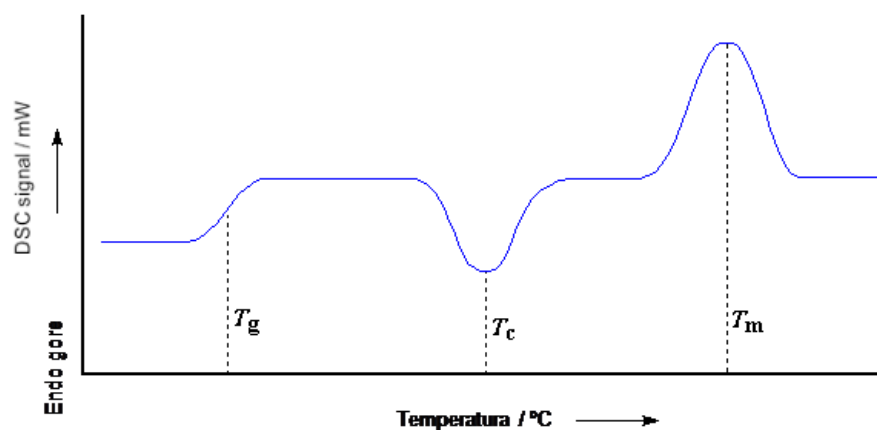
Termička stabilnost polimera procenjuje se prema vrednosti $T_{10\%}$, koja se definiše kao temperatura na kojoj je zabeležen gubitak mase od 10 mas.% pri brzini

zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ [248]. Od ispitivanih nefunkcionalizovanih neporoznih uzoraka najstabilniji je nPEGDMA, čija vrednost $T_{10\%}$ iznosi $281\text{ }^{\circ}\text{C}$. Funkcionalizacija neporoznog kopolimera dietiletriaminom značajno pomera temperaturu početka degradacije, za oko $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ u odnosu na polazni uzorak nPGME-60/40.

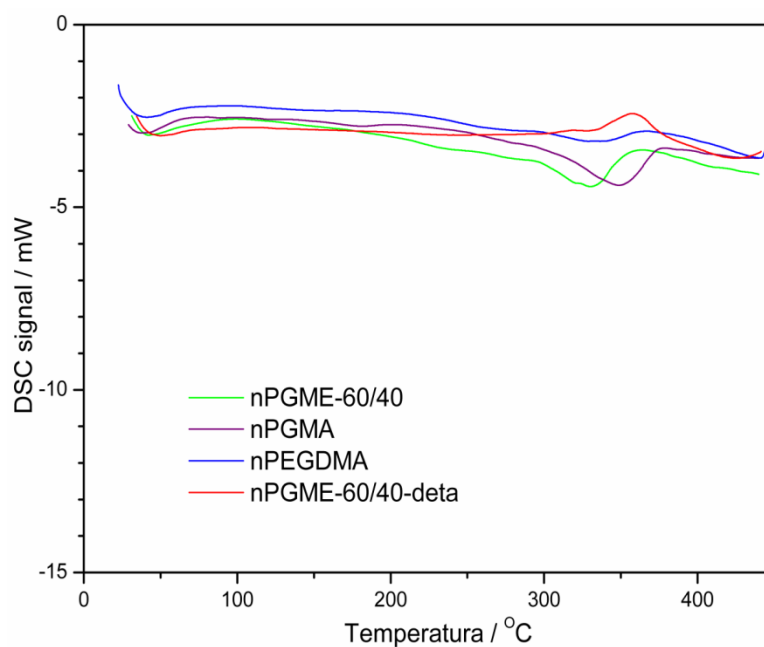
Iz dobijenih rezultata na osnovu temperature početka degradacije očigledno je da je termička stabilnost kopolimera nPGME-60/40 bliža vrednosti za nPGMA nego za nPEGDMA, što je i očekivano, jer je udeo GMA u reakcionoj smeši za sintezu kopolimera veći (60 mas.%) od udela EGDMA.

Gubitak mase (tabela 4.2.4.) u prvom stupnju razgradnje (sa maksimumom na $185\text{ }^{\circ}\text{C}$) koji se pripisuje depolimerizaciji iniciranoj kidanjem veza H–H, jasno se zapaža samo za nPGMA 7 mas.%, a u drugom stupnju koji je predstavljen u okviru širokog pika u DTG termogramu nPGMA dolazi do kidanja dvostrukih veza na kraju lanca (maksimum na $265\text{ }^{\circ}\text{C}$), i taj gubitak postaje naročito značajan iznad $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nasumično kidanje polimernog lanca, maksimum na $348\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ukupan gubitak mase ovog širokog pika iznosi oko 84 mas.%. Iznad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, dolazi do potpune dekompozicije preostalog uzorka i gubitak mase u tom stupnju (maksimum na $412\text{ }^{\circ}\text{C}$) iznosi oko 9 %.

Temperaturni prelazi koji se sreću kod polimera, a mogu se detektovati DSC metodom su staklasti prelaz, kristalizacija i topljenje. Kod amorfni polimera zapaža se samo staklasti prelaz, dok se kod kristaliničnih polimera zapažaju staklasti prelaz, kristalizacija i topljenje (definisano temperaturom topljenja). Na niskim temperaturama amorfni polimeri su tvrdi, kruti, krti i staklasti, dok na povišenim temperaturama prelaze u gumasto stanje. Prelaz iz staklastog u gumasto stanje definisan je temperaturom prelaza u staklasto stanje T_g , koja predstavlja temperaturu na kojoj dolazi do promene nagiba krive zavisnosti specifične zapremine od temperature. Na slici 4.2.9. dat je šematski prikaz temperaturnih prelaza karakterističnih za polimere i naznačene temperature odgovarajućih prelaza: temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g), temperatura kristalizacije (T_c) i temperatura topljenja (T_m). DSC krive za nPGMA, nPEGDMA, nPGME-60/40 i nPGME-60/40-deta prikazane su na slici 4.2.10.



Slika 4.2.9. Shematski prikaz temperaturnih prelaza karakterističnih za polimere [249].



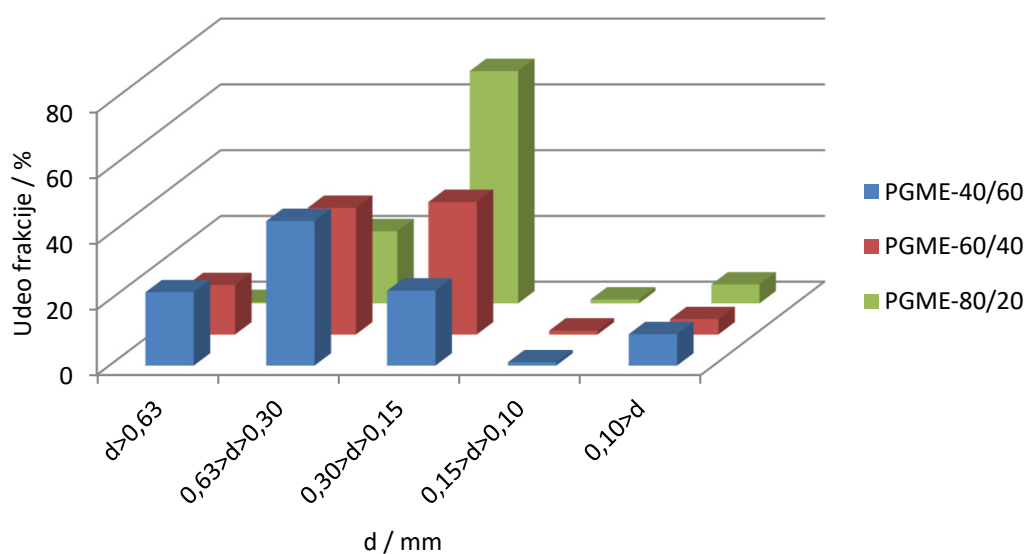
Slika 4.2.10. DSC krive za nPGMA, nPEGDMA, nPGME-60/40 i nPGME-60/40-deta.

Termička degradacija ispitivanih polimera je dominantno endoterman proces. U ispitivanom temperaturnom opsegu sa DSC krive za nPGMA i nPEGDMA se uočava staklasti prelaz sa temperaturom ostakljivanja, oko 57 °C i 60 °C, redom. Za umreženi neporozni kopolimer nPGME-60/40 zapaža se slabo naznačen temperaturni prelaz sa T_g oko 70 °C. Na DSC krivoj za nPGME-60/40-deta ne zapaža se jasno izražen staklasti prelaz. Slabo izražen staklasti prelaz ili njegovo odsustvo, kao i široki interval temperaturnog prelaza bez jasnog pika za T_g , karakteristični su za umrežene kopolimere sa velikim stepenima umreženja.

4.3. Karakterizacija i amino-funkcionalizacija makroporoznih uzoraka PGME

4.3.1. Granulometrijski sastav

Sintetizovanim makroporoznim kopolimerima PGME-80/20, PGME-60/40, PGME-40/60 je određen granulometrijski sastav sito analizom prosejavanjem kroz sita sa otvorima prečnika, d : 0,63, 0,30, 0,15 i 0,10 mm. Rezultati su prikazani na slici 4.3.1. Poređenjem dobijenih rezultata može se zaključiti da se sa promenom parametara sinteze menjaju veličine čestica sintetizovanih kopolimera.



Slika 4.3.1. Grafički prikaz raspodele veličina čestica za sintetizovane makroporozne uzorke PGME-80/20, PGME-60/40 i PGME-40/60.

Procentualno najveći udeo frakcije $0,30 > d > 0,15$ mm koja je odabrana za amino-funkcionalizaciju ima uzorak PGME-80/20 (71 %). Sa porastom udela EGDMA veličina dobijenih čestica kopolimera se pomera prema većim vrednostima; tako PGME-40/60 ima najveći udeo frakcije $0,63 > d > 0,30$ mm (44 %).

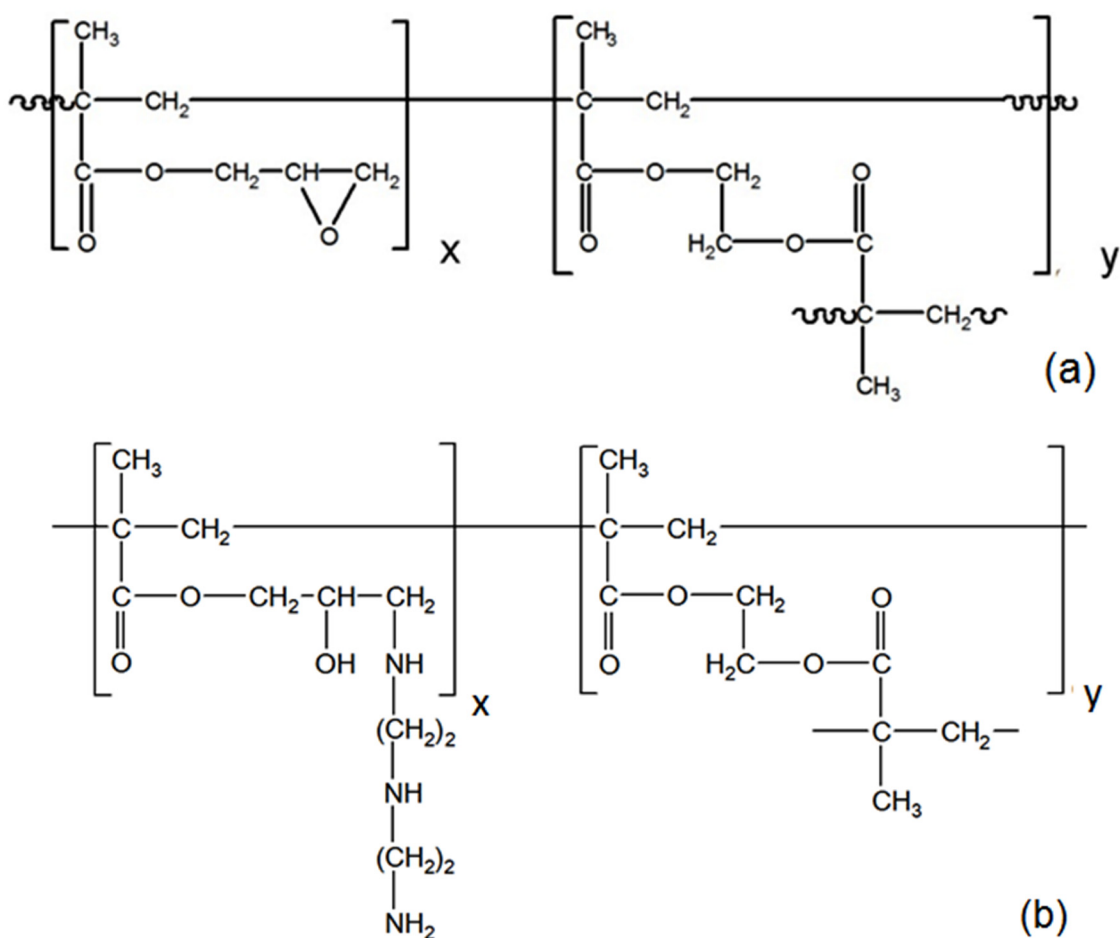
4.3.2. Elementni (hemijski) sastav

Hemijska struktura uzoraka PGME-80/20, PGME-60/40, PGME-40/60, kao i uzoraka PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta dobijenih reakcijom otvaranja epoksidnog prstena dietilentriaminom, prikazana je na slici 4.3.2., a elementni sastav u tabeli 4.3.1.

Na osnovu masenog udela i molekulske mase glicidimetakrilata izračunata je primenom jednačine 4.1. teorijska vrednost ukupne količine epoksidnih grupa u uzorcima, C_{EG} (mmol g^{-1}) [80] i prikazana takođe u tabeli 4.3.1:

$$C_{EG} = \frac{\omega\%(GMA)}{100 \cdot M_r(GMA)} \quad (4.1.)$$

gde su: $\omega\%(GMA)$ - koncentracija GMA u reakcionoj smeši za kopolimerizaciju i $M_r(GMA)$ - molekulska masa GMA, 142 $g \text{ mol}^{-1}$.



Slika 4.3.2. Struktura sintetizovanih umreženih i amino-funkcionalizovanih PGME kopolimera: (a) ($x = 0,40$; $y = 0,60$ za uzorak PGME-40/60, $x = 0,60$; $y = 0,40$ za uzorak PGME-60/40 i $x = 0,80$; $y = 0,20$ za uzorak PGME-80/20) i (b) ($x = 0,60$; $y = 0,40$ za PGME-60/40-deta i $x = 0,80$; $y = 0,20$ za PGME-80/20-deta).

Tabela 4.3.1. Elementni sastav makroporoznih i amino-funkcionalizovanih uzoraka.

| Oznaka uzorka | Eksperimentalne vrednosti | | | Izračunate vrednosti | | | |
|-----------------|---------------------------|-----|-----|----------------------|-----|------|---------------------------------|
| | %C | %H | %N | %C | %H | %N | C_{EG} , mmol g ⁻¹ |
| PGME-80/20 | 58,7 | 7,4 | – | 59,5 | 7,1 | – | 5,6 |
| PGME-60/40 | 59,0 | 6,5 | – | 59,8 | 7,1 | – | 4,2 |
| PGME-40/60 | 59,0 | 7,2 | – | 60,1 | 7,1 | – | 2,8 |
| PGME-80/20-deta | 52,4 | 8,1 | 9,1 | 55,0 | 9,0 | 14,3 | – |
| PGME-60/40-deta | 53,8 | 8,2 | 7,0 | 56,3 | 8,2 | 8,4 | – |

Iz elementne analize izračunati su stepen konverzije epoksidnih grupa, koncentracija liganda, kao i koncentracija amino grupa u uzorcima PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta, koji su korišćeni za ispitivanje sorpcije metala iz vodenih rastvora, i ove veličine su prikazane u tabeli 4.3.2. Uzorak PGME-40/60 ima relativno mali sadržaj epoksidnih grupa te nije bio pogodan za dalju funkcionalizaciju.

Vrednosti za teorijski procenat ugljenika, vodonika i azota u amino-funkcionalizovanim uzorcima izračunate su smatrajući da su sve epoksidne grupe izreagovale sa odgovarajućim funkcionalnim grupama reaktanta. Međutim, eksperimentalni podaci o procentima C, H i N se razlikuju od teorijskih, što ukazuje na to da sve epoksidne grupe u makroporoznim uzorcima nisu izreagovale. Razlozi za to su pre svega visok stepen umreženja makroporoznog kopolimera i voluminoznost reaktanta. FTIR-ATR spektri (poglavlje 4.3.3.) takođe ukazuju na nepotpunu konverziju epoksidnih grupa, jer su u spektrima amino-funkcionalizovanih uzoraka prisutne i neke trake karakteristične za epoksidnu grupu.

U tabeli 4.3.2., prikazani su procenat konverzije epoksidnih grupa (EG), koncentracija liganada (C_{lig}), koncentracije amino grupa (C_{AG}) određene na osnovu elementne analize i na osnovu kiselo-bazne titracije, kao i slabo bazni jonoizmenjivački kapacitet anjona (JI) amino-funkcionalizovanih PGME kopolimera [221, 222].

Teorijski sadržaj epoksidnih grupa (C_{EG}) u PGME-60/40 iznosi 4,22 mmol g⁻¹ i 5,63 mmol g⁻¹ u PGME-80/20. Ipak, pokazalo se da je stepen konverzije epoksidnih grupa u reakciji sa dietilentriaminom isti za oba uzorka, odnosno da sadržaj amino grupa u amino-funkcionalizovanim uzorcima izračunat iz podataka elementne analize iznosi 5,01 mmol g⁻¹ za PGME-60/40-deta i 6,51 mmol g⁻¹ za PGME-80/20-deta.

Tabela 4.3.2. Procenat konverzije epoksidnih grupa, koncentracija liganada, koncentracija amino grupa i jonoizmenjivački kapacitet amino-funkcionalizovanih PGME kopolimera.

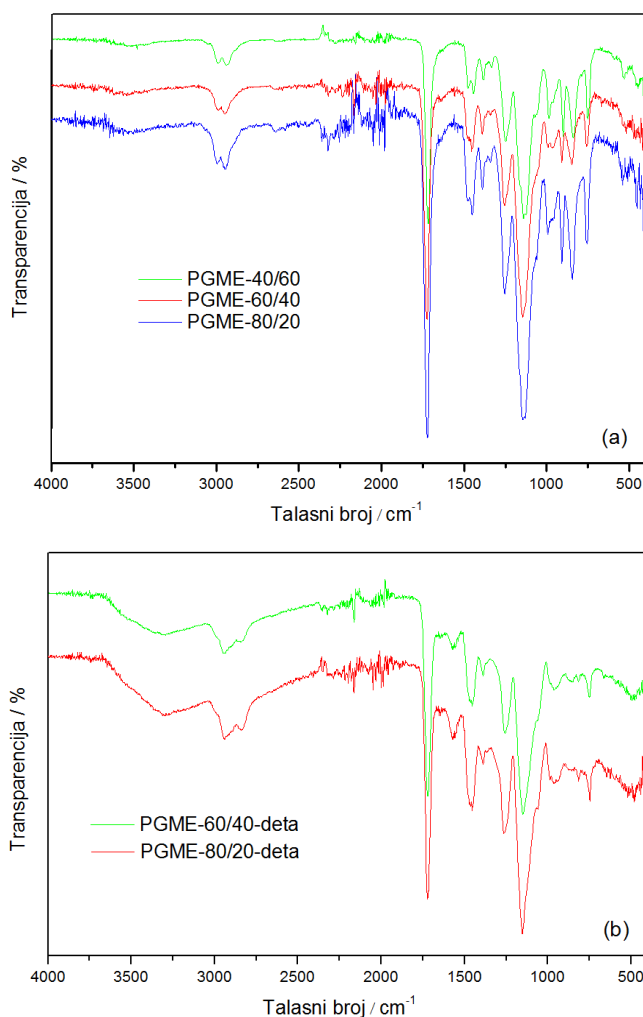
| Uzorak | Konverzija EG, % | C_{lig} , mmol g ⁻¹ | C_{AG} , mmol g ⁻¹ (na osnovu elementne analize) | C_{AG} , mmol g ⁻¹ (na osnovu titracije) | JI kapacitet, meq g ⁻¹ |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| PGME-60/40-deta | 39 | 1,67 | 5,01 | 3,7 | 3,6 |
| PGME-80/20-deta | 39 | 2,17 | 6,51 | 4,9 | 4,6 |

Moguće objašnjenje se može naći u različitoj poroznoj strukturi, kao i u različitoj raspodeli epoksidnih grupa u uzorcima PGME-60/40 i PGME-80/20. Dobijeni procenat konverzije EG je posledica činjenice da izvestan broj epoksidnih grupa ostaje unutar umreženog kopolimera tako da nisu dostupne za naknadne reakcije [250].

Iz tabele 4.3.2. se može videti saglasnost između rezultata dobijenih određivanjem sadržaja amino grupa kiselo-baznom titracijom i rezultata dobijenih za slabo-bazni jonoizmenjivački kapacitet. Međutim, obe ove vrednosti su znatno niže od sadržaja amino grupa izračunatih iz elementne analize. Atom azota koji učestvuje u S_N2 nukleofilnom napadu na najmanje zaštićen atom ugljenika u epoksidnoj grupi, ne učestvuje u vezivanju protona tokom uravnotežavanja uzorka sa 0,10 mol dm⁻³ HCl. Ovaj atom azota sekundarne amino grupe je vezan vodoničnom vezom sa H-atomom hidroksilne grupe koja je vezana za susedni C-atom. Ovo je posledica strukture funkcionalizovanog kopolimera, kao i blizine –OH i pomenutih –NH– grupa, što se vidi na slici 4.3.2.b. U tome leži objašnjenje različitih rezultata dobijenih za koncentraciju amino grupa elementnom analizom i titracijom i određivanjem JI kapaciteta. Kao što se vidi iz tabele 4.3.2., titracijom se za koncentraciju amino grupa i slabo bazni anjonski jonoizmenjivački kapacitet dobijaju vrednosti koje su brojno jednake ~ 2/3 vrednosti dobijenih elementnom analizom. Dobijeni rezultati su nešto veći kod određivanja sadržaja amino grupa titracijom nego za slabo bazni jonoizmenjivački kapacitet, usled nedostatka druge metode (višak kiseline se ne može isprati iz pora kopolimera) [221, 222].

4.3.3. Određivanje prisustva karakterističnih funkcionalnih grupa pomoću FTIR-ATR spektroskopije

Porozni uzorci su okarakterisani u pogledu njihove strukture infracrvenom spektroskopskom analizom. Prisustvo karakterističnih grupa u poroznim uzorcima potvrđeno je FTIR-ATR spektrima koji su prikazani na slici 4.3.3., a u tabeli 4.3.3. navedene su trake karakteristične za funkcionalne grupe identifikovane u spektrima.



Slika 4.3.3. FTIR-ATR spektri uzoraka (a) PGME-40/60, PGME-60/40 i PGME-80/20 i (b) PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta.

Spektri uzoraka PGMA-80/20, PGME-60/40 i PGME-40/60 sadrže trake deformacionih oscilacija koje su karakteristične za epoksidni prsten, $\delta(\text{C-O-C})$: 905,

844 i 758 cm^{-1} za PGMA-80/20; 907, 844, 750 cm^{-1} za PGME-60/40; 960, 910, 847, 750 cm^{-1} za PGME-40/60. Zapažaju se istežuće vibracije estarske grupe $\nu(\text{C-O})$ na 1253 i 1147 cm^{-1} za PGMA-80/20 i PGME-60/40 i 1250 i 1144 cm^{-1} za PGME-40/60. Uočavaju su odgovarajuće savijajuće vibracije $\delta(\text{C-H})$ koje potiču od metilenske grupe i trake valentnih vibracija $\nu(\text{C-H})$ u oblasti 2994-2943 cm^{-1} za uzorke PGMA-80/20 i PGME-60/40, odnosno u oblasti 2954-2991 cm^{-1} za PGMA-40/60.

Prisutne su i jake trake koje potiču od istežućih vibracija estarske karbonilne grupe $\nu(\text{C=O})$ na 1725 cm^{-1} za PGMA-80/20, na 1721 cm^{-1} za PGME-60/40, odnosno na 1722 cm^{-1} za PGME-40/60.

U spektrima amino-funkcionalizovanih kopolimera PGME-60/40-deta i PGMA-80/20-deta zapaža se nestajanje trake na $\sim 905 \text{ cm}^{-1}$, koja potiče od savijajućih vibracija epoksidnog prstena, dok je traka na 844 cm^{-1} za uzorke PGMA-80/20 i PGME-60/40 pomerena na 815 cm^{-1} . Takođe, vidno je i prisustvo traka koje potiču od amino grupa, posebno široke trake u oblasti 3600-3060 cm^{-1} sa centralnim pikom na oko 3000 cm^{-1} za PGMA-80/20-deta, odnosno široke trake sa centralnim pikom na oko 3320 cm^{-1} u oblasti 3650-3040 cm^{-1} za PGME-60/40-deta, u kojoj se preklapaju valentne vibracije primarnih i sekundarnih amina $\nu(-\text{NH}-, -\text{NH}_2)$ i valentne vibracije hidroksilne grupe $\nu(-\text{OH})$, koji su vodonično vezani.

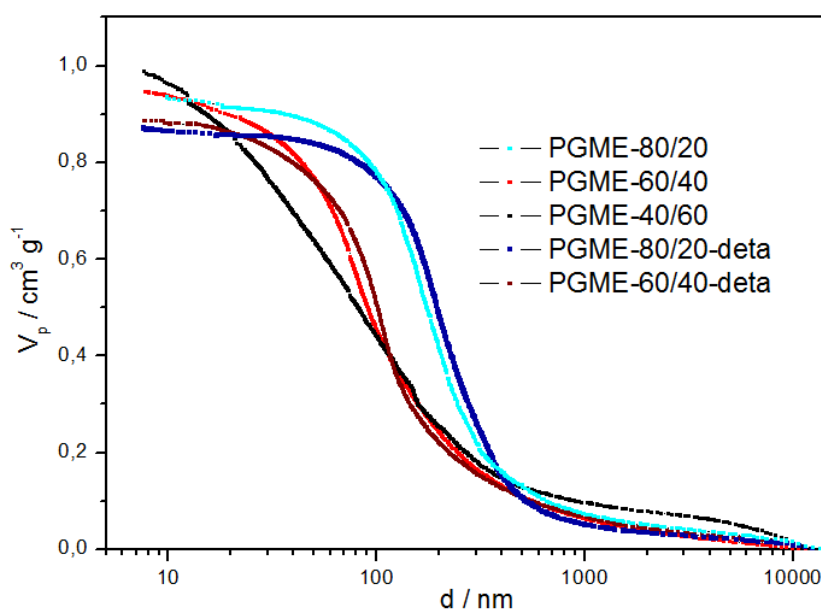
Tabela 4.3.3. Karakteristične trake u FTIR-ATR spektrima za porozne uzorke.

| Vibracije (cm ⁻¹) | PGME-80/20 | PGME-60/40 | PGME-40/60 | PGME-80/20-deta | PGME-60/40-deta |
|-------------------------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------|
| v(N-H) i v(O-H) | – | – | – | 3600-3060 | 3650-3040 |
| v(C-H) | 2994 | 2991 | 2991 | 2953 | 2943 |
| | 2943 | 2953 | 2954 | 2820 | 2839 |
| v(C=O) | 1725 | 1721 | 1722 | 1722 | 1718 |
| δ(C-H) | 1483 | 1481 | 1483 | 1466 | 1458 |
| | 1453 | 1444 | 1464 | 1387 | 1358 |
| v(C-N) | – | – | – | 1262 | 1260 |
| v(C-O) | 1253 | 1253 | 1250 | 1250 | 1248 |
| | 1147 | 1147 | 1144 | 1149 | 1149 |
| δ(C-O-C) | 905 | 907 | 960 | 964 | 970 |
| | 844 | 844 | 910 | 815 | 854 |
| | 758 | 750 | 847 | 752 | 815 |
| | | | 750 | | |

4.3.4. Određivanje teksturalnih svojstava makroporoznih kopolimera

Izdvajanje jezgara kopolimera kao nove faze iz reakcione smeše je osnovni preduslov za nastajanje makroporozne strukture sintetizovanih kopolimera. Kopolimer tokom reakcije kopolimerizacije postaje nerastvoran što je posledica velike molekulske mase i/ili umrežavanja. Promena odnosa monovinilnog i divinilnog monomera u reakcionoj smeši za sintetizovanje makroporoznih kopolimera suspenzionom kopolimerizacijom utiče na stvaranje kopolimera različitog sastava i dovodi do promene porozne strukture [39, 40, 60, 251].

Integralne krive raspodele specifične zapremine pora po veličini prečnika pora, dobijene metodom živine porozimetrije, za sintetizovane makroporozne kopolimere sa različitim sadržajem EGDMA i amino-funkcionalizovane uzorke su prikazane na slici 4.3.4.



Slika 4.3.4. Integralne krive raspodele specifične zapremine pora po veličini prečnika pora za makroporozne i amino-funkcionalizovane uzorke kopolimera.

Vrednosti parametara poroznosti dobijene živinom porozimetrijom (specifična površina, S_{Hg} , specifična zapremina pora, V_p , prečnik koji odgovara polovini specifične zapremine pora, $d_{V/2}$, i srednji prečnik pora, d_p), kao i vrednosti specifične površine, S_{BET} , dobijene adsorpciono-desorpcionom N_2 metodom za porozne kopolimere su prikazane u tabeli 4.3.4.

Tabela 4.3.4. Parametri porozne strukture kopolimera sintetizovanih u prisustvu različitih udela EGDMA i amino-funkcionalizovanih uzoraka.

| Oznaka uzorka | S_{Hg} , $m^2 g^{-1}$ | S_{BET} , $m^2 g^{-1}$ | V_p , $cm^3 g^{-1}$ | P (%) | $d_{V/2}$, nm | d_p , nm |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------|-------------------|---------------|
| PGME-80/20 | 40 | 22 | 0,96 | 56 | 182 | 148 |
| PGME-60/40 | 59 | 52 | 0,96 | 56 | 94 | 74 |
| PGME-40/60 | 88 | 108 | 0,99 | 55 | 84 | 26 |
| PGME-80/20-deta | 29 | 20 | 0,89 | 55 | 212 | 184 |
| PGME-60/40-deta | 55 | 49 | 0,91 | 54 | 107 | 96 |

Integralne krive raspodele specifične zapremine pora po prečnicima pora ispitivanih uzoraka kopolimera imaju inverzni S oblik sa definisanom prevojnomo tačkom. Za integralne krive uzoraka PGME-60/40 i PGME-80/20 zapaža se blagi porast u mezoporoznoj oblasti (< 50 nm), dok krive za amino-funkcionalizovane uzorke PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta u toj oblasti imaju plato. Integralna kriva dobijena za PGME-40/60 nema plato u oblasti mezo pora (< 50 nm) već se zapaža njen porast u mezoporoznoj oblasti ka manjim mezoporama i mikroporama.

Variranjem udela umreživača dobijena su tri uzorka sa različitom poroznom strukturom. Pri povećanju udela EGDMA sa 20 na 60 mas.% dolazi do više nego dvostrukog uvećanja specifične površine S_{Hg} od $40 m^2 g^{-1}$ za PGME-80/20 do S_{Hg} od $88 m^2 g^{-1}$ za PGME-40/60 i velikog smanjenja vrednosti srednjeg prečnika pora d_p od 148 nm na 26 nm, redom. Sa povećanjem udela umreživača ne dolazi do značajne promene zapremine pora. Uočljivo je i da uvođenje funkcionalnih grupa u makroporozni kopolimer dovodi do promene parametara poroznosti. Specifična površina S_{Hg} uzoraka PGME-80/20-deta i PGME-60/40-deta manja je u odnosu na uzorke pre funkcionalizacije (28 i 7 %, redom).

U tabeli 4.3.5. prikazani su rezultati raspodele specifične zapremine pora po prečnicima (V_p) po određenim intervalima prečnika pora za ispitivane uzorke.

Tabela 4.3.5. Raspodela specifične zapremine pora u određenim intervalima prečnika pora za makroporozne uzorke u procentima (%).

| Uzorak | Interval prečnika pora, nm | | | | | |
|-----------------|----------------------------|--------|---------|---------|----------|--------|
| | 0-50 | 50-100 | 100-150 | 150-300 | 300-1000 | > 1000 |
| PGME-80/20 | 1,7 | 11,3 | 19,9 | 42,2 | 16,9 | 8,1 |
| PGME-60/40 | 20,4 | 26,6 | 23,0 | 13,6 | 9,5 | 6,8 |
| PGME-40/60 | 35,3 | 20,1 | 11,2 | 15,0 | 8,8 | 9,6 |
| PGME-80/20-deta | 1,2 | 8,2 | 12,9 | 46,0 | 26,3 | 5,4 |
| PGME-60/40-deta | 10,6 | 27,0 | 28,2 | 16,5 | 10,0 | 7,1 |

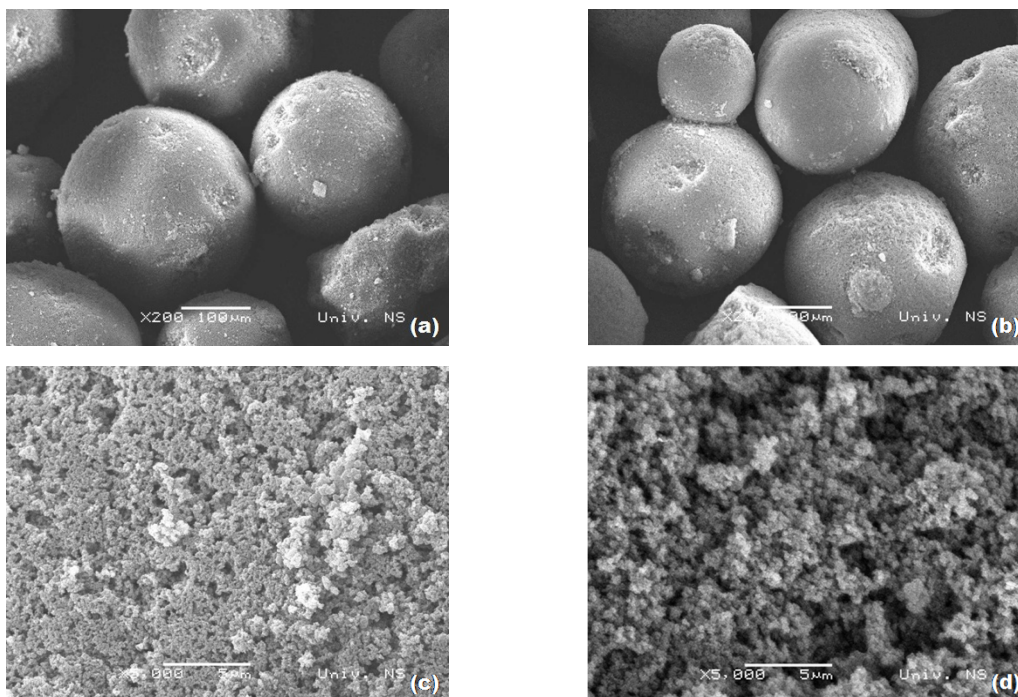
U seriji sa 20, 40 i 60 mas.% EGDMA, zapaža se porast specifične zapremine pora u intervalima prečnika mezo pora od 7,5 do 100 nm (sa 13 % za PGME-80/20 na 55 % za PGME-40/60). Pomeranje raspodele specifične zapremine pora ka manjim porama u slučaju uzorka PGME-40/60 ima za posledicu najveću vrednost specifične površine, S_{Hg} , u odnosu na sve ispitivane uzorke ($88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Kod amino-funkcionalizovanih PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta se zapaža razlika u raspodeli specifične zapremine pora u odnosu na početne uzorke, što je naročito izraženo kod uzorka PGME-60/40-deta, kod koga je došlo do pomeranja veličine pora iz oblasti mezopora ka makroporama.

4.3.5. Određivanje morfologije površine čestica makroporoznih uzoraka pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije

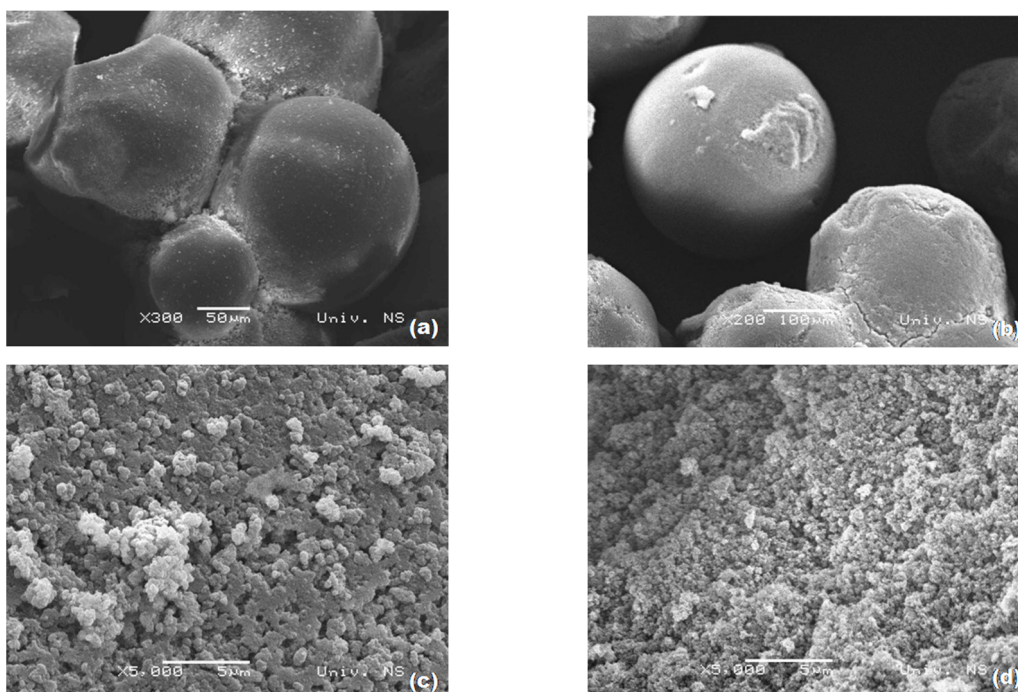
Svaka čestica makroporoznog kopolimera se sastoji iz međusobno povezanih mikrosfera (globula). Čestice su pravilnog sfernog oblika, neprozirne su i imaju permanentnu poroznost.

Uticaj udela umreživača u reakcionoj smeši i naknadne amino-funkcionalizacije na morfologiju sintetizovanih uzoraka PGME prikazan je na slikama 4.3.5.–4.3.7.

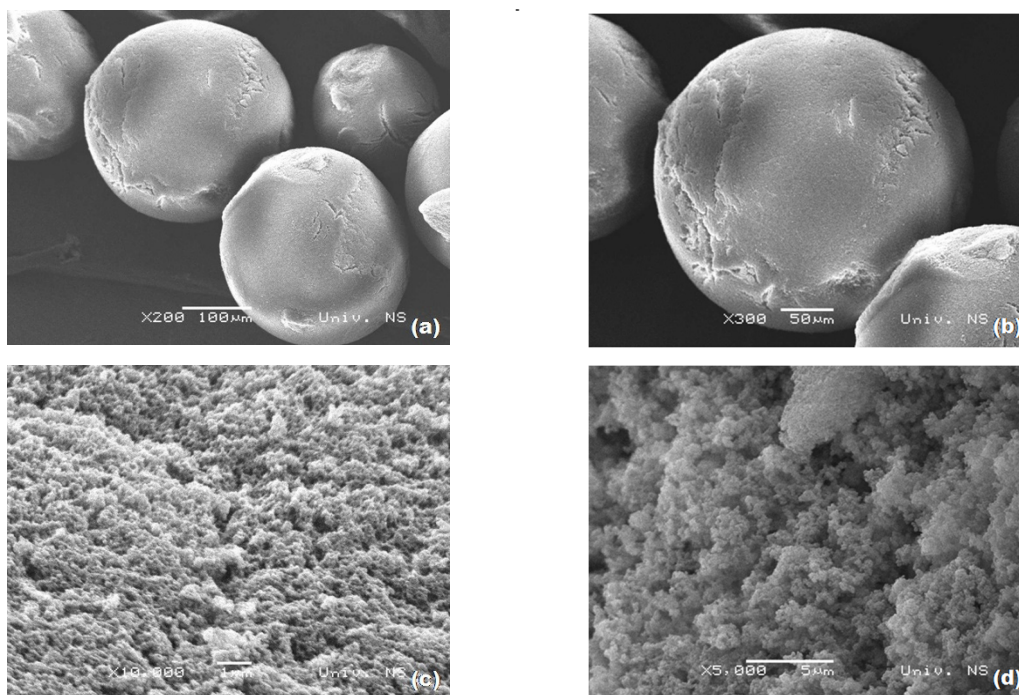
Kao što se vidi na SEM mikrofografijama, globularna struktura sintetizovanih PGME uzoraka u potpunosti odgovara modelu makroporozne strukture koji je predložio Gijo [33].



Slika 4.3.5. SEM mikrografije čestica: (a) PGME-80/20 i (b) PGME-80/20-deta pri uvećanju od 200x, i površine poprečnog preseka čestica: (c) PGME-80/20 i (d) PGME-80/20-deta pri uvećanju od 5000x.



Slika 4.3.6. SEM mikrografije čestica: (a) PGME-60/40 pri uvećanju od 300x i (b) PGME-60/40-deta pri uvećanju od 200x, i poprečnog preseka čestica (c) PGME-60/40 i (d) PGME-60/40-deta pri uvećanju od 5000x.



Slika 4.3.7. SEM mikrografije čestica: (a) PGME-40/60 pri uvećanju od 200x i (b) pri uvećanju od 300x, (c) površina čestica pri uvećanju od 10000x i (d) površina poprečnog preseka čestica pri uvećanju od 5000x.

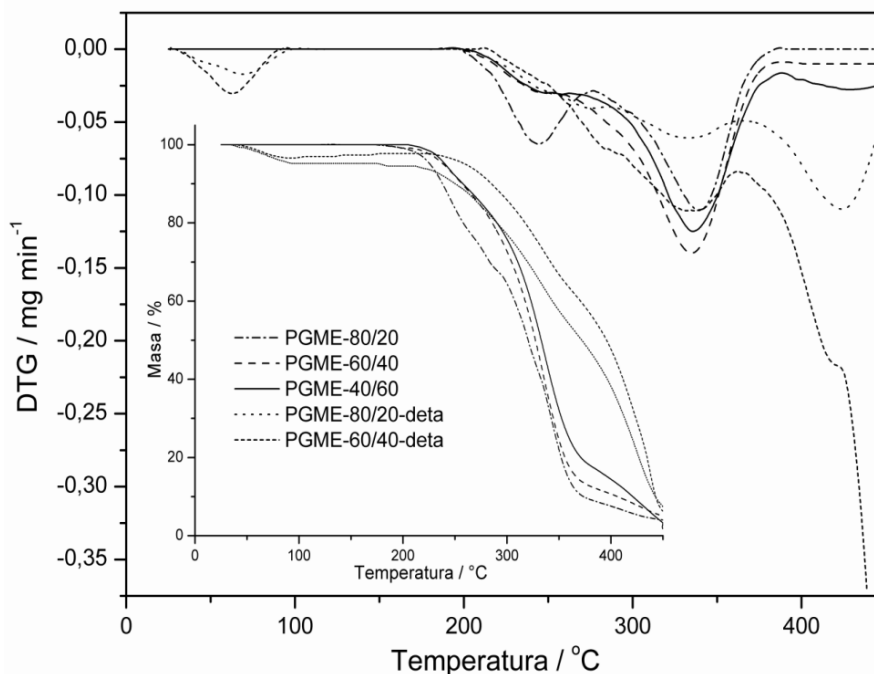
Početni uzorci PGME, kao i amino-funkcionalizovani uzorci PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta imaju hrapavu površinu što je posledica stvaranja pora tokom procesa kopolimerizacije. Na uzorcima PGME sintetizovanim sa različitim udelom EGDMA zapažaju se aglomerati globula i pore između njih, kao i razlika u njihovoj veličini.

Na slikama 4.3.5.d i 4.3.6.d poprečnih preseka dva uzorka amino-funkcionalizovanih makroporoznih kopolimera zapaža se razlika u poroznoj strukturi. Naime, kod uzorka PGME-80/20-deta zapažaju se veće pore nego kod uzorka PGME-60/40-deta, što je potvrđeno živinom porozimetrijom.

4.3.6. Termička svojstva makroporoznih kopolimera

Termogravimetrijskom analizom (TG) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) spregnutom sa masenom spektrometrijom (MS) ispitano je termičko ponašanje makroporoznih uzoraka PGME sa različitim udelom EGDMA kao i

naznačenih amino-funkcionalizovanih uzoraka. TG i DTG termogrami ispitivanih uzoraka prikazani su na slici 4.3.8.



Slika 4.3.8. DTG i TG termogrami za uzorke PGME sa različitim udjelom EGDMA i naznačene amino-funkcionalizovane uzorke (brzina zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, protok helijuma $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, temperaturni interval $25\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($298\text{--}723\text{ K}$)).

Sa TG krivih očitana je temperatura početka degradacije (T_i), kao i karakteristične temperature dobijene za gubitke mase od 5, 10 i 50 % ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$) i udeo čađi (m_{cc}) na $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperature koje odgovaraju maksimalnoj brzini degradacije (T_{maks}) očitane su sa DTG krivih. Ovi rezultati prikazani su u tabelama 4.3.6. i 4.3.7. U tabeli 4.3.8. prikazane su reprezentativne karakteristične mase i produkti degradacije ispitivanih kopolimera što je omogućeno istovremenom detekcijom produkata putem spregnute MS.

Uzorci imaju tipičan profil DTG krivih za polimetakrilate sintetizovane kopolimerizacijom preko slobodnih radikala.

Povećanje vrednosti T_i , $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{50\%}$ sa povećanjem udela EGDMA u kopolimeru ukazuje na povećanje termičke stabilnosti, što je u skladu sa literaturnim podacima. Naime, termička stabilnost kopolimera povećava se sa povećanjem udela DVB [252, 253], BADMA [252], 3,5-dimetoksifenilmetakrilata [254], itd. Slično je zapaženo za kopolimere GMA sa AN [243].

Tabela 4.3.6. Karakteristične temperature termičke degradacije i udeo čađi za uzorke PGME sa različitim udelom EGDMA i amino-funkcionalizovane uzorke.

| Uzorak | T_i , °C | $T_{5\%}$, °C | $T_{10\%}$, °C | $T_{50\%}$, °C | m_{cc} , % | T_{maks} , °C | | |
|-----------------|------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----|-----|
| PGME-80/20 | 174 | 226 | 238 | 321 | 4 | 245 | 340 | – |
| PGME-60/40 | 181 | 238 | 256 | 328 | 5 | 242 | 334 | – |
| PGME-40/60 | 205 | 242 | 259 | 333 | 2 | 247 | 337 | 429 |
| PGME-80/20-deta | 209 | 216 | 250 | 372 | 8 | 274 | 332 | 422 |
| PGME-60/40-deta | 219 | 260 | 284 | 395 | 6 | 278 | 334 | – |

Tabela 4.3.7. Termogravimetrijske karakteristike ispitivanih makroporoznih i amino-funkcionalizovanih uzoraka.

| Uzorak | Prvi stupanj | | Drugi stupanj | | Treći stupanj | |
|-----------------|--------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| | razgradnje | | razgradnje | | razgradnje | |
| | T , °C | m , % | T , °C | m , % | T , °C | m , % |
| PGME-80/20 | 174–275 | 15 | 275–388 | 80 | – | – |
| PGME-60/40 | – | – | 181–385 | 89 | – | – |
| PGME-40/60 | – | – | 205–388 | 83 | 388–450 | 15 |
| PGME-80/20-deta | – | – | 213–365 | 45 | 365–450 | 47 |
| PGME-60-40-deta | – | – | 219–365 | 30 | 365–450 | 64 |

Zapaženo je da se termička stabilnost kopolimera GMA i α -metilstirena (AMS) povećava sa povećanjem udela umreživača u kopolimeru [247]. Stabilizujući efekat AMS se objašnjava time što se njegovim uvođenjem u kopolimer reakcija terminacije disproporcijom potpuno zamenjuje kombinacijom, usled čega je smanjena koncentracija termički nestabilnih nezasićenih struktura na krajevima lanaca, koje inače postoje u PGMA. Sličan stabilizujući efekat zapažen je u kopolimerima MMA i ST [255, 256] i GMA i ST [257].

Zaključeno je pored navedenog da umreživači sa aromatičnom strukturom, kao što su BADMA, DVB i 3,5-dimetoksifenilmetakrilat, značajno povećavaju termičku stabilnost, za razliku od dimetakrilata koji nemaju uticaja na termičku stabilnost poli(metilmetakrilata) [258].

Analiza masenih spektara termičke degradacije kopolimera PGME-40/60, PGME-60/40 i PGME-80/20, pokazuje da su glavni produkti degradacije izobuten ($m/z = 27, 28$), ugljenmonoksid ($m/z = 28$), aldehid ili etilketon ($m/z = 29$), propen ili metilketon ($m/z = 42$), ugljendioksid ($m/z = 44$), izobuten i akrolein ($m/z = 56$). Osim navedenih, među produktima degradacije za PGME-40/60 zapaženi su i metilketon ili dialkilketon ($m/z = 58$) i dimetilketon ($m/z = 70$) (nisu prikazani u tabeli 4.3.8.)

Glavni produkti degradacije uzoraka sa vezanim dietilentriaminom, PGME-60/40-deta su izobuten ($m/z = 27, 28$), ugljenmonoksid ($m/z = 28$), aldehid ili etilketon ($m/z = 29$), OCH_3 (primarni alkohol ili metoksi/metil estar) ($m/z = 31$) (nije prikazan u tabeli 4.3.8.), propen (ili metilketon) ($m/z = 42$), ugljendioksid ($m/z = 44$) i izobuten ili akrolein ($m/z = 56$), kao i produkti nastali degradacijom vezanih amino grupa, kao što su amonijak i amonijačne vrste: NH^+ ($m/z = 15$), NH_2^+ ($m/z = 16$), NH_3^+ ($m/z = 17$), NH_4^+ ($m/z = 18$).

Prisustvo pomenutih produkata sugerise da je glavni mehanizam termičke degradacije ispitivanih homopolimera i kopolimera depolimerizacija do monomera i oligomera, i dekompozicija estra koje se istovremeno odvijaju, što je u skladu sa literaturnim podacima [239, 240]. Kao i u slučaju neporoznih uzoraka, iz DTG krivih (slika 4.3.8.) očigledno je da je termička degradacija sintetizovanih makroporoznih polimera složen proces, što je u skladu sa prethodno navedenim objašnjenjem i posledica je prisustva slabih mesta u lancu polimera.

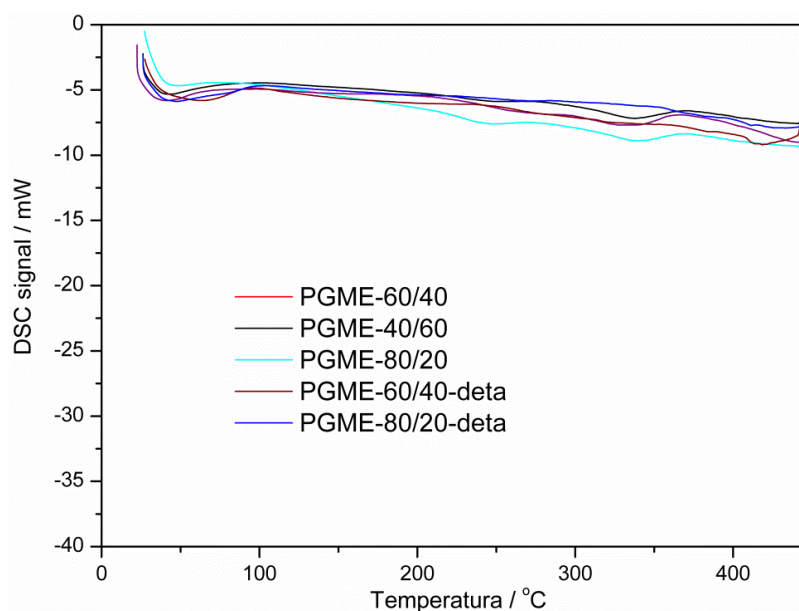
Rezultati prikazani na slici 4.3.8. i u tabelama 4.3.6. i 4.3.7. pokazuju da funkcionalizacija makroporoznih uzoraka dietilentriaminom značajno pomera temperaturu početka degradacije na više, i to za $35\text{ }^\circ\text{C}$ u odnosu na polazni uzorak PGME-80/20, odnosno za $32\text{ }^\circ\text{C}$ u odnosu na polazni uzorak PGME-60/40, što je ipak znatno manje nego u slučaju neporoznog uzorka nPGME-60/40-deta.

Tabela 4.3.8. Karakteristične mase i produkti degradacije ispitivanih polaznih i amino-funkcionalizovanih kopolimera [240, 242, 243, 244].

| PGME-40/60 | | PGME-60/40 | | PGME-80/20 | | PGME-60/40-deta | | PGME-80/20-deta | |
|------------|--|------------|--|------------|--|-----------------|--|-----------------|--|
| <i>m/z</i> | asignacija | <i>m/z</i> | Asignacija | <i>m/z</i> | asignacija | <i>m/z</i> | asignacija | <i>m/z</i> | asignacija |
| — | — | — | — | 15 | CH ₃ | 15 | NH ⁺ | 15 | NH ⁺ |
| 16 | CO, CO ₂ | 16 | CO, CO ₂ | 16 | CO, CO ₂ | 16 | CO, CO ₂ , NH ₂ ⁺ | 16 | CO, CO ₂ , NH ₂ ⁺ |
| 17 | OH ⁻ , H ₂ O | 17 | OH ⁻ , H ₂ O | 17 | OH ⁻ , H ₂ O | 17 | NH ₃ ⁺ , OH ⁻ , H ₂ O | 17 | NH ₃ ⁺ , OH ⁻ , H ₂ O |
| 18 | H ₂ O, alil alkohol, glicidol | 18 | H ₂ O, alil alkohol, glicidol | 18 | H ₂ O, alil alkohol, glicidol | 18 | H ₂ O, alil alkohol, akrolein, glicidol, NH ₄ ⁺ | 18 | H ₂ O, alil alkohol, akrolein, glicidol, NH ₄ ⁺ |
| 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein | 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein | 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein | 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein | 27 | Glicidol, izobuten, alil alkohol, akrolein |
| 28 | Izobuten, CO, CO ₂ | 28 | Izobuten, CO, CO ₂ | 28 | Izobuten, CO, CO ₂ | 28 | Izobuten, CO, CO ₂ | 28 | Izobuten, CO, CO ₂ |
| 29 | Akrolein, glicidol | 29 | Akrolein, glicidol | 29 | Akrolein, glicidol | 29 | Akrolein, glicidol | 29 | Akrolein, glicidol |
| 42 | Propen | 42 | Propen | 42 | Propen | 42 | Propen | 42 | Propen |
| 44 | CO ₂ , glicidol | 44 | CO ₂ , glicidol | 44 | CO ₂ , glicidol | 44 | CO ₂ , glicidol, DETA | 44 | CO ₂ , glicidol, DETA |
| 56 | Izobuten, akrolein | 56 | Izobuten, akrolein | 56 | Izobuten, akrolein | 56 | Izobuten, akrolein | 56 | Izobuten, akrolein |

Slično je zapaženo za PGMA funkcionalizovan iminodisirćetnom kiselinom (IDA), kao i dvostepenom funkcionalizacijom, prvo reakcijom sa IDA a nakon toga sa hidroksilaminom (HA) [259]. Zapaženo je i da se na TG krivama dobijenim za funkcionalizovane uzorke polimera pojavljuju dodatni stupnjevi degradacije koji potiču od uvedenih funkcionalnih grupa. U slučaju reakcije sa IDA na TG krivama pojavljuje se još jedan, a u slučaju reakcije sa IDA i HA još dva stupnja degradacije. Zaključeno je da svaka uneta grupa u polimer ima svoju termičku stabilnost i izaziva nastajanje novog maksimuma/minimuma u DTG krivama.

DSC krive za osnovne uzorke PGME sa različitim udelom EGDMA i amino-funkcionalizovane uzorke prikazane su na slici 4.3.9.



Slika 4.3.9. DSC krive za uzorke PGME sa različitim udelom EGDMA i naznačene amino-funkcionalizovane uzorke.

U ispitivanom temperaturnom opsegu sa DSC krive se zapažaju slabo izraženi staklasti prelazi sa T_g od oko 60 °C za uzorke PGME-40/60, PGME-60/40 i PGME-80/20, i oko 68 °C za amino-funkcionalizovane uzorke PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta. Imajući u vidu da se DSC metoda u analizi polimera prevashodno koristi za detekciju temperaturnih prelaza, nije pogodna za karakterizaciju kopolimera sa velikim stepenom umreženja ispitivanih u ovom radu.

4.4. Uklanjanje metala iz vodenih rastvora pomoću PGME-deta

Šaržnom (statičkom) metodom pri nekompetitivnim uslovima je ispitan uticaj nekoliko faktora na kapacitet i brzinu vezivanja oksianjona hroma, tehnecijuma-99, renijuma i molibdena pomoću umreženog makroporoznog PGME-deta i to:

- vremena trajanja sorpcije
- početne koncentracije metala u rastvoru
- pH rastvora
- temperature
- parametara porozne strukture funkcionalizovanih uzoraka kopolimera

(specifična površina, specifična zapremina, srednji prečnik pora, prečnik pora na polovini zapremine, raspodela pora po veličini njihovih prečnika).

Podaci dobijeni izučavanjem kinetike sorpcije su analizirani korišćenjem odgovarajućih reakcionih i difuzionih kinetičkih modela. Adsorpcione izoterme su analizirane primenom nekoliko modela.

4.5. Sorpcija hroma iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog i neporoznog PGME-deta

Sorpcija Cr(VI) na amino-funkcionalizovanim uzorcima u vodenom rastvoru šaržnom (statičkom) metodom pri nekompetitivnim uslovima ispitivana je na dva porozna uzorka poli(glicidilmetakrilata-co-etilenglikoldimetakrilata) sa različitim parametrima poroznosti koji su sintetizovani sa različitim udelom umreživača, PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta (40 i 20 mas.% EGDMA), kao i na neporoznom uzorku nPGME-60/40-deta.

4.5.1. Određivanje količine vezanog Cr(VI) na PGME-deta

Poznato je da sorpcija Cr(VI) jonskih vrsta zavisi od njihove ukupne koncentracije u rastvoru i pH vrednosti rastvora koja utiče na specijaciju jonskih vrsta i naelektrisanje površine sorbensa [260].

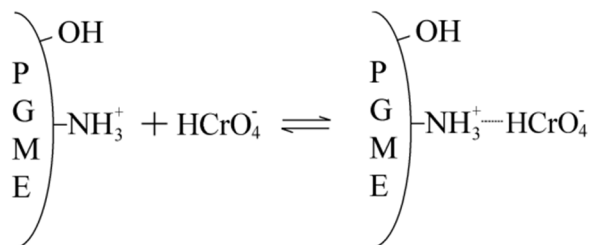
Na pH 1,0 joni hroma su u obliku hromne kiseline (H_2CrO_4), dok u opsegu pH 2,0–6,0 koegzistiraju različiti oblici jona hroma, kao što su dihromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrohromat (HCrO_4^-) i polihromati ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) od kojih preovlađuje HCrO_4^- .

Dihromatni jon ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) je dimer HCrO_4^- koji se stvara kad koncentracija hroma prelazi približno 1 g dm^{-3} [106]. Sa daljim povećanjem pH, u rastvoru preovlađuju CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [104].

Pošto je u okviru prethodnih istraživanja utvrđeno da je pH 1,8 optimalno za maksimalnu sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-deta [47, 48] u ovoj disertaciji su eksperimenti sorpcije vršeni pri toj vrednosti pH.

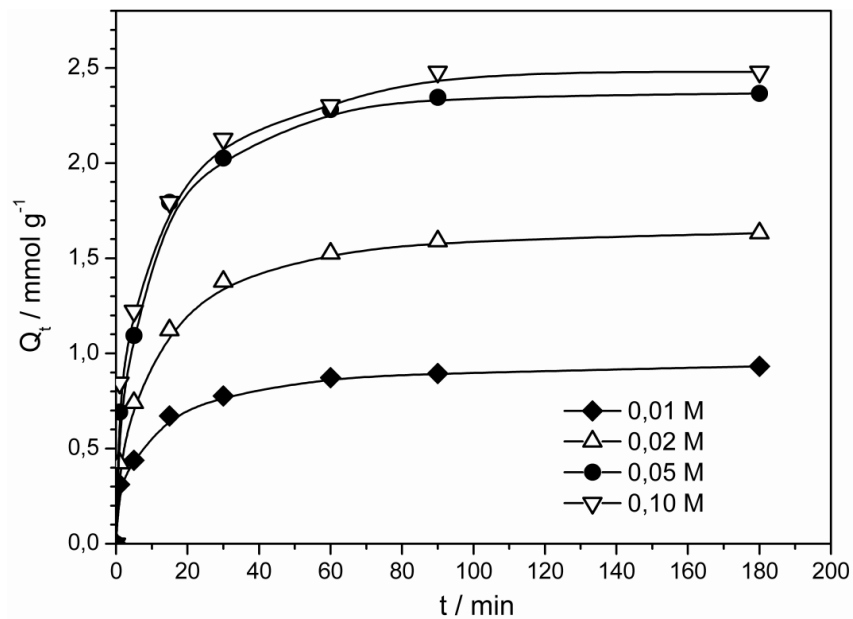
Smatra se da se nespecifična sorpcija pertehnetatnog anjona odvija elektrostatičkim interakcijama sa protonovanim amino grupama makroporoznog umreženog PGME-deta [51]. Po analogiji je pretpostavljeno da se sorpcija hidrohromatnog anjona (najdominantnija jonska vrsta na pH 1,8) takođe odvija istim mehanizmom. Na pH 1,8 amino grupe ($-\text{NH}_2$) u kopolimeru PGME-deta se nalaze u svom protonovanom obliku ($-\text{NH}_3^+$), dok su preovlađujuće jonske vrste hroma(VI) u rastvoru $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- i CrO_4^{2-} [260, 261].

Jako privlačenje između protonovanih amino grupa ($-\text{NH}_3^+$) adsorbensa (PGME-deta) i negativno naelektrisanih jona hroma (HCrO_4^-) dovodi do uklanjanja hroma iz kiselih vodenih rastvora. Pretpostavljeni mehanizam vezivanja anjona hroma pomoću PGME-deta prikazan je na slici 4.5.1:

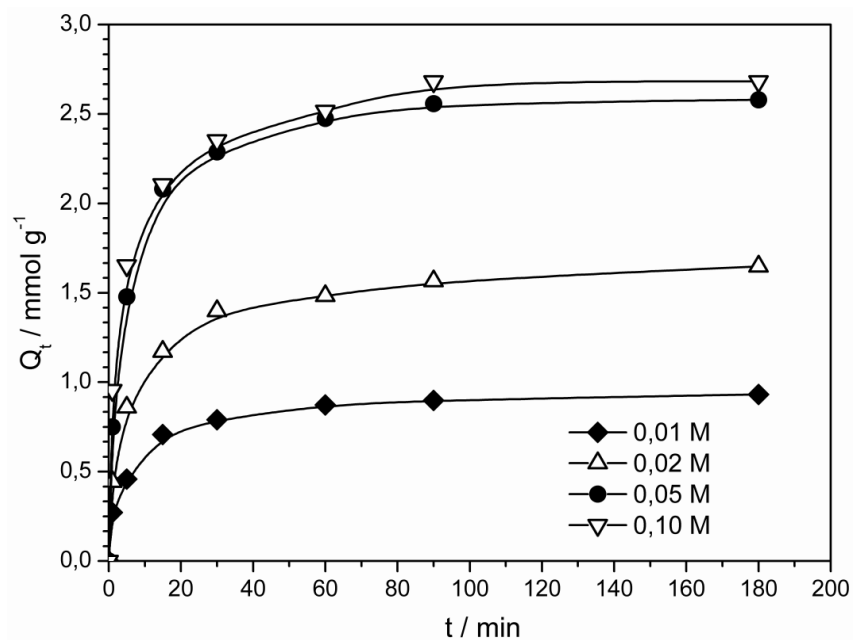


Slika 4.5.1. Pretpostavljeni mehanizam interakcije između PGME-deta i Cr(VI) jona.

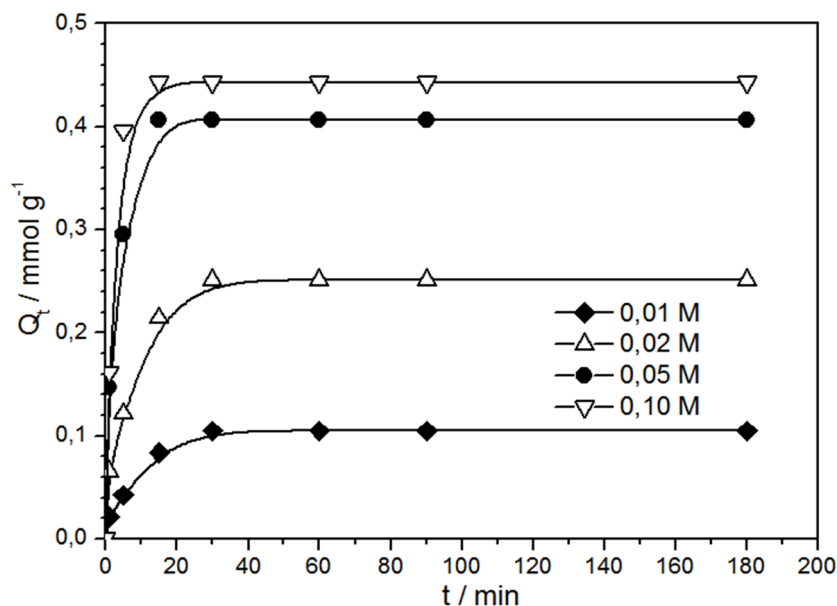
Količine sorbovanog Cr(VI) u zavisnosti od vremena kontakta za tri uzorka PGME-deta određene su za četiri različite početne koncentracije Cr(VI) u rastvoru, u opsegu $C_i = 0,01\text{--}0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, pri pH = 1,8, na sobnoj temperaturi. Rezultati su prikazani na slikama 4.5.2–4.5.4.



Slika 4.5.2. Zavisnost kapaciteta sorpcije PGME-60/40-deta od vremena kontakta za različite početne koncentracije Cr(VI) jona.



Slika 4.5.3. Zavisnost kapaciteta sorpcije PGME-80/20-deta od vremena kontakta za različite početne koncentracije Cr(VI) jona.



Slika 4.5.4. Zavisnost kapaciteta sorpcije nPGME-60/40-deta od vremena kontakta za različite početne koncentracije Cr(VI) jona.

Vremenski profili količine sorbovanog Cr(VI) za tri uzorka PGME-deta imaju izgled glatkih, kontinualnih krivih, koje nakon određenog vremena ulaze u plato, usled zasićenja adsorbensa i uspostavljanja sorpcione ravnoteže. U početnoj fazi procesa (do ~ 20 min) količina vezanog Cr(VI) se vidno povećava, a posle toga (do ~ 30 min) količina sorbovanog hroma neznatno raste i na kraju dostiže maksimalnu vrednost za datu početnu koncentraciju (plato krive, maksimalni kapacitet sorpcije). Nagli porast adsorbovane količine hroma u početku sorpcije je verovatno posledica odvijanja procesa na velikom broju slobodnih aktivnih centara na površini čestica amino-funkcionalizovanih polimera. Blagi porast količine adsorbovanog hroma u daljem toku sorpcije je verovatno posledica unutarčestične difuzije koja kontroliše proces sorpcije. Nakon 20 min od početka, sorpcija se usporava zbog unutarčestične difuzije [260].

Vrednosti maksimalnog kapaciteta sorpcije, Q_{maks} , kao i kapaciteta sorpcije posle 5 min (Q_5) i 30 min (Q_{30}) od početka sorpcije su određene sa dijagrama na slikama 4.5.2.–4.5.4. i prikazane u tabeli 4.5.1. Iz rezultata u tabeli 4.5.1. vidi se da iako uzorak PGME-80/20-deta ima nešto veću koncentraciju amino grupa ($6,51 \text{ mmol g}^{-1}$) nego PGME-60/40-deta ($5,01 \text{ mmol g}^{-1}$), vrednosti njihovih maksimalnih kapaciteta sorpcije su slične što ukazuje na to da na sorpcione karakteristike ovih uzoraka pored koncentracije amino grupa utiču i druga svojstva ovih sorbenasa.

Tabela 4.5.1. Kapaciteti sorpcije nakon 5 min (Q_5) i 30 min (Q_{30}), maksimalni kapaciteti sorpcije (Q_{maks}) za Cr(VI) na PGME-deta.

| Uzorak | C_i , mol dm ⁻³ | Q_5 , mmol g ⁻¹ | Q_5 , % | Q_{30} , mmol g ⁻¹ | Q_{30} , % | Q_{maks} , mmol g ⁻¹ | Q_{maks} , g g ⁻¹ |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|------------------------------------|--------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| PGME-60/40-deta | 0,01 | 0,54 | 47 | 0,87 | 83 | 0,93 | 0,05 |
| | 0,02 | 0,74 | 45 | 1,38 | 84 | 1,63 | 0,08 |
| | 0,05 | 1,09 | 46 | 2,03 | 86 | 2,37 | 0,12 |
| | 0,10 | 1,22 | 49 | 2,13 | 86 | 2,48 | 0,13 |
| PGME-80/20-deta | 0,01 | 0,46 | 49 | 0,83 | 85 | 0,93 | 0,05 |
| | 0,02 | 0,86 | 52 | 1,34 | 85 | 1,65 | 0,08 |
| | 0,05 | 1,47 | 57 | 2,29 | 88 | 2,58 | 0,13 |
| | 0,10 | 1,65 | 62 | 2,35 | 88 | 2,68 | 0,14 |
| nPGME-60/40-deta | 0,01 | 0,042 | 40 | 0,10 | 100 | 0,10 | 0,005 |
| | 0,02 | 0,12 | 48 | 0,25 | 100 | 0,25 | 0,013 |
| | 0,05 | 0,30 | 73 | 0,41 | 100 | 0,41 | 0,021 |
| | 0,10 | 0,40 | 89 | 0,44 | 100 | 0,44 | 0,023 |

Posle 30 min dostiže se više od 80 % za PGME-60/40-deta i skoro 90 % za PGME-80/20-deta u odnosu na maksimalni kapacitet sorpcije.

Za neporozni nPGME-60/40-deta Q_{30} je 100 % za sve početne koncentracije.

Podaci iz literature sugerišu da proces difuzije kroz pore i vrednost specifične površine sorbensa određuju brzinu i kapacitet sorpcije. Porozna struktura smanjuje otpor prenosu mase i olakšava unutarčestičnu difuziju jona metala što za posledicu ima veliku brzinu i kapacitet sorpcije [98]. Izvesne razlike u sorpcionom ponašanju uzoraka PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta su bile očekivane, imajući u vidu da oni imaju potpuno različite parametre porozne strukture. PGME-60/40-deta ima skoro duplo veću specifičnu površinu i duplo manji prečnik pora ($S_{Hg} = 55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $d_p = 96 \text{ nm}$) nego PGME-80/20-deta ($S_{Hg} = 29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $d_p = 184 \text{ nm}$), ali pokazalo se da ovi parametri nemaju odlučujući uticaj na Q_{maks} u slučaju sorpcije jona Cr(VI). Osim uticaja vrste i koncentracije liganda, dostupnost funkcionalnih grupa je takođe važan parametar koji treba uzeti u obzir. Vrednost maksimalnog kapaciteta sorpcije neporoznog nPGME-60/40-deta je veoma mala i iznosi $0,44 \text{ mmol g}^{-1}$. Pošto se epoksidne grupe

nalaze uglavnom u jezgru čestica kopolimera nPGME-60/40 i ne mogu biti funkcionalizovane, neporozni kopolimer nije pogodan za sorpciju jona metala, i nije dalje ispitivan u tom smislu.

Za uklanjanje Cr(VI) jona iz vodenih rastvora u literaturi su opisani različiti materijali, kao što su aktivni ugalj, jeftini sorbensi (lignit, treset, ugljevi), gline, industrijski otpad i sporedni proizvodi (leteći pepeo, mulj, lignin), biosorbensi (alge, gljive, bakterije, biljke, hitin, hitozan), komercijalne jonoizmenjivačke smole, polimeri (prirodni ili sintetički), itd. [262]. Navedene vrednosti za Q_{maks} za date adsorbense dobijene su pri različitim eksperimentalnim uslovima, tako da njihovo direktno uporedno analiziranje nije moguće. Međutim, da bi se procenile efikasnost i mogućnost praktične upotrebe uzoraka PGME-deta za uklanjanje Cr(VI) jona iz vodenih rastvora, poređenja radi u tabeli 4.5.2. dat je pregled nekih sorbenasa i njihove sorpcione karakteristike.

Tabela 4.5.2. Pregled izabranih sorbenasa korišćenih za sorpciju Cr(VI).

| Sorbens | pH | T, K | Opseg $C_i,$ $mg\ dm^{-3}$ | $C_i,$ $mg\ dm^{-3}$ | $Q^a_{maks},$ $mg\ g^{-1}$ | Ref. |
|---|-----|--------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------|
| Vulkanske stene | 2,0 | 298 | 0,5–10,0 | 10,0 | 0,046 | [263] |
| Hematit | 8,0 | 298 | 0,1–16 | / | 2,299 | [123] |
| Getit | | | | | 1,955 | |
| α -glinica | | | | | 2,158 | |
| Kompozit titanium oksid–Ag | 2,0 | 298 | 30–80 | 40 | 25,7 | [264] |
| (3-merkaptopropil) | 3,0 | 298 | 5–100 | 100 | 7,732 | [265] |
| trimetoksisilan funkcionalizovan kiselo aktiviranim sepiolitom | | | | | | |
| Piljevina | 1,0 | 303 | 50–500 | 500 | 41,52 | [214] |
| Novine | 1,0 | 303 | / | 100 | 55,06 | [266] |
| <i>Alternanthera philoxeroides</i> (vodena biljka) | 1,0 | 323 | 160–360 | 320 | 88,11 | [267] |
| <i>Daucus carota L</i> (divlja šargarepa) | 5,0 | 303 | 25–800 | 110 | 88,27 ^b | [268] |
| Pirinčane mekinje | 2,0 | 303 | 5–300 | / | 12,341 | [122] |
| <i>Azadirachta indica</i> | | | | | 15,954 | |
| Kokosova ljuska | | | | | 18,695 | |

| | | | | | | |
|---|---------|-----|----------|------|--------------------|-------|
| Površinski modifikovana odpadna biomasa iz štavionica kože | 2,0 | 323 | 100–350 | 350 | 217,39 | [269] |
| Aerobni granularni mulj modifikovan PEI | 5,2 | 293 | 10 – 500 | / | 348,12 | [270] |
| Pšenična slama funkcionalizovana pomoću DETA | 5,0 | 303 | 150–350 | 350 | 322,58 | [271] |
| Skrob funkcionalizovan pomoću EDA | 4,0 | 298 | 14–48 | / | 15,17 | [125] |
| Hitozan prevučen poli(3-metiltiofenom) | 2,0 | 298 | 50–200 | 200 | 127,62 | [272] |
| Kvaternizovan magnetični umreženi hitozan | 8,0 | 318 | / | 260 | 179 | [120] |
| Umreženi magnetični hitozan funkcionalizovan pomoću EDA | 2,0 | 298 | 20–200 | 200 | 51,813 | [261] |
| Ćumur | 2,0 | 318 | 1–100 | / | 7,51 | [273] |
| Lignin aktiviran pomoću H ₃ PO ₄ | 2,0 | 273 | 5–50 | 100 | 77,85 | [274] |
| Aktivni ugalj modifikovan pomoću Fe | 6,0 | 273 | 3,5–20 | 20 | 11,83 | [275] |
| Poli(4-VP-co-DVB) funkcionalizovan pomoću 2-hloroacetamida | 3,0–5,0 | 318 | 5–1000 | 1000 | 94,34 | [276] |
| Kvaternizovan umrežen poli(4-VP) | – | 303 | 5–1000 | / | 142,85 | [277] |
| Poli(4-VP-co-2-HEMA) | 4,0 | 298 | 20–400 | 200 | 179 ^{b,c} | [278] |
| P(EGMA-co-VI) | 3,0 | 328 | 100–3000 | 3000 | 109 ^b | [105] |
| Aminolizovan terpolimer VAc/AN/DVB, kvaternizovan pomoću 2-hloroacetamida | 1,5 | 293 | 500–2000 | 2000 | 188,6 | [118] |
| PPy prevučen Fe ₃ O ₄ | 2,0 | 328 | 200–600 | 600 | 238,09 | [279] |
| Kompozit PANI/PEG | 5,0 | 298 | 10–100 | 100 | 109,9 | [126] |
| Hlorometilovana PGMA kalemljena MRC smola, funkcionalizovana pomoću EDA | 5,0 | 298 | 21–130 | 130 | 156 | [280] |
| Amino-funkcionalizovan poly(GMA-co-EGDMA) | 1,8 | 298 | / | 2600 | 110 ^b | [48] |

| | | | | | | |
|---|-----|-----|--------|-----|-------|------|
| Magnetični terpolymer MMA/GMA/DVB funkcionalizovan sa EDA | 2,5 | 308 | 10–150 | 150 | 61,35 | [97] |
|---|-----|-----|--------|-----|-------|------|

Legenda: ^a – kapacitet monosloja, izračunat iz Langmirove izoterme, ^b – maksimalni kapacitet, izračunat iz eksperimentalnih podataka, ^c – izračunato iz mmol g⁻¹, HDTMA – heksadeciltrimetilamonijum bromid, PEI – poli(etilenimin), poli(4-VP-co-DVB) – poli(4-vinilpiridin-co-divinilbenzen), 2-HEMA – 2-hidroksietilmetakrilat, P(EGMA-co-VI) – poli(etilenglikolmetakrilat-co-vinilimidazol), VAc/AN/DVB – poli(vinilacetat-co-akrilonitril-co-divinilbenzen) terpolimer, PPy – poli(pirrol), PANI – poli(anilin), PEG – poli(etilenglikol), MRC – hlorometilatovana Merifildova (Merrifield) smola, MMA – metilmetakrilat, EDA – etilendiamin

Za poređenje efikasnosti sorbenasa najčešće se koristi maksimalni kapacitet sorpcije. Vrednosti Q_{maks} sorbenasa navedenih u tabeli 4.5.2., su u širokom rasponu od 0,05 mg g⁻¹ za vulkanske stene [263] do približno 350 mg g⁻¹ za mulj modifikovan sa PEI [270] i pšeničnu slamu funkcionalizovanu dietilentriaminom [271]. Za ispitivane uzorke PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta dobijeni su maksimalni kapaciteti sorpcije od 130 mg g⁻¹ tj. 140 mg g⁻¹, redom, što je uporedivo sa podacima iz literature.

Velika količina sorbovanog Cr(VI) na PGME-deta na početku eksperimenta i dostizanje maksimalnog kapaciteta u roku od 15 min, karakteristični su za baze makroporozne anjonske izmenjivačke smole koje sadrže tercijarne amino grupe [260]. Za umreženi poli(GMA-co-MMA) sa vezanim etilendiaminom je takođe zapažena velika početna brzina sorpcije Cr(VI) pri pH = 2,0 sa $Q_{maks} = 22,9$ mg g⁻¹ [281], kao i za magnetični poli(GMA-co-EGDMA) sintetizovan u prisustvu nano-praha Fe₃O₄, sa imobilisanim poli(etileniminom), za koji je $Q_{maks} = 137,7$ mg g⁻¹ [98]. Baran i saradnici su ispitivali sorpciju Cr(VI) jona na različitim sorbensima [114]. Dobijene su sledeće vrednosti maksimalnih kapaciteta za jako kisele makroporozne jonoizmenjivače na bazi poli(ST-co-DVB): 126,6 mg g⁻¹ za Purolite II i 89,29 mg g⁻¹ za Purolite I. Optimalno vreme za dostizanje sorpcione ravnoteže iznosilo je 30 i 40 min za Purolite I i Purolite II; kao i 30 min za Amberlite XAD-7 [114].

4.5.2. Modelovanje kinetike sorpcije Cr(VI) na PGME-deta

Sorpciju rastvorene supstance iz rastvora pomoću poroznog sorbensa određuju četiri uzastopna stupnja prenosa mase [121, 183]: difuzija sorbata iz unutrašnjosti rastvora ka površini sorbensa (difuzija kroz rastvor), difuzija rastvorene supstance kroz granični sloj tečnosti koji okružuje česticu sorbensa (difuzija kroz film), difuzija

rastvorene supstance kroz poroznu strukturu sorbensa (unutarčestična difuzija) i adsorpcija rastvorene supstance na aktivnim mestima na površini čestica sorbensa.

Da bi se ispitaio mehanizam sorpcije Cr(VI) pomoću uzoraka PGME-deta i odredio najsporiji stupanj procesa sorpcije, eksperimentalni rezultati su analizirani korišćenjem reakcionih (model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovičev model) i difuzionih kinetičkih modela (model unutarčestične difuzije, Bangamov, Bojdov i Mek Kejev model).

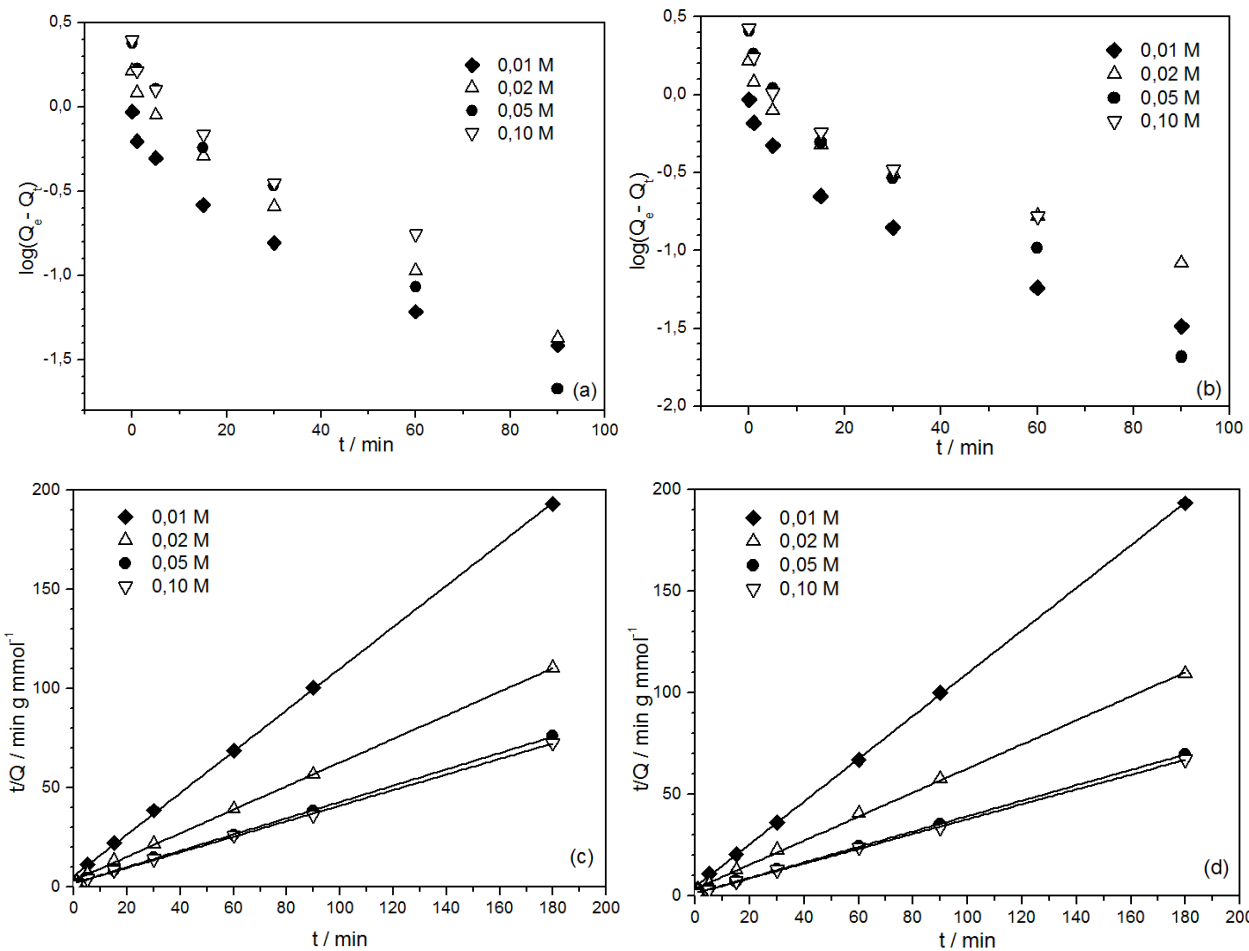
Na slikama 4.5.5.–4.5.10. su prikazani odgovarajući grafici dobijeni primenom prethodno navedenih reakcionih i difuzionih kinetičkih modela za uzorke PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta. Za neporozni uzorak nPGME-60/40-deta podaci nisu analizirani difuzionim modelima, a na slici 4.5.11. su prikazani grafici dobijeni primenom reakcionih kinetičkih modela za ovaj uzorak.

Na osnovu grafičkog prikaza logaritamskog oblika jednačine za reakcije pseudo-prvog reda 2.12. određene su vrednosti $Q_e^{rač}$ i k_1 ; na osnovu linearnog oblika jednačine pseudo-drugog reda 2.14. parametri $Q_e^{rač}$ i k_2 ; na osnovu linearnog oblika Elovičeve jednačine 2.17. određeni su parametri a_e i b_e .

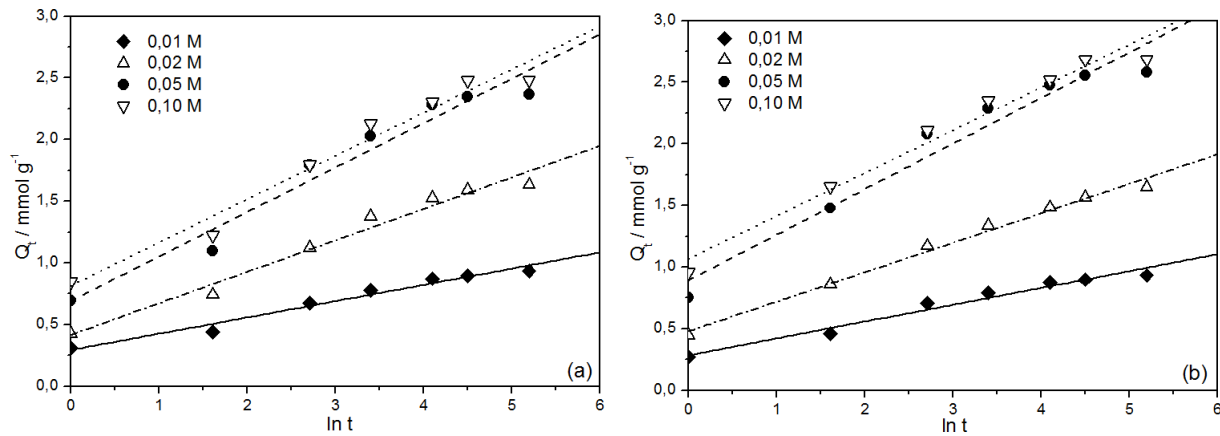
Na osnovu jednačine modela unutarčestične difuzije 2.18. određeni su parametri k_{id} i C_{id} ; na osnovu jednačine Bangamovog modela 2.19. određeni su parametri k_b i α .

Rezultati eksperimenata su takođe obrađeni Bojdovim modelom sa Rajhenbergvom aproksimacijom pomoću jednačina 2.24. i 2.25., a na osnovu jednačine Mek Kejevog modela 2.26., izračunat je Mek Kejev parameter, S .

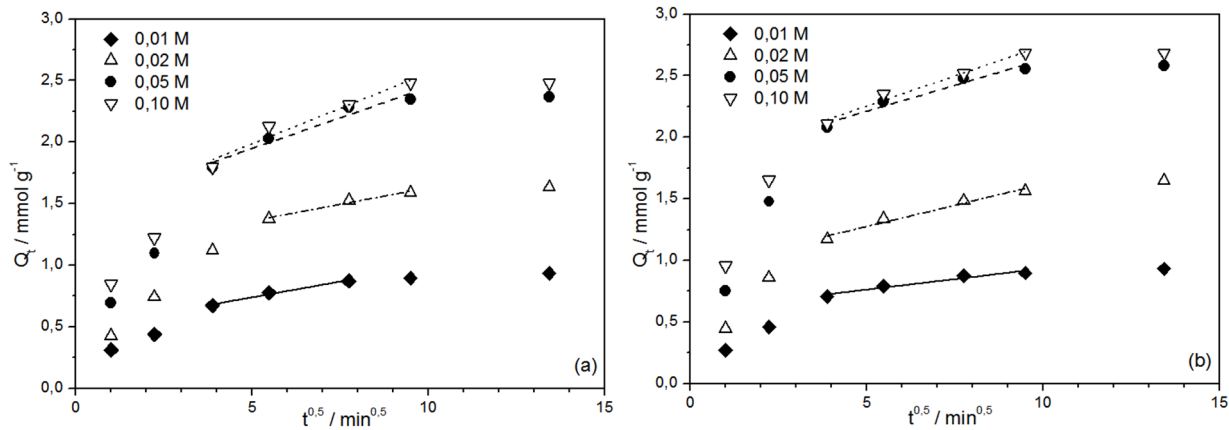
Odgovarajući eksperimentalni maksimalni kapaciteti sorpcije, izračunate vrednosti ravnotežnih kapaciteta sorpcije i ostali kinetički parametri uz vrednosti koeficijenata determinacije, R^2 , za sve uzorke PGME-deta i početne koncentracije rastvora Cr(VI), za primenjene kinetičke modele, predstavljene su u tabelama 4.5.3. i 4.5.4.



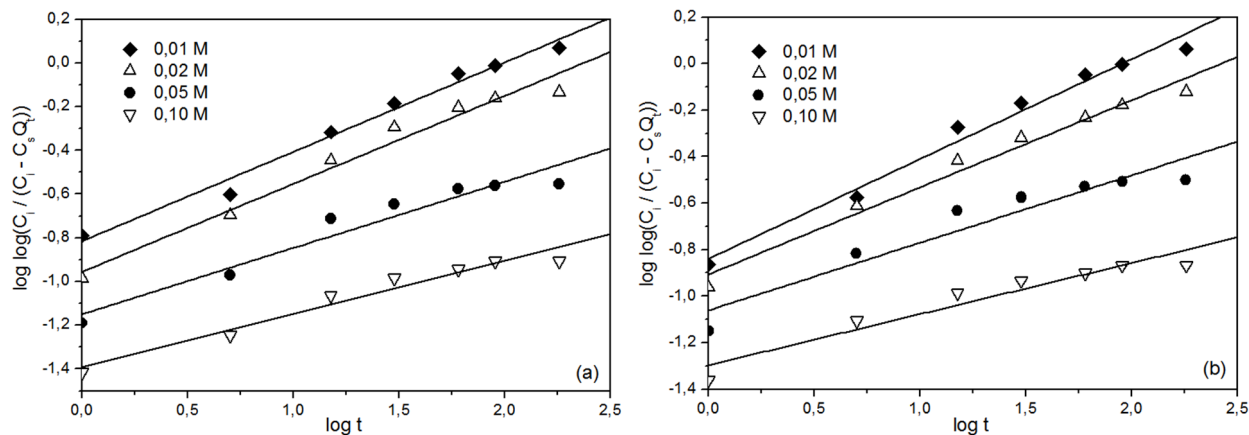
Slika 4.5.5. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela: pseudo-prvog reda za sorpciju Cr(VI) pomoću (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-80/20-deta i pseudo-drugog reda pomoću (c) PGME-60/40-deta i (d) PGME-80/20-deta za navedene početne koncentracije rastvora Cr(VI).



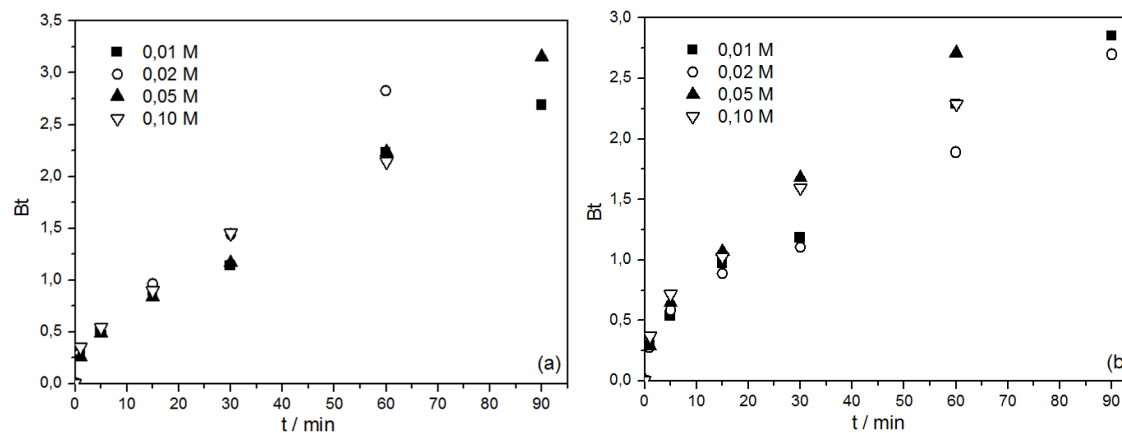
Slika 4.5.6. Grafički prikaz linearizovanog oblika Elovičevog kinetičkog modela za sorpciju Cr(VI) pomoću (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-80/20-deta za navedene početne koncentracije rastvora Cr(VI).



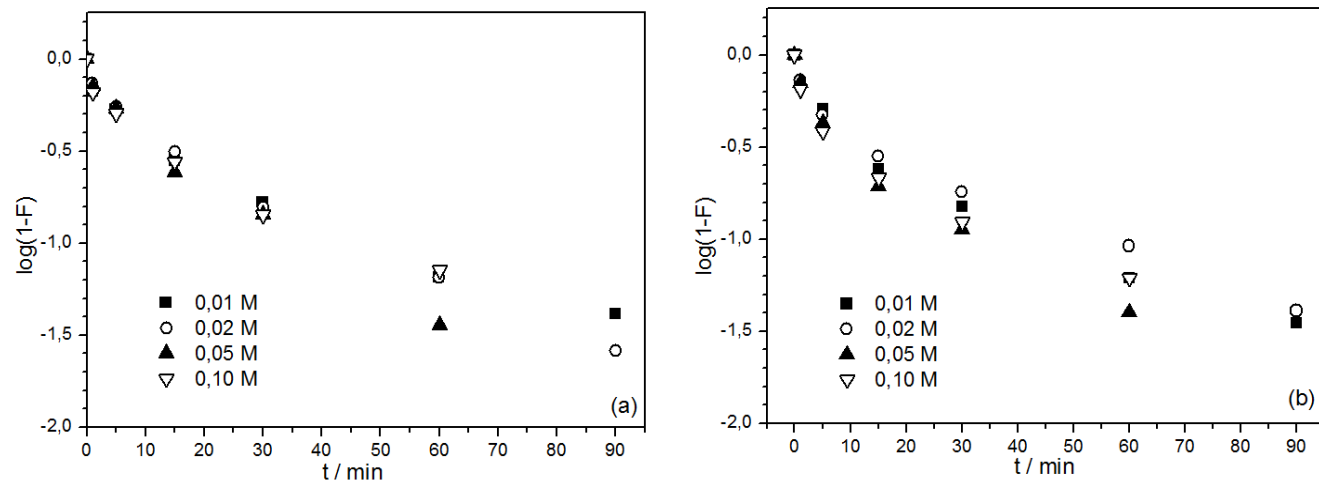
Slika 4.5.7. Grafički prikaz linearizovanog oblika kinetičkog modela unutarčestične difuzije za sorpciju Cr(VI) pomoću (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-80/20-deta za navedene početne koncentracije rastvora Cr(VI).



Slika 4.5.8. Grafički prikaz linearizovanog oblika Bangamovog kinetičkog modela za sorpciju Cr(VI) pomoću (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-80/20-deta za navedene početne koncentracije rastvora Cr(VI).



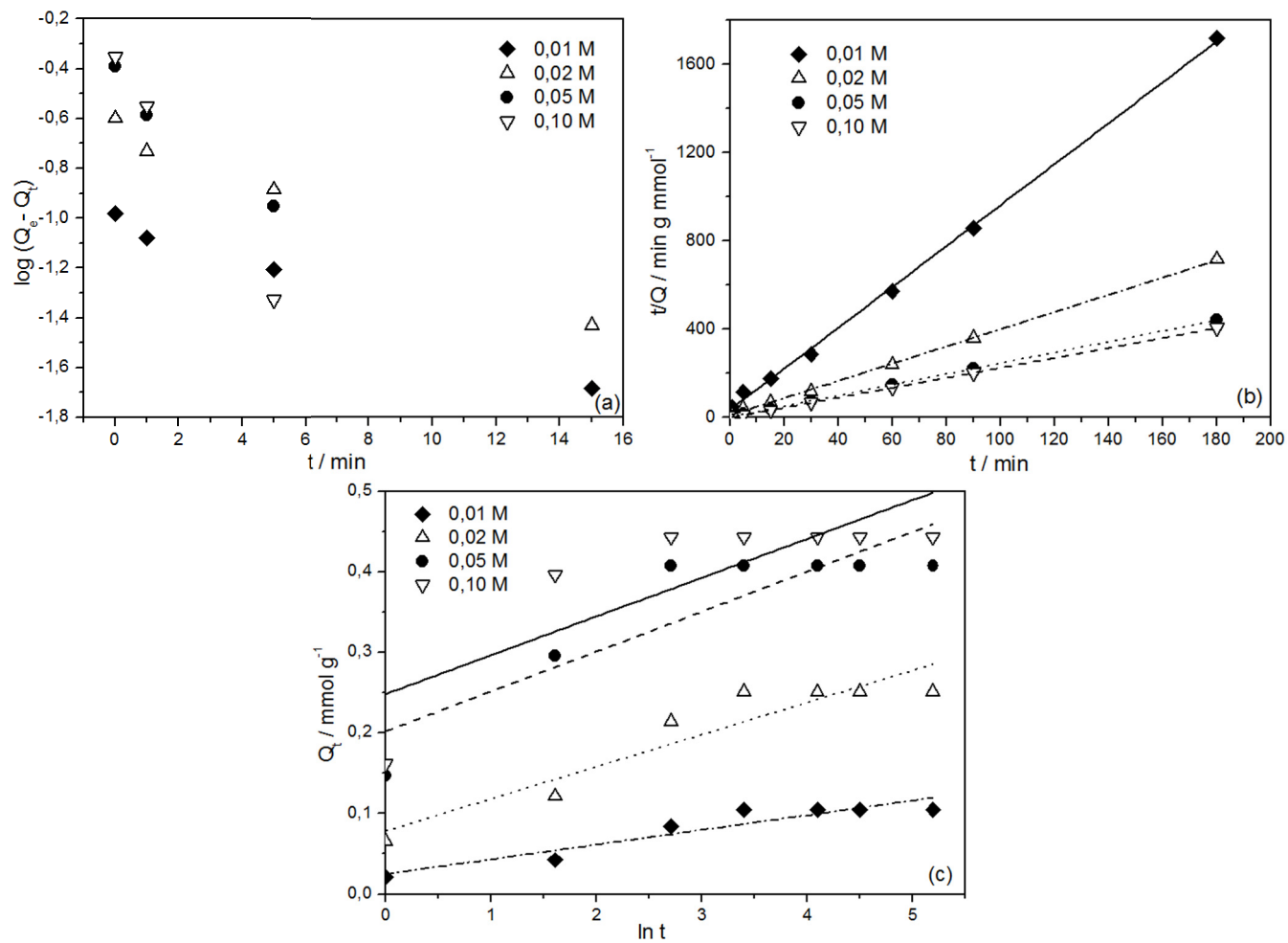
Slika 4.5.9. Grafički prikaz linearizovanog oblika Bojdovog kinetičkog modela za sorpciju Cr(VI) pomoću (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-80/20-deta za navedene početne koncentracije rastvora Cr(VI).



Slika 4.5.10. Grafički prikaz linearizovanih oblika Mek Kejevog kinetičkog modela za sorpciju Cr(VI) pomoću (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-80/20-deta za navedene početne koncentracije rastvora Cr(VI).

Tabela 4.5.3. Maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta za različite početne koncentracije rastvora Cr(VI) za primenjene kinetičke modele (pH = 1,8, $T = 298$ K).

| Uzorak | PGME-60/40-deta | | | | PGME-80/20-deta | | | |
|---|-----------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|-------|
| C_i , mol dm ⁻³ | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 |
| Q_e^{eksp} , mmol g ⁻¹ | 0,93 | 1,63 | 2,37 | 2,48 | 0,93 | 1,65 | 2,58 | 2,68 |
| Model pseudo-prvog reda | | | | | | | | |
| k_1 , min ⁻¹ | 0,034 | 0,039 | 0,050 | 0,041 | 0,035 | 0,030 | 0,051 | 0,045 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 0,38 | 1,13 | 1,68 | 1,66 | 0,57 | 1,05 | 1,81 | 1,79 |
| R^2 | 0,921 | 0,962 | 0,983 | 0,902 | 0,871 | 0,915 | 0,962 | 0,862 |
| Model pseudo-drugog reda | | | | | | | | |
| k_2 , g mmol ⁻¹ min ⁻¹ | 0,194 | 0,102 | 0,088 | 0,081 | 0,249 | 0,112 | 0,113 | 0,113 |
| h , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 0,18 | 0,29 | 0,52 | 0,53 | 0,22 | 0,32 | 0,78 | 0,84 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 0,96 | 1,68 | 2,43 | 2,55 | 0,95 | 1,68 | 2,63 | 2,73 |
| R^2 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 |
| Elovičev model | | | | | | | | |
| a_e , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 1,22 | 1,31 | 2,47 | 3,58 | 1,37 | 1,63 | 2,46 | 2,90 |
| b_e , g mmol ⁻¹ | 7,57 | 3,92 | 2,78 | 2,85 | 7,32 | 4,18 | 2,78 | 2,88 |
| R^2 | 0,965 | 0,969 | 0,949 | 0,963 | 0,962 | 0,988 | 0,943 | 0,964 |
| Model unutarčestične difuzije | | | | | | | | |
| k_{id} , mmol g ⁻¹ min ^{-0,5} | 0,051 | 0,080 | 0,100 | 0,115 | 0,034 | 0,069 | 0,101 | 0,104 |
| C_{id} , mmol g ⁻¹ | 0,48 | 0,91 | 1,45 | 1,41 | 0,59 | 0,93 | 1,17 | 1,73 |
| R^2 | 0,966 | 0,965 | 0,939 | 0,932 | 0,933 | 0,963 | 0,967 | 0,912 |
| Bangamov model | | | | | | | | |
| $k_b \cdot 10^3$, g ⁻¹ | 1,76 | 1,28 | 0,082 | 0,467 | 1,67 | 1,43 | 1,00 | 0,582 |
| α | 0,409 | 0,402 | 0,303 | 0,243 | 0,429 | 0,374 | 0,290 | 0,220 |
| R^2 | 0,981 | 0,969 | 0,929 | 0,949 | 0,979 | 0,974 | 0,893 | 0,912 |
| Mek Kejev model | | | | | | | | |
| $S \cdot 10^3$, min ⁻¹ | 33,85 | 38,46 | 49,74 | 41,22 | 35,24 | 32,24 | 49,05 | 42,14 |
| R^2 | 0,934 | 0,968 | 0,986 | 0,922 | 0,927 | 0,941 | 0,968 | 0,881 |



Slika 4.5.11. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela za sorpciju Cr(VI) pomoću nPGME-60/40-deta: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovičevog modela za navedene početne koncentracije rastvora.

Tabela 4.5.4. Maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri za sorpciju Cr(VI) pomoću nPGME-60/40-deta za navedene početne koncentracije rastvora Cr(VI) za primenjene kinetičke modele (pH = 1,8; $T = 298$ K).

| Uzorak | nPGME-60/40-deta | | | |
|--|------------------|-------|-------|-------|
| C_i , mol dm ⁻³ | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 |
| Q_e^{eksp} , mmol g ⁻¹ | 0,11 | 0,25 | 0,41 | 0,44 |
| Model pseudo-prvog reda | | | | |
| k_1 , min ⁻¹ | 0,104 | 0,122 | 0,246 | 0,449 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 0,10 | 0,23 | 0,37 | 0,44 |
| R^2 | 0,989 | 0,988 | 0,950 | 0,990 |
| Model pseudo-drugog reda | | | | |
| k_2 , g mmol ⁻¹ min ⁻¹ | 2,42 | 1,42 | 2,85 | 3,69 |
| h , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 0,03 | 0,09 | 0,43 | 0,73 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 0,11 | 0,26 | 0,41 | 0,44 |
| R^2 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,999 |
| Elovičev model | | | | |
| a_e , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 0,072 | 0,284 | 2,91 | 1,88 |
| b_e , g mmol ⁻¹ | 54,8 | 25,1 | 20,2 | 12,8 |
| R^2 | 0,866 | 0,860 | 0,749 | 0,616 |

Kinetički model koji se uzima za opis sistema je onaj kod kojeg je koeficijent determinacije R^2 bliže jedinici. Kako su za sorpciju Cr(VI) za sva tri uzorka polimera i sve ispitivane koncentracije vrednosti R^2 za kinetiku pseudo-prvog reda $\leq 0,990$ i vrednosti $Q_e^{\text{rač}}$ ne odgovaraju eksperimentalno dobijenom kapacitetu sorpcije Q_e^{eksp} , ovaj model nije primenljiv za ispitivani sorpcioni sistem. S druge strane, za sve uzorke i sve ispitivane koncentracije dobijena je pravolinijska zavisnost za kinetički model pseudo-drugog reda sa $R^2 = 0,999$. Vrednosti $Q_e^{\text{rač}}$ koje se dobro slažu sa Q_e^{eksp} su još jedan bitan pokazatelj da jednačina pseudo-drugog reda adekvatno predstavlja kinetiku sorpcije u ovim sistemima [176], što znači da sorpcija zavisi od svojstava sorbata i sorbenta. Vrednosti R^2 izračunate za Elovičev model, iako manje nego za model pseudo-drugog reda ($\geq 0,943$), ipak su zadovoljavajuće za uzorke PGME-60/40-deta i

PGME-80/20-deta. Na osnovu ovih rezultata je izveden zaključak da za model pseudo-drugog reda i Elovičev model, postoji značajno bolje slaganje eksperimentalnih podataka za sorpciju Cr(VI) jona na PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta nego za model pseudo-prvog reda što je u skladu sa dostupnim literaturnim podacima vezanim za sorpciju Cr(VI) u sličnim sistemima [48, 97, 98, 120, 261]. Prva dva modela podrazumevaju da hemisorpcija, odnosno stvaranje hemijskih veza i deljenje ili razmena elektrona između sorbensa i sorbata, igra važnu ulogu u datom sistemu [176, 177, 282].

Slaganje između eksperimentalnih podataka i Elovičevog modela za uzorak nPGME-60/40-deta je vrlo loše ($R^2 = 0,62-0,87$), verovatno zbog toga što je na neporoznom kopolimeru sorpcija ograničena samo na dostupnu spoljnu površinu čestica. Početna brzina sorpcije kako je definiše Ho [176, 282] tj. parametar h i Elovičev parametar [180] koji se smatra indikatorom početne brzine sorpcije a_e se povećavaju sa povećanjem početne koncentracije, kao što je i očekivano.

Prethodno je navedeno da sorpcija Cr(VI) na PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta u prvih 30 min dostiže više od 80 % maksimalne vrednosti kapaciteta sorpcije, nakon čega se proces usporava. Imajući u vidu da se radi o poroznom sorbensu, za koji nije dovoljno koristiti samo kinetičke modele pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i Elovičev model, neophodna je detaljnija analiza radi utvrđivanja uticaja difuzije na sorpciju Cr(VI), pa su za određivanje kinetike sorpcije na makroporoznom PGME-deta pored već primenjenih modela korišćeni i difuzioni modeli: model unutarčestične difuzije, Bangamov model, modeli Bojda i Mek Keja.

Model unutarčestične difuzije pretpostavlja da je difuzija u filmu ili u graničnom sloju zanemarljiva, a da je difuzija u porama (unutarčestična difuzija) dominantan stupanj koji određuje ukupnu brzinu difuzije. Grafik Q_t od $t^{0,5}$ (slika 4.5.7.), ne prolazi kroz koordinatni početak, što sugeriše da na proces sorpcije utiče osim unutarčestične difuzije i spoljni prenos mase prema ovom modelu [190], a dobijena pozitivna vrednost C_{id} potvrđuje da na sorpciju u izvesnoj meri utiče i difuzija u graničnom sloju [189, 283]. Kratka vremena kontakta odgovaraju sorpciji na spoljnoj površini čestica, nakon čega sledi sporija sorpcija čiju brzinu određuje unutarčestična difuzija. U završnoj fazi sorpcija se usporava usled smanjene koncentracije sorbata u rastvoru i smanjenja broja dostupnih aktivnih centara na sorbensu.

Eksperimentalni podaci dobijeni za porozne uzorke su takođe analizirani korišćenjem Bangamove jednačine. Bangamovim modelom je potvrđeno da difuzija u porama značajno određuje brzinu sorpcije, ali nije jedini ograničavajući stupanj [196].

Potvrdu prethodno iznesenog zaključka pružili su prikazani grafici Bojdovog i Mek Kejevog modela (slika 4.5.9. i 4.5.10.) [202, 203].

4.5.3. Sorpcija Cr(VI) na PGME-deta pri nepodešenoj vrednosti pH

Prisustvo primarnih i sekundarnih amino grupa u strukturi funkcionalizovanog kopolimera svrstava PGME-deta u slabo bazne anjonske jonoizmenjivačke smole. pK_a vrednosti ovih amino grupa su u opsegu $pH = 8,0-10,0$ [151]. Amino grupe ostaju u protonovanom obliku i u vodenim sistemima sa približno neutralnim pH vrednostima. Izvedena je serija odabranih eksperimenata u kojoj je ispitana sorpcija Cr(VI) na PGME-60/40-deta iz rastvora $K_2Cr_2O_7$ sa nepodešenom pH vrednošću od 3,8.

Podešavanje pH znatnih količina otpadnih voda u jednoj ili više faza prerade nije uvek izvodljivo ni poželjno.

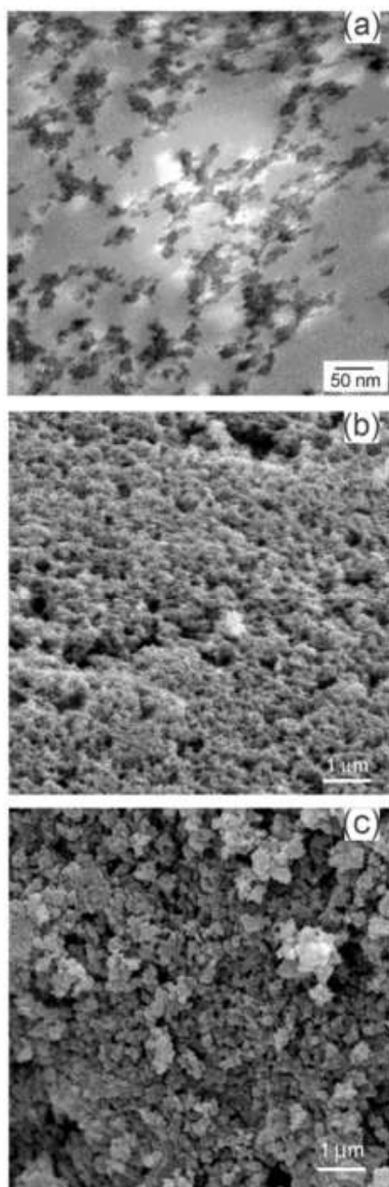
Na slici 4.5.12. prikazane su TEM i SEM mikrografije za PGME-60/40-deta nakon sorpcije Cr(VI) anjona pri nepodešenom $pH = 3,8$.

TEM snimak pokazuje da je hrom ravnomerno dispergovan u strukturi kopolimera, dok SEM mikrografije površine i poprečnog preseka čestice ukazuju na očuvanu poroznu strukturu.

U cilju daljeg razumevanja sorpcije Cr(VI) na PGME-deta, snimljeni su EDS spektri površine i preseka čestica PGME-60/40-deta/Cr. SEM/EDS analiza potvrđuje prisustvo svih očekivanih elemenata (C, O, N i Cr). Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.5.5.

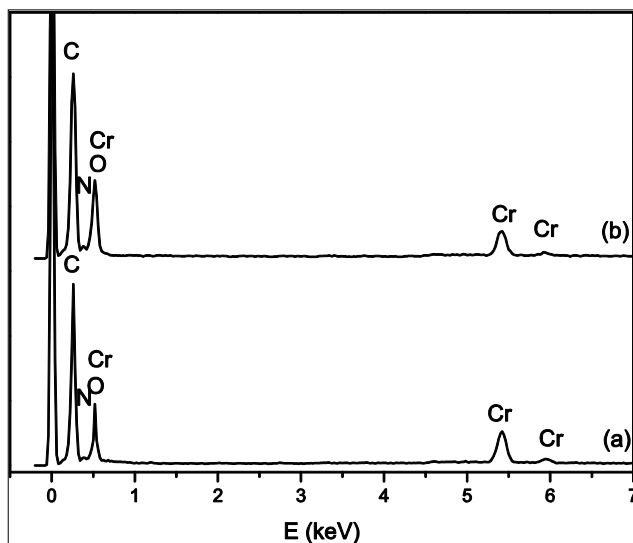
Tabela 4.5.5. Rezultati SEM/EDS analize PGME-60/40-deta/Cr.

| Element | Površina čestice | | Poprečni presek | |
|---------|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Maseni % | Atomski % | Maseni % | Atomski % |
| C-K | 52,7 | 61,1 | 54,7 | 65,3 |
| N-K | 9,4 | 9,3 | 7,0 | 6,8 |
| O-K | 32,2 | 28,0 | 35,2 | 30,1 |
| Cr-K | 5,7 | 1,5 | 3,1 | 0,8 |



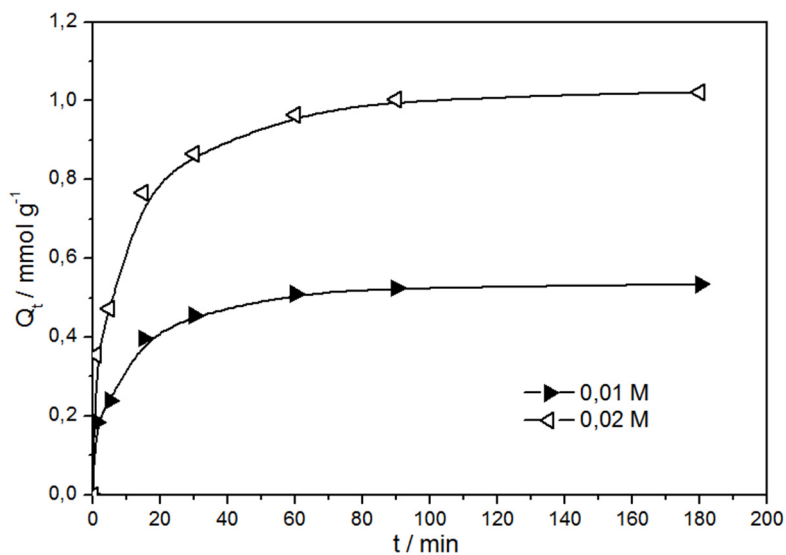
Slika 4.5.12. Mikrografije PGME-60/40-deta nakon sorpcije Cr(VI) ($C_i = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3,8$, $T = 298 \text{ K}$): (a) TEM mikrografija, (b) SEM mikrografija površine čestice i (c) SEM mikrografija poprečnog preseka čestice.

Na EDS spektrima uzoraka identifikovani su C, O, N i Cr. EDS analiza je pokazala da se značajna količina hroma vezuje za centre na površini poprečnog preseka čestica (slika 4.5.13.a) (3,1 mas.%) kao i na samoj površini (slika 4.5.13.b) (5,7 mas.%) čak i pri niskim koncentracijama i pri nepovoljnoj pH vrednost (nepodešeno pH 3,8).



Slika 4.5.13. EDS spektar uzorka PGME-60/40-deta sa vezanim Cr(VI): (a) površina i (b) poprečni presek čestica.

Količina sorbovanog Cr(VI) u zavisnosti od vremena kontakta za uzorak PGME-60/40-deta određena je za dve različite početne koncentracije Cr(VI) u rastvoru pri $\text{pH} = 3,8$, na sobnoj temperaturi. Rezultat je prikazan na slici 4.5.14.



Slika 4.5.14. Zavisnost kapaciteta sorpcije PGME-60/40-deta od vremena kontakta za $C_i = 0,01$ i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora Cr(VI) ($\text{pH} = 3,8$).

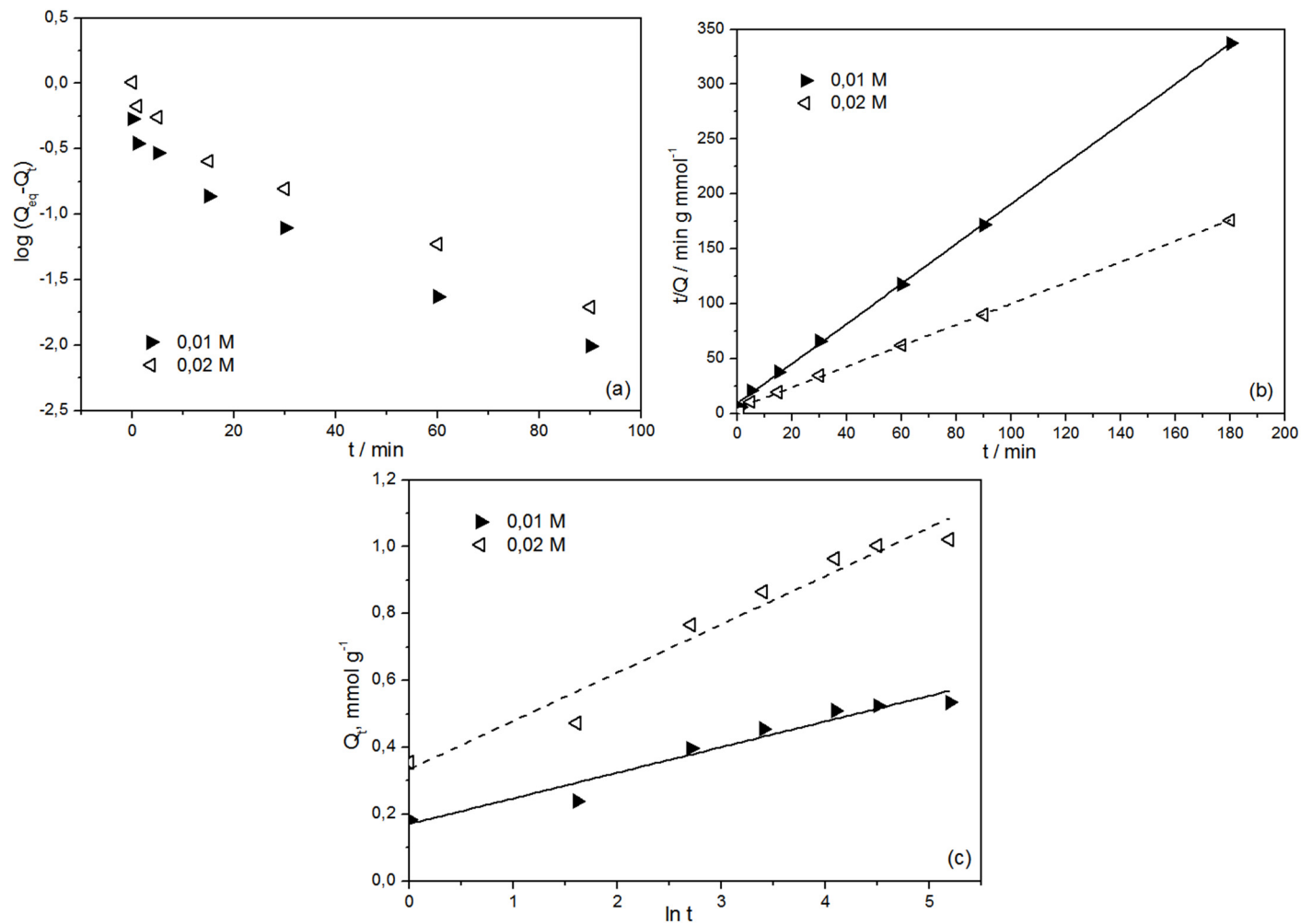
Za analizu kinetičkih podataka o sorpciji Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta na pH 3,8 su korišćeni odgovarajući reakcioni i difuzioni modeli (slike 4.5.15. i 4.5.16.). Eksperimentalno dobijeni maksimalni kapaciteti sorpcije, relevantni kinetički parametri i koeficijenti determinacije R^2 su navedeni u tabeli 4.5.6.

Efikasnost uklanjanja Cr(VI) iz vodenih rastvora na pH = 3,8 iznosi 72 % za $C_i = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ i 61 % za $C_i = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ što znači da bi se umreženi makroporozni PGME-deta u tretmanima otpadnih voda mogao koristiti za značajno smanjenje koncentracije Cr(VI) iz vodenih rastvora. Vrednosti Q_e^{eksp} za koncentracije Cr(VI) od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ iznose $0,53 \text{ mmol g}^{-1}$ i $1,02 \text{ mmol g}^{-1}$ i značajno su manje nego za pH = 1,8 pri kojoj je efikasnost sorbensa maksimalna.

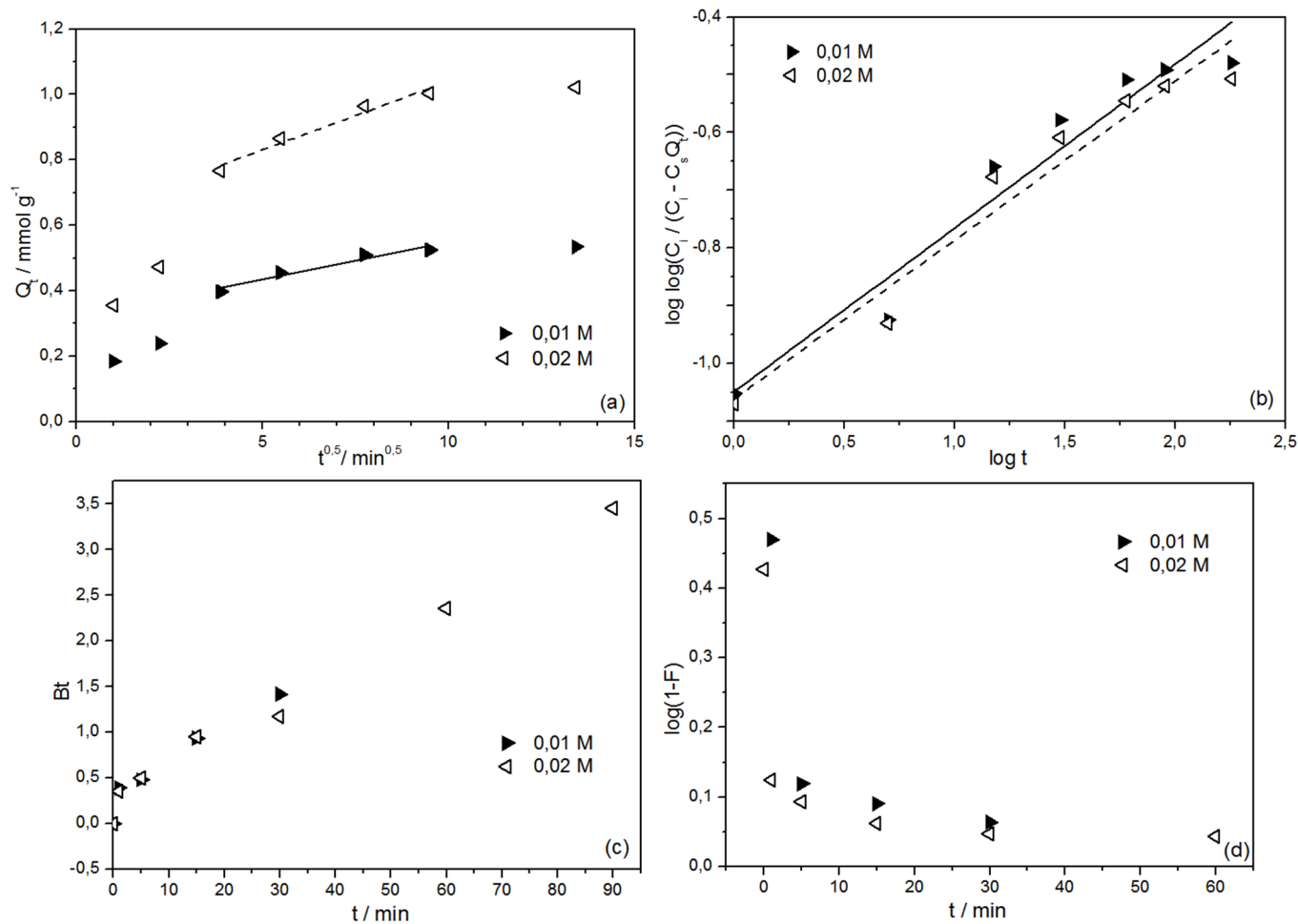
Kao i kod sorpcije iz rastvora Cr(VI) na pH 1,8, vrednosti R^2 za kinetički model pseudo-drugog reda veće su nego za pseudo-prvi red i postoji slaganje Q_e^{eksp} sa $Q_e^{\text{rač}}$. Početne brzine sorpcije izračunate prema modelu pseudo-drugog reda i Elovičevom modelu pokazuju da je proces sorpcije mnogo sporiji na pH 3,8.

Iako su vrednosti R^2 za sorpciju Cr(VI) na PGME-60/40-deta pri nepodešenom pH od 3,8 za Elovičev model manje nego za model pseudo-drugog reda, ipak su dovoljno velike, što ukazuje da se hrom hemisorbuje na PGME-60/40-deta.

Moguće objašnjenje za manji kapacitet sorpcije pri nepodešenom pH od 3,8 u odnosu na kapacitet sorpcije pri pH 1,8 treba tražiti u činjenici da je pri pH 3,8 udeo protonovanih grupa kod PGME-deta manji, a da je udeo Cr(VI) anjonskih vrsta sa manjim naelektrisanjem u rastvoru veći.



Slika 4.5.15. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta na pH = 3,8: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovičevog modela za navedene početne koncentracije rastvora.



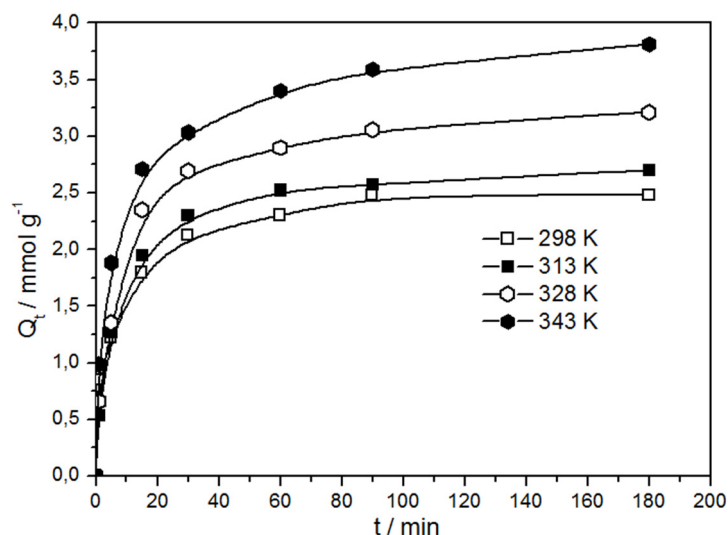
Slika 4.5.16. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta na pH = 3,8: (a) unutarčestične difuzije, (b) Bangamovog, (c) Bojdovog i (d) Mek Kejevog modela za navedene početne koncentracije rastvora.

Tabela 4.5.6. Maksimalni kapaciteti i kinetički parametri za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta za različite početne koncentracije rastvora Cr(VI) za primenjene kinetičke modele (pH = 3,8, $T = 298$ K).

| | | |
|---|-------|-------|
| C_i , mol dm ⁻³ | 0,01 | 0,02 |
| Q_e^{eksp} , mmol g ⁻¹ | 0,53 | 1,02 |
| Model pseudo-prvog reda | | |
| k_1 , min ⁻¹ | 0,042 | 0,041 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 0,35 | 0,67 |
| R^2 | 0,963 | 0,963 |
| Model pseudo-drugog reda | | |
| k_2 , g mmol ⁻¹ min ⁻¹ | 0,383 | 0,195 |
| h , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 0,11 | 0,21 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 0,55 | 1,05 |
| R^2 | 0,999 | 0,999 |
| Elovičev model | | |
| a_e , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 0,709 | 1,46 |
| b_e , g mmol ⁻¹ | 13,0 | 6,92 |
| R^2 | 0,940 | 0,949 |
| Model unutarčestične difuzije | | |
| k_{id} , mmol g ⁻¹ min ^{-0,5} | 0,023 | 0,042 |
| C_{id} , mmol g ⁻¹ | 0,32 | 0,62 |
| R^2 | 0,913 | 0,953 |
| Bangamov model | | |
| $k_b \cdot 10^3$, g ⁻¹ | 1,03 | 0,990 |
| α | 0,284 | 0,276 |
| R^2 | 0,933 | 0,969 |
| Mek Kejev model | | |
| $S \cdot 10^3$, min ⁻¹ | 58,73 | 40,76 |
| R^2 | 0,936 | 0,969 |

4.5.4. Uticaj temperature na sorpciju Cr(VI) na PGME-deta

Da bi se utvrdilo da li je proces spontan ili ne, neophodno je razmatranje termodinamičkih parametara adsorpcionog procesa. Uticaj temperature na sorpciju Cr(VI) jona pomoću PGME-60/40-deta ispitivan je u temperaturnom opsegu 298–343 K i rezultati su prikazani na slici 4.5.17.



Slika 4.5.17. Kapacitet sorpcije PGME-60/40-deta za sorpciju Cr(VI) u zavisnosti od vremena kontakta za različite temperature ($C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 1,8$).

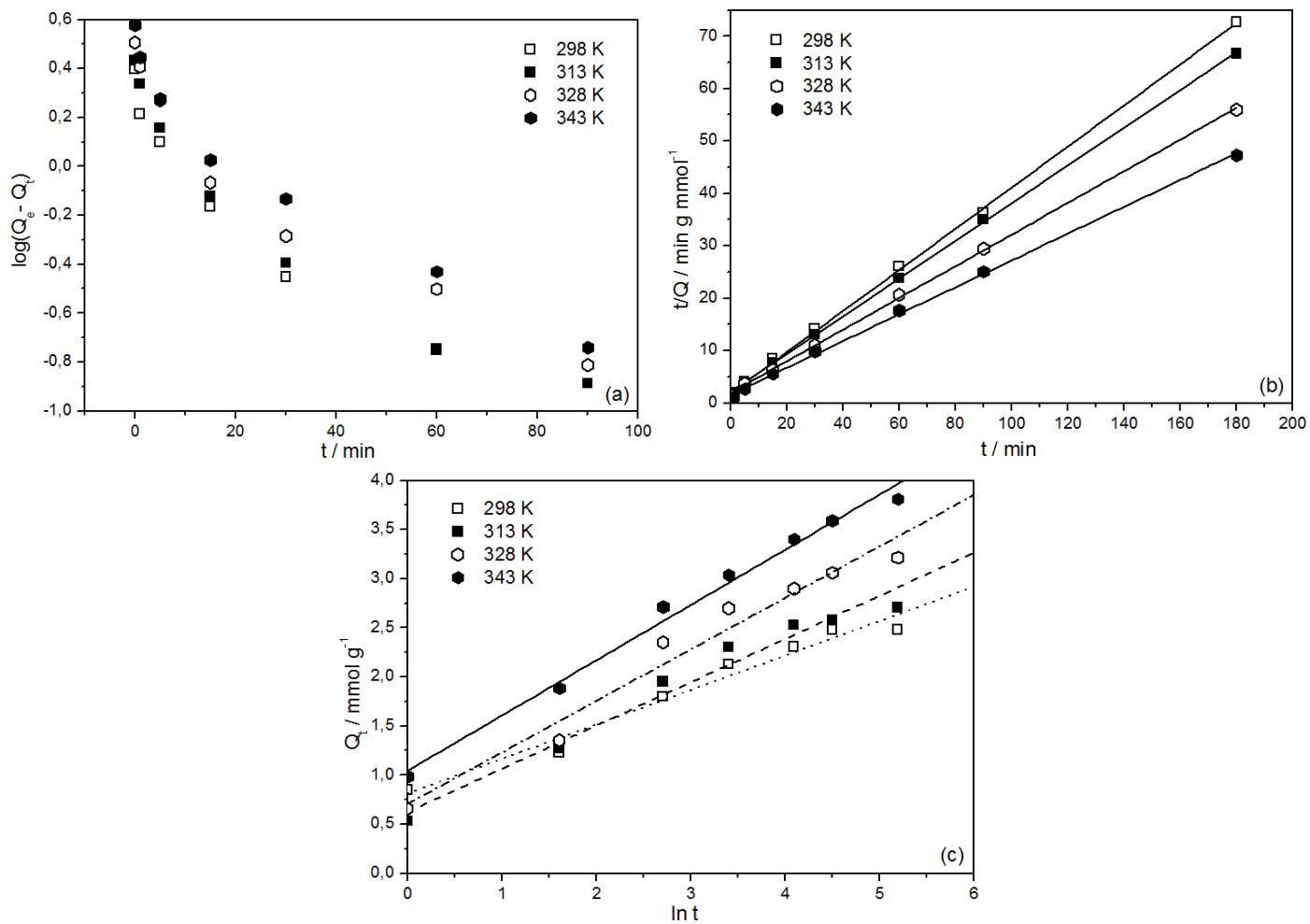
U toku prvih 90 min sorpcije, količina sorbovanog hroma raste na svim temperaturama, posle čega se dostiže plato za sorpciju na 298 i 313 K. Sa slike 4.5.17. se zapaža da je najveći deo hroma sorbovan u periodu do 30 min. Povećanje kapaciteta sorpcije Cr(VI) jona na PGME-deta sa porastom temperature ukazuje na činjenicu da je proces sorpcije endoterman.

Maksimalne eksperimentalne vrednosti kapaciteta sorpcije za uzorke PGME-60/40-deta, PGME-80/20-deta i nPGME-60/40-deta iznose 2,48, 2,68 i 0,44 mmol g^{-1} na 298 K, redom, što je znatno manje od koncentracije amino grupa po gramu polimera u ovim uzorcima. Na 328 K i 343 K, maksimalni eksperimentalni kapaciteti sorpcije za PGME-60/40-deta su značajno veći i iznose 3,21 i 3,81 mmol g^{-1} , redom. Porast kapaciteta sorpcije sa porastom temperature je delom posledica povećane difuzije i mobilnosti liganda. Međutim, ovakvi temperaturni uslovi ($T \geq 328 \text{ K}$) se mogu smatrati ekstremnim i nisu od praktičnog značaja. U cilju optimizovanja parametara

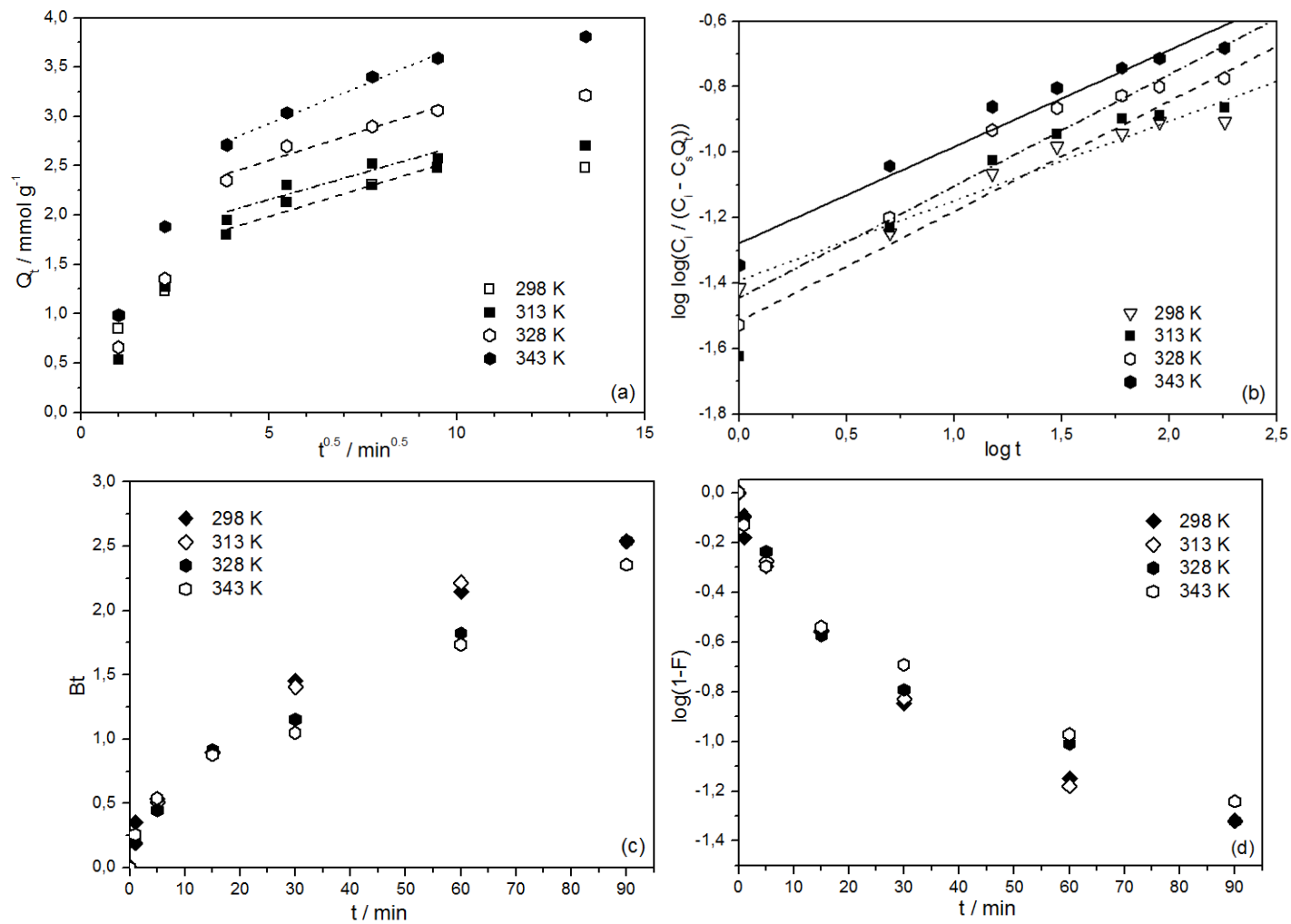
sorpcije ispitana je mogućnost primene odgovarajućih kinetičkih modela na različitim temperaturama. Rezultati su prikazani u tabeli 4.5.7. i na slikama 4.5.18. i 4.5.19.

Tabela 4.5.7. Maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta za različite temperature iz rastvora Cr(VI) za primenjene kinetičke modele (pH = 1,8, $C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$).

| T, K | 298 | 313 | 328 | 343 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $Q_e^{\text{eksp}}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 2,48 | 2,70 | 3,21 | 3,81 |
| Model pseudo-prvog reda | | | | |
| $k_1, \text{ min}^{-1}$ | 0,041 | 0,033 | 0,031 | 0,030 |
| $Q_e^{\text{rač}}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 1,66 | 1,73 | 2,12 | 2,01 |
| R^2 | 0,902 | 0,885 | 0,900 | 0,921 |
| Model pseudo-drugog reda | | | | |
| $k_2, \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0,081 | 0,061 | 0,047 | 0,040 |
| $h, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0,53 | 0,47 | 0,51 | 0,61 |
| $Q_e^{\text{rač}}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 2,55 | 2,78 | 3,31 | 3,91 |
| R^2 | 0,999 | 0,999 | 0,999 | 0,998 |
| Elovičev model | | | | |
| $a_e, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 3,58 | 1,82 | 2,03 | 3,61 |
| $b_e, \text{ g mmol}^{-1}$ | 2,85 | 2,27 | 1,91 | 1,78 |
| R^2 | 0,963 | 0,964 | 0,960 | 0,988 |
| Model unutarčestične difuzije | | | | |
| $k_{id}, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ | 0,115 | 0,109 | 0,120 | 0,157 |
| $C_{id}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 1,41 | 1,61 | 1,95 | 2,04 |
| R^2 | 0,932 | 0,898 | 0,944 | 0,980 |
| Bangamov model | | | | |
| $k_b \cdot 10^3, \text{ g}^{-1}$ | 0,467 | 0,350 | 0,413 | 0,606 |
| A | 0,243 | 0,336 | 0,341 | 0,295 |
| R^2 | 0,949 | 0,891 | 0,944 | 0,940 |
| Mek Kejev model | | | | |
| $S \cdot 10^3, \text{ min}^{-1}$ | 41,22 | 33,16 | 31,55 | 29,02 |
| R^2 | 0,922 | 0,904 | 0,914 | 0,924 |



Slika 4.5.18. Grafički prikaz linearizovnih oblika kinetičkih modela za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovičevog modela za navedene temperature.



Slika 4.5.19. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta: (a) unutarčestične difuzije, (b) Bangamovog, (c) Bojdovog i (d) Mek Kejevog modela za navedene temperature.

4.5.5. Energija aktivacije i termodinamika sorpcije Cr(VI) na PGME-deta

Energija aktivacije sorpcionih procesa na ispitivanim polimerima je izračunata primenom Arenijusove (Arrhenius) jednačine:

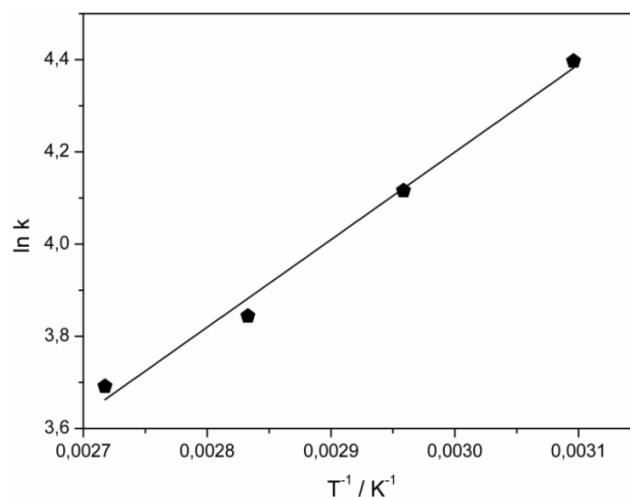
$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (4.2.)$$

odnosno njenog logaritamskog oblika:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.3.)$$

gde su: A - predeksponencijalni faktor (faktor frekvencije ili faktor uspešnosti sudara molekula) i izražava se u istim jedinicama kao i odgovarajuća konstanta brzine reakcije, E_a - aktivaciona energija (kJ mol^{-1}), T - temperatura (K), R - molarna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i k_2 - konstanta brzine procesa izračunata iz kinetičkog modela pseudo-drugog reda za relevantne podatke ($\text{g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Jednačina 4.3. predstavlja jednačinu prave zavisnosti $\ln k_2$ od T^{-1} , čiji je grafik prikazan na slici 4.5.20. Vrednost E_a se izračunava iz koeficijenta pravca (nagiba) ove prave.



Slika 4.5.20. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta ($\text{pH} = 1,8$; $C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$).

Izračunata vrednost aktivacione energije sorpcije Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta iznosi $15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, a poznato je gledište da kada brzinu sorpcije kontroliše mehanizam unutarčestične difuzije, vrednost energije aktivacije je mala i

kreće se u rasponu vrednosti 8–22 kJ mol⁻¹ [284, 285]. Iz ovoga se može zaključiti da je proces kontrolisan unutarčestičnom difuzijom, koja predstavlja fizički stupanj u procesu adsorpcije [284].

Promena standardne entropije sorpcije ΔS^0 (kJ mol⁻¹ K⁻¹) i promena standardne entalpije sorpcije ΔH^0 (kJ mol⁻¹) se računaju iz Van't Hofove (Van't Hoff) jednačine:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (4.4.)$$

gde je K konstanta ravnoteže. Promena Gibsove standardne slobodne energije sorpcije, ΔG^0 , jednaka je:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.5.)$$

Osim jednačinom 4.5. promena Gibsove standardne slobodne energije izražava se i kao:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (4.6.)$$

gde je K_c prividna konstanta ravnoteže za reakciju u rastvoru.

Prema Oguzu i Keskinleru prividna konstanta ravnoteže se računa na sledeći način [206]:

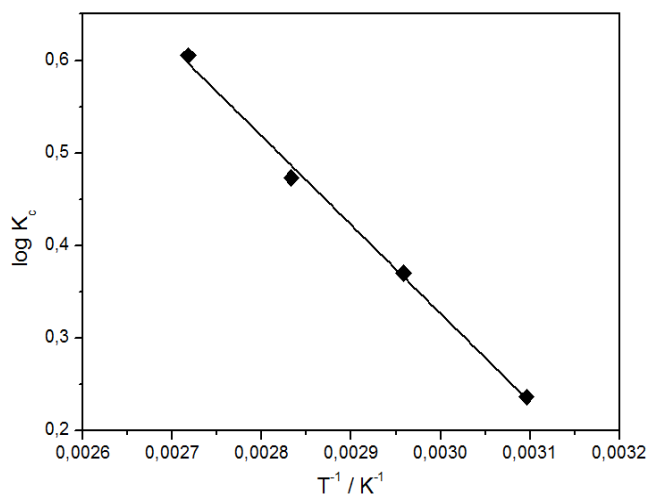
$$\log K_c = \frac{F_e}{1 - F_e} \quad (4.7.)$$

gde je F_e udeo adsorbata adsorbovan po dostizanju ravnoteže i računa se pomoću jednačine:

$$F_e = \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (4.8.)$$

Uz pomoć grafika zavisnosti vrednosti $\log K_c$ u funkciji od T^{-1} prikazanog na slici 4.5.21., iz odsečka i nagiba prave se računaju ΔS^0 i ΔH^0 :

$$\log K_c = \frac{\Delta S^0}{2,303R} - \frac{\Delta H^0}{2,303RT} \quad (4.9.)$$



Slika 4.5.21. Grafički prikaz zavisnosti $\log K_c$ od T^{-1} za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta.

Na osnovu jednačina 4.6. i 4.7. za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta su izračunate i vrednosti ΔG^0 .

Eksperimentalni podaci dobijeni za sorpciju Cr(VI) ispitivanu na uzorku PGME-60/40-deta na različitim temperaturama su korišćeni za izračunavanje termodinamičkih parametara koji su prikazani u tabeli 4.5.8.

Tabela 4.5.8. Vrednosti ΔG^0 , ΔS^0 i ΔH^0 izračunate za sorpciju Cr(VI) na PGME-60/40-deta.

| T, K | $-\Delta G^0, kJ mol^{-1}$ | $\Delta S^0, kJ mol^{-1}K^{-1}$ | $T\Delta S^0, kJ mol^{-1}$ | $\Delta H^0, kJ mol^{-1}$ |
|--------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 298 | 1,35 | 0,057 | 17,1 | 15,8 |
| 313 | 2,22 | | 17,9 | |
| 328 | 2,97 | | 18,8 | |
| 343 | 3,97 | | 19,8 | |

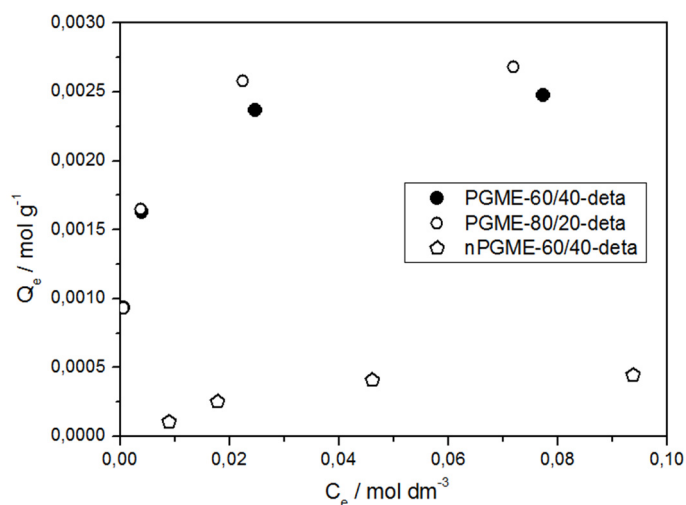
Negativna vrednost ΔG^0 ukazuje da je proces sorpcije Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta spontan. Apsolutna vrednost ΔG^0 raste sa porastom temperature što ukazuje na porast afiniteta za sorpciju hroma pri višim temperaturama. Dobijena pozitivna vrednost ΔH^0 od $15,8 kJ mol^{-1}$ ukazuje na to da je sorpcija Cr(VI) pomoću PGME-60/40-deta endoterman proces, a budući da se kapacitet sorpcije povećava sa temperaturom, može se reći da je hemisorpcija dominantan tip sorpcije Cr(VI) na PGME-60/40-deta.

Pozitivna vrednost ΔS^0 ukazuje na povećanje neuređenosti na graničnoj površini faza čvrsto-tečno tokom adsorpcije Cr(VI) na PGME-60/40-deta [98]. Porast entropije usled oslabavanja molekula vode iz hidratiranih Cr(VI) anjona je veći nego smanjenje entropije usled lokalizacije Cr(VI) anjona na površini PGME-60/40-deta [286]. Iz tabele 4.5.8. se vidi da se sa porastom temperature povećava doprinos člana $T\Delta S^0$ promeni Gibsove standardne slobodne energije sorpcije, ΔG^0 (jednačina 4.5.).

4.5.6. Adsorpcione izoterme Cr(VI) na PGME-deta

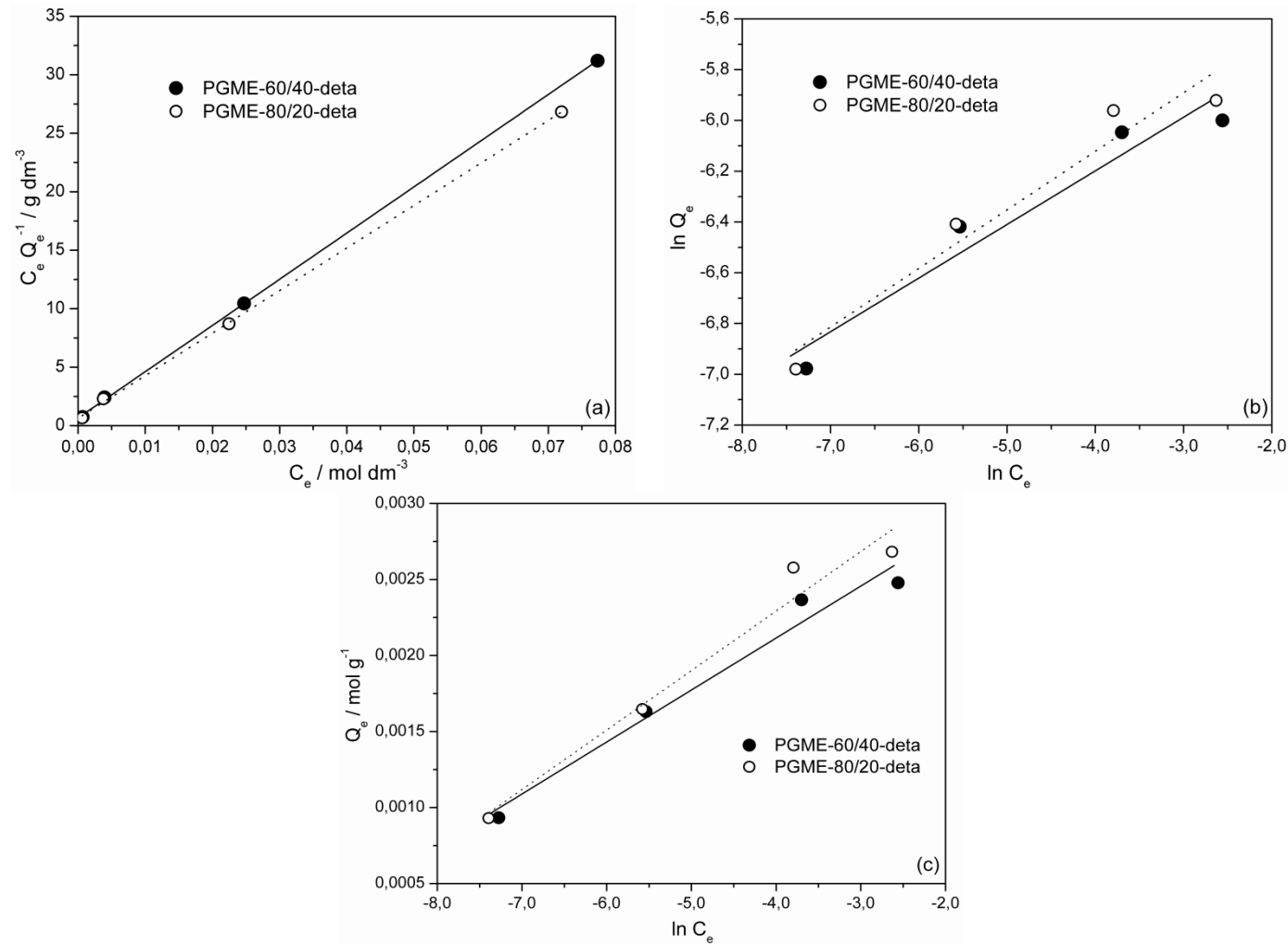
Adsorpciona ravnoteža, koja se obično opisuje jednačinom izoterme čiji parametri izražavaju površinska svojstva i afinitet sorbensa (pri fiksnoj temperaturi i pH), zajedno sa kinetikom sorpcije, obezbeđuje osnovne fizičko-hemijske podatke za procenu primenljivosti sorbensa [287].

Adsorpcione izoterme dobijene pri izotermalnim uslovima (298 K) za sorpciju Cr(VI) na sva tri ispitivana uzorka PGME-deta prikazane su na slici 4.5.22.



Slika 4.5.22. Grafik zavisnosti Q_e od C_e za sorpciju Cr(VI) na ispitivanim uzorcima PGME-deta (pH = 1,8, $T = 298$ K, $t = 180$ min).

Eksperimentalni podaci su analizirani primenom Langmirovog, Frojndlihovog i Temkinovog modela u linearnom obliku, a na slici 4.5.23. prikazane su odgovarajuće linearne zavisnosti za porozne uzorke, iz kojih su određeni karakteristični parametri za ispitane modele. Njihove vrednosti su prikazane u tabeli 4.5.9.



Slika 4.5.23. Grafički prikaz linearizovanih oblika Langmirove, Frojndlihove i Temkinove izoterme za sorpciju Cr(VI) za uzorke PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta.

Tabela 4.5.9. Parametri Langmirove, Frojndlihove i Temkinove adsorpcione izoterme i odgovarajući koeficijenti karakteristični za sorpciju Cr(VI) pomoću PGME-deta na 298 K i pH 1,8.

| Modeli | Parametri | Uzorci | | |
|-------------|---|-----------------|-----------------|------------------|
| | | PGME-60/40-deta | PGME-80/20-deta | nPGME-60/40-deta |
| Langmirov | Q_{maks} , mg g ⁻¹ | 132 | 143 | 25,6 |
| | K_L , dm ³ g ⁻¹ | 11,41 | 10,95 | 0,580 |
| | R_L | 0,017 | 0,017 | 0,932 |
| | R^2 | 0,999 | 0,999 | 0,913 |
| Frojndlihov | n | 4,73 | 4,34 | 1,67 |
| | $1/n$ | 0,211 | 0,231 | 0,599 |
| | K_F , (mg g ⁻¹)/(mg dm ⁻³) ^{1/n} | 24,83 | 23,46 | 0,171 |
| | R^2 | 0,908 | 0,923 | 0,812 |
| Temkinov | RT/b_T | 17,8 | 20,3 | 7,63 |
| | K_T , dm ³ mg ⁻¹ | 0,510 | 0,367 | 0,005 |
| | R^2 | 0,971 | 0,968 | 0,903 |

Na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije R^2 , procenjuje se koji model izoterme najbolje opisuje posmatrani proces adsorpcije. U slučaju sorpcije Cr(VI) na PGME-deta za sva tri uzorka, linearizovana Langmirova izoterma daje najmanju grešku tj. R^2 je najbliži jedinici za Langmirovu izotermu, koja se stoga smatra najboljom za opisivanje posmatranog sistema adsorbat-adsorbens. Ovaj zaključak upućuje na homogenu raspodelu aktivnih centara na PGME-deta i monoslojnu sorpciju. Na osnovu vrednosti parametra R_L može se odrediti da li će izoterma biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$). Posmatrajući Langmirov parametar za sva tri uzorka, vidi se da je izoterma favorizovana ($0 < R_L < 1$).

Maksimalna vrednost kapaciteta sorpcije izračunata iz Langmirovog modela, Q_{maks} , pri pH = 1,8 i $T = 298$ K iznosi 143 mg g^{-1} za uzorak PGME-80/20-deta (uzorak sa najvećom koncentracijom amino grupa), dok na $T = 343$ K Q_e^{eksp} dostiže vrednost od 198 mg g^{-1} za PGME-60/40-deta (tabela 4.5.7.).

Za neporozni nPGME-60/40-deta slaganje sa Langmirovim modelom je neznatno bolje od Temkinovog modela. Zapaža se i da se Frojndlihova izoterma ne može primeniti na dobijene ravnotežne podatke na zadovoljavajući način.

4.6. Sorpcija tehnecijuma-99 iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog PGME-deta

Sorpcija $^{99}\text{Tc(VII)}$ anjona statičkom metodom u ovoj disertaciji ispitivana je pri nekompetitivnim uslovima u vodenom rastvoru na dva amino-funkcionalizovana porozna uzorka poli(glicidilmetakrilata-co-etilenglikoldimetakrilata), sintetizovana sa različitim udelom umreživača, PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta (40 i 20 mas.% EGDMA).

4.6.1. Uticaj pH na sorpciju $^{99}\text{Tc(VII)}$ na PGME-deta

Da bi se istražio uticaj pH na sorpciju $^{99}\text{TcO}_4^-$ urađeni su eksperimenti uz korišćenje prethodno opisanog nuklearnog izomera $^{99m}\text{TcO}_4^-$ sa PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta u opsegu pH = 1,0–14,0 na temperaturi od 298 K. Početna aktivnost rastvora $^{99m}\text{Tc(VII)}$ bila je $1,3 \text{ MBq cm}^{-3}$. Količina vezanog $^{99m}\text{TcO}_4^-$ merena je nakon vremena kontakta od 90 min, 180 min i 24 h. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.6.1.

Tabela 4.6.1. Efikasnost uklanjanja pertehnetatnog anjona pomoću PGME-deta nakon vremena kontakta od 90 min, 180 min i 24 h u zavisnosti od pH.

| Uzorci | Efikasnost uklanjanja (%) | | | | | |
|--------|---------------------------|---------|------|-----------------|---------|------|
| | PGME-60/40-deta | | | PGME-80/20-deta | | |
| pH | 90 min | 180 min | 24 h | 90 min | 180 min | 24 h |
| 1,0 | 93,5 | 98,4 | 98,7 | 83,4 | 91,5 | 98,1 |
| 2,0 | 92,0 | 98,3 | 99,1 | 82,5 | 91,6 | 98,0 |
| 3,0 | 91,7 | 98,3 | 99,3 | 80,7 | 92,3 | 97,9 |
| 4,0 | 90,9 | 98,1 | 99,7 | 81,0 | 93,1 | 97,4 |
| 5,0 | 90,3 | 97,5 | 99,1 | 80,2 | 91,7 | 97,6 |
| 6,0 | 90,1 | 96,2 | 98,6 | 79,1 | 92,1 | 97,0 |
| 7,0 | 87,9 | 94,9 | 98,3 | 79,5 | 91,4 | 96,4 |
| 8,0 | 86,4 | 95,3 | 96,4 | 77,4 | 92,5 | 94,1 |
| 9,0 | 84,2 | 92,0 | 93,1 | 76,5 | 91,0 | 91,2 |
| 10,0 | 56,3 | 70,3 | 83,2 | 54,3 | 67,7 | 82,1 |
| 11,0 | 29,5 | 48,3 | 72,1 | 27,5 | 44,5 | 70,7 |
| 12,0 | 15,8 | 20,0 | 62,0 | 15,0 | 22,2 | 60,3 |
| 13,0 | 3,6 | 4,6 | 6,9 | 2,8 | 5,0 | 8,2 |
| 14,0 | 5,4 | 3,5 | 5,3 | 2,7 | 3,5 | 6,1 |

Prikazani rezultati ukazuju da je pomoću PGME-deta moguće gotovo u potpunosti (91–98 %) ukloniti $^{99m}\text{TcO}_4^-$ iz vodenih rastvora nakon 180 min. Zapaža se da za oba ispitivana kopolimera, sorpcija značajno zavisi od pH. Količina vezanih $^{99m}\text{Tc(VII)}$ anjona opada sa $\geq 98\%$ na $\sim 5\%$ sa porastom pH od 1,0 do 14,0 nakon 24 h.

Kao i u slučaju sorpcije Cr(VI) anjona, pretpostavlja se da se sorpcija pertehnetata pomoću PGME-deta u kiselim i neutralnim uslovima primarno odvija nespecifičnom elektrostatičkom interakcijom NH_3^+ grupa ($pK_a \sim 8,0\text{--}10,0$ [151]) na površini čestica amino-funkcionalizovanog kopolimera i $^{99m}\text{TcO}_4^-$ anjona u vodenom rastvoru.

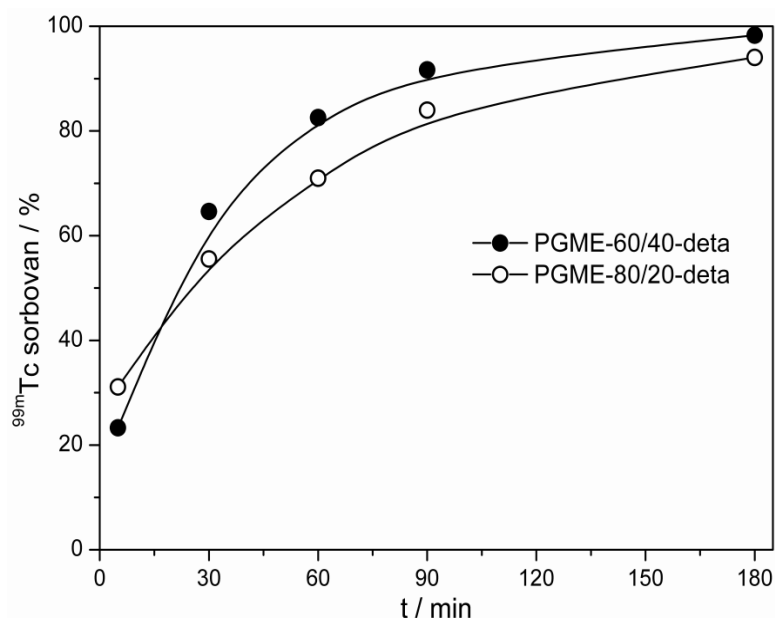
Do vrednosti pH $\sim 3,0$, značajan udeo amino grupa je u protonovanom obliku i može stupiti u interakciju sa negativno naelektrisanim pertehnetatnim anjonom, što objašnjava veliki kapacitet sorpcije. Pod neutralnim i slabo alkalnim uslovima i dalje postoje protonovane amino grupe, ali najverovatnije preovlađuju vodonične veze

između protonovanih i neutralnih amino grupa. Posledica toga je da se $^{99m}\text{TcO}_4^-$ u manjoj meri vezuje za sorbens što rezultuje smanjenjem kapaciteta sorpcije u opsegu pH od 1,0–8,0. Na vrednostima pH $\sim 9,0$, znatan broj amino grupa nije protonovan, a količina vezanih pertehnetatnih anjona je $\sim 90\%$, dok je kapacitet sorpcije oba polimera pri pH $\geq 11,0$ prepolovljen nakon 180 min. Na pH $> 10,0$ površina sorbensa postaje sve negativnije naelektrisana, što odbija jone $^{99m}\text{TcO}_4^-$. Sorpcija je zanemarljiva na pH = 13,0–14,0.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.6.1. i sa stanovišta praktične primene može se zaključiti da je za ispitivanje kinetike sorpcije tehnećijuma optimalna vrednost pH = 3,0. Ta vrednost je izabrana tako da minimizira dodatnu količinu hemikalija koje treba da se dodaju radi neutralisanja otpadne vode pre ispuštanja u vodotokove.

4.6.2. Određivanje količine vezanog $^{99}\text{Tc(VII)}$ na PGME-deta

Količine sorbovanog $^{99m}\text{TcO}_4^-$ u zavisnosti od vremena kontakta za PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta određene su na pH = 3,0. Rezultati su prikazani na slici 4.6.1. U tabeli 4.6.2. dati su relevantni parametri vezani za količinu sorbovanog $^{99m}\text{TcO}_4^-$ u zavisnosti od vremena kontakta.



Slika 4.6.1. Zavisnost procenta uklanjanja $^{99m}\text{TcO}_4^-$ pomoću PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta od vremena kontakta.

Vremenski profili sorpcije $^{99m}\text{TcO}_4^-$ imaju izgled glatkih, kontinualno rastućih krivih, koje dostižu plato (nije prikazan), što znači da dolazi do zasićenja i uspostavljanja sorpcione ravnoteže.

Maksimalni kapacitet sorpcije $^{99m}\text{TcO}_4^-$ anjona postiže se za 180 min, dok velika većina metoda opisanih u literaturi zahtevaju najmanje 24 h za potpuno uklanjanje ^{99}Tc [144]. Uzorak PGME-80/20-deta ima 6,51 mmol g^{-1} amino grupa dok uzorak PGME-60/40-deta ima 5,01 mmol g^{-1} amino grupa. Moglo bi se pretpostaviti da će PGME-80/20-deta biti bolji sorbens za $^{99}\text{TcO}_4^-$ nego PGME-60/40-deta. Međutim, evidentno je iz tabele 4.6.1. da u opsegu vrednosti pH 1,0–8,0 uzorak PGME-60/40-deta vezuje nekoliko procenata više $^{99m}\text{TcO}_4^-$ u odnosu na PGME-80/20-deta. Objašnjenje se može naći u činjenici da sorpcija pertehnetatnog anjona osim od sadržaja amino grupa, zavisi i od strukturnih svojstava kopolimera. Osnovna strukturna razlika između ova dva kopolimera je u vrednosti njihovih specifičnih površina. Naime, specifična površina PGME-60/40-deta ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) je skoro dva puta veća od specifične površine PGME-80/20-deta ($29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Uticaj parametara porozne strukture ipak nije od presudnog značaja imajući u vidu količinu vezanog pertehnetata, jer kod oba uzorka postoji razvijena makroporozna struktura koja obezbeđuje olakšanu difuziju, usled čega je sorpcija $^{99m}\text{TcO}_4^-$ anjona efikasna.

Poluvreme sorpcije $t_{1/2}$ (vreme koje je potrebno da se dostigne 50 % od ukupnog kapaciteta sorpcije), kapaciteti sorpcije posle 5 min (Q_5), 30 min (Q_{30}) i maksimalni kapacitet sorpcije (Q_{maks}) prikazani su u tabeli 4.6.2.

Tabela 4.6.2. Poluvreme sorpcije ($t_{1/2}$), kapaciteti sorpcije nakon 5 min (Q_5) i 30 min (Q_{30}) i maksimalni kapaciteti sorpcije (Q_{maks}) PGME-deta za $^{99m}\text{TcO}_4^-$.

| Uzorak | $t_{1/2}$, min | Q_5 , MBq g^{-1} | Q_5 , (%) | Q_{30} , MBq g^{-1} | Q_{30} , (%) | Q_{maks} , MBq g^{-1} | Q_{maks} , (%) |
|-----------------|--------------------|--------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------|
| PGME-60/40-deta | 21 | 6,06 | 23 | 16,8 | 65 | 25,8 | 99 |
| PGME-80/20-deta | 24 | 8,09 | 31 | 14,4 | 56 | 25,5 | 98 |

Pri odabranoj optimalnoj pH vrednosti (pH = 3,0) za sorpciju $^{99m}\text{TcO}_4^-$ poluvreme sorpcije $t_{1/2}$ je kratko (< 25 min), a maksimalni kapacitet sorpcije iznosi $\sim 25 \text{ MBq g}^{-1}$. Za oba uzorka je zapažena skoro potpuna sorpcija pertehnetatnog anjona ($\geq 98 \%$) nakon 24 h, što ukazuje na potencijalno izuzetno uspešnu primenu PGME-deta u remedijaciji.

Dobijeni rezultati se ne mogu direktno porediti sa podacima iz literature o sorpciji pertehnetata iz vodenih rastvora jer se radi o rezultatima dobijenim pri različitim eksperimentalnim uslovima. Ipak, neki se mogu navesti primera radi. Za postizanje ravnotežne vrednosti sorpcije $^{99}\text{TcO}_4^-$ na smolama Dowex-SRB-OH i Reillex bilo je potrebno više od 6 nedelja [141]. Holm i saradnici su koristili aktivni ugalj, pomoću koga je ravnotežna vrednost sorpcije dostignuta za oko 5 h [146]. Za mnoge jonoizmenjivačke smole na kojima je ispitivana sorpcija pertehnetata vreme dostizanja ravnoteže je bilo, zbog spore kinetike, od nekoliko sati do nekoliko dana [144].

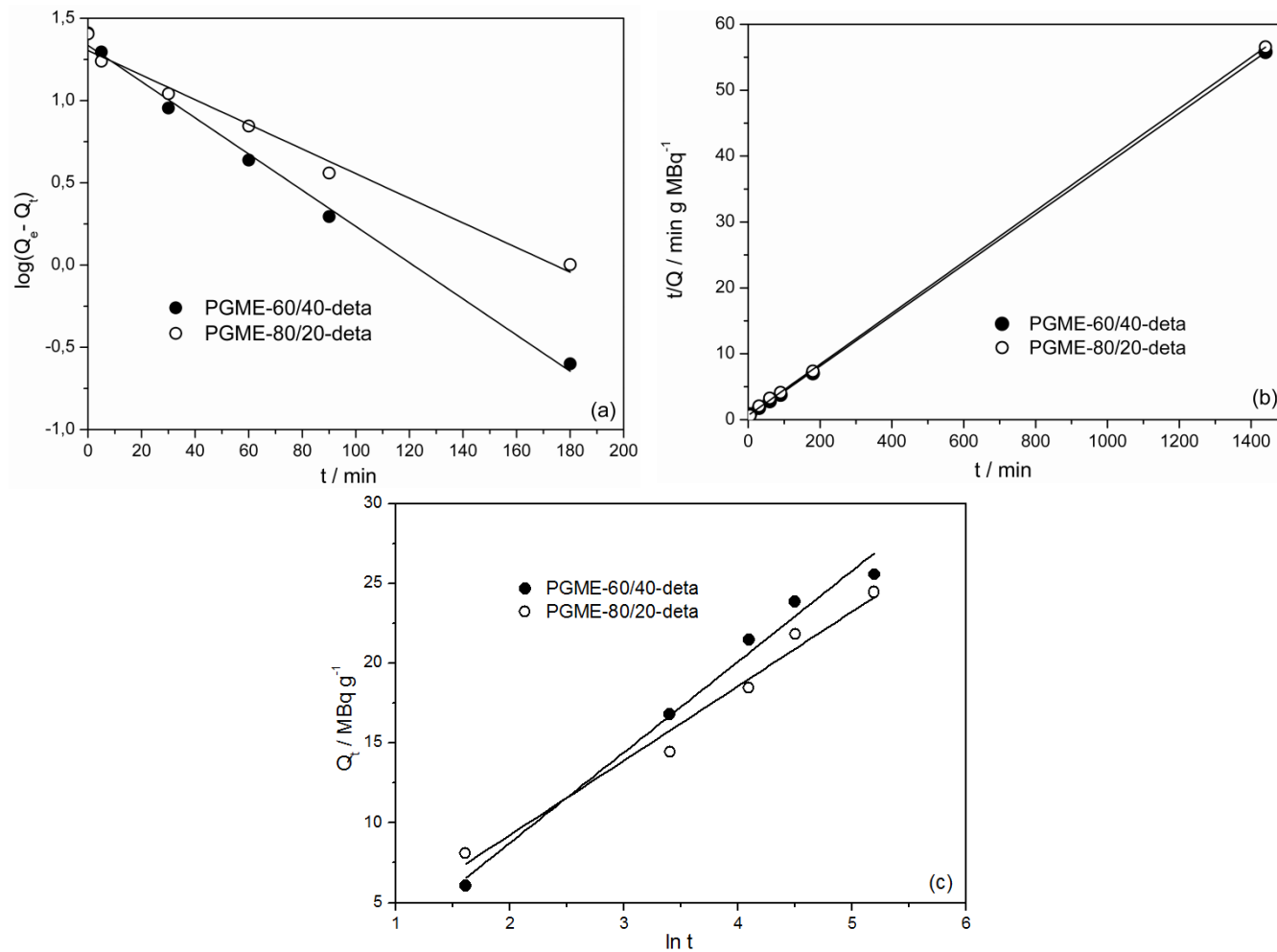
Pri oceni efikasnosti ispitivanih sorbenasa treba napomenuti da je 370 MBq, odnosno 10 mCi Tc-99m ekvivalentno količini $^{99m}\text{TcO}_4^-$ anjona od $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ odnosno reda veličine 10^{-11} mol . Takođe, količina amino grupa dostupnih za sorpciju pertehnetatnog anjona u svim eksperimentima bila je u velikom višku u odnosu na koncentraciju $^{99m}\text{TcO}_4^-$.

4.6.3. Modelovanje kinetike sorpcije $^{99}\text{Tc(VII)}$ na PGME-deta

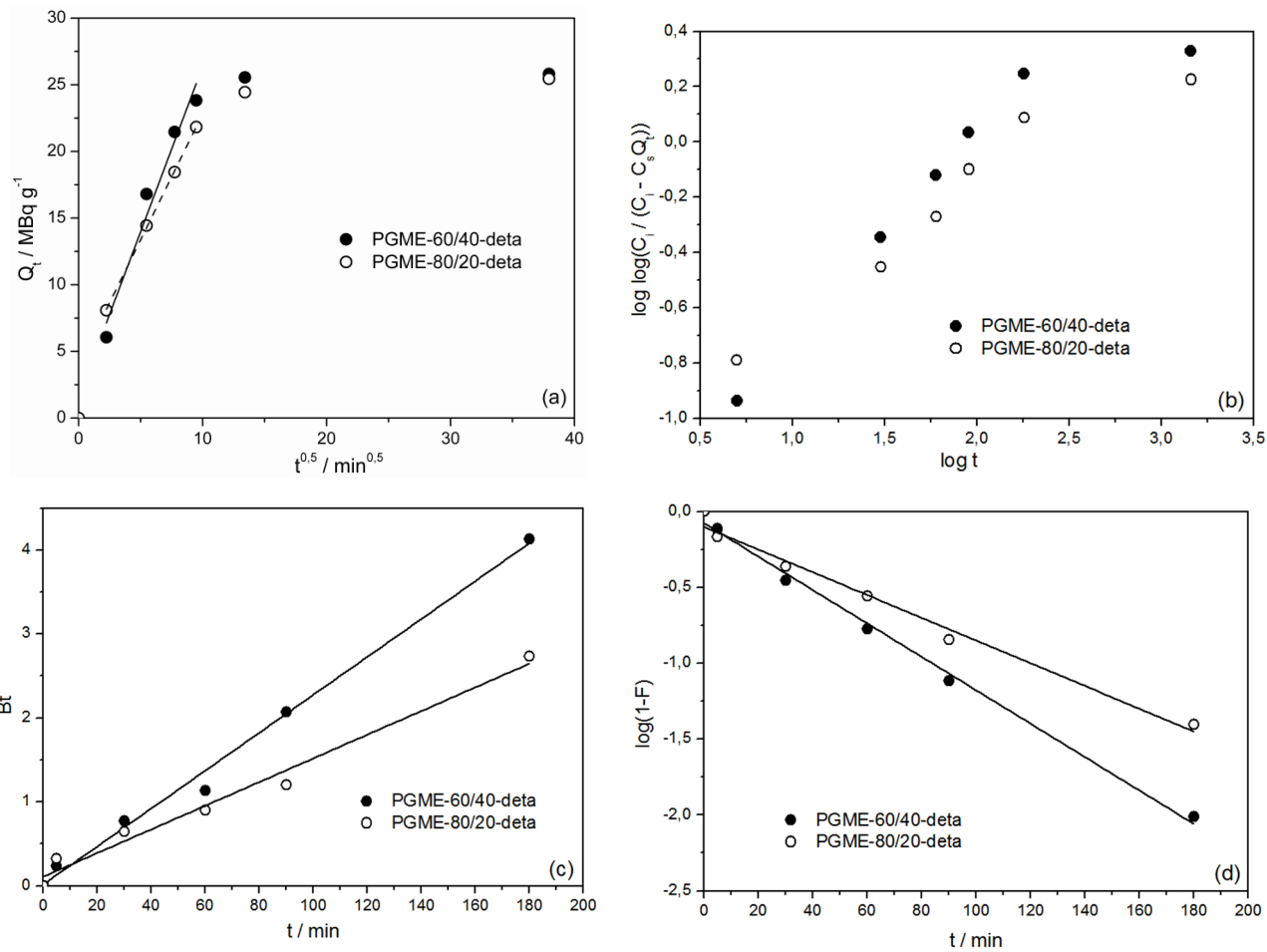
Da bi se ispitaio mehanizam sorpcije pertehnetatnog anjona pomoću uzoraka PGME-deta i odredio najsporiji stupanj procesa sorpcije, eksperimentalni rezultati su analizirani korišćenjem reakcionih i difuzionih kinetičkih modela u linearnizovanom obliku. Modelovanje kinetike sorpcije pertehnetatnog anjona je malo izučavano. Jedna od retkih studija na ovu temu opisuje izučavanje kinetike makroporoznog polimera impregnisanog 2-nitrofeniloktiletrom korišćenjem modela pseudo-prvog reda [147].

Na slikama 4.6.2. i 4.6.3. su prikazani grafici dobijeni primenom navedenih kinetičkih modela za uzorke PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta.

Na osnovu odgovarajućih jednačina izračunati su relevantni parametri za primenjene kinetičke modele i rezultati su prikazani u tabeli 4.6.3. zajedno sa eksperimentalno dobijenim maksimalnim kapacitetima sorpcije PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta za $^{99m}\text{TcO}_4^-$.



Slika 4.6.2. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovičevog modela za sorpciju $^{99m}\text{TcO}_4^-$ iz vodenog rastvora pomoću PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta.



Slika 4.6.3. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela: (a) unutarčestičnog, (b) Bangamovog, (c) Bojdovog i (d) Mek Kejevog modela za sorpciju $^{99m}\text{TcO}_4^-$ iz vodenog rastvora pomoću PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta.

Tabela 4.6.3. Maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri za sorpciju $^{99m}\text{TcO}_4^-$ na PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta za primenjene kinetičke modele.

| Uzorak | PGME-60/40-deta | PGME-80/20-deta |
|--|-----------------|-----------------|
| Q_e^{eksp} , MBq g ⁻¹ | 25,8 | 25,5 |
| Model pseudo-prvog reda | | |
| k_1 , min ⁻¹ | 0,025 | 0,017 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, MBq g ⁻¹ | 21,6 | 20,2 |
| R^2 | 0,993 | 0,981 |
| Model pseudo-drugog reda | | |
| k_2 , g MBq ⁻¹ min ⁻¹ | 0,003 | 0,002 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, MBq g ⁻¹ | 26,0 | 25,8 |
| h , MBq g ⁻¹ min ⁻¹ | 2,22 | 1,58 |
| R^2 | 0,999 | 0,999 |
| Elovičev model | | |
| a_e , MBq g ⁻¹ min ⁻¹ | 3,59 | 4,58 |
| b_e , g MBq ⁻¹ | 0,176 | 0,214 |
| R^2 | 0,981 | 0,972 |
| Model unutarčestične difuzije | | |
| C_{id} , MBq g ⁻¹ | 1,59 | 3,94 |
| k_{id} , MBq g ⁻¹ min ^{-0,5} | 2,48 | 1,88 |
| R^2 | 0,952 | 0,999 |
| Bangamov model | | |
| $k_b \cdot 10^3$, g ⁻¹ | 0,054 | 0,066 |
| A | 0,532 | 0,438 |
| R^2 | 0,847 | 0,924 |
| Mek Kejev model | | |
| $S \cdot 10^3$, min ⁻¹ | 25,33 | 17,27 |
| R^2 | 0,995 | 0,985 |

Izračunate vrednosti koeficijenata determinacije R^2 za kinetiku pseudo-drugog reda iznosili su 0,999 za oba ispitivana uzorka, a osim toga odgovarajuće vrednosti Q_e^{eksp} i $Q_e^{\text{rač}}$ pokazuju odlično slaganje, što je indikator da se sorpcija pertehnetatnog anjona na uzorcima PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta adekvatno može opisati

kinetičkim modelom pseudo-drugog reda u celom vremenskom opsegu (tabela 4.6.3.). Elovíčev model pokazuje zadovoljavajuću saglasnost sa eksperimentalnim podacima, potvrđujući da je kinetika sorpcije $^{99m}\text{TcO}_4^-$ na ovim polimerima pseudo-drugog reda, što uključuje mogućnost da hemisorpcija, odnosno stvaranje hemijskih veza i deljenje ili razmena elektrona između sorbensa i sorbata, igra određenu ulogu u datom sistemu [176, 177, 282].

Na graficima zavisnosti Q_t od $t^{\theta,5}$ (slika 4.6.3.a) za oba uzorka zapažaju se pravolinijske zavisnosti pre ulaska u plato, potvrđujući nesumnjiv uticaj unutarčestične difuzije na proces sorpcije pertehnetatnog anjona [288]. Pozitivna vrednost odsečka krivih ukazuje na izvestan uticaj difuzije kroz granični sloj.

Razmatrajući Bangamov model (slika 4.6.3.b), dvostruki logaritam prikazane zavisnosti nije linearna funkcija logaritma vremena što pokazuje da unutarčestična difuzija nije jedini stupanj koji kontroliše brzinu sorpcije $^{99m}\text{TcO}_4^-$ [196].

Sa slike 4.6.3.c zapaža se da za oba uzorka pravolinijske zavisnosti Bt od t prolaze blizu koordinatnog početka, što ukazuje na to da sorpciju pertehnetatnog anjona određuje prvenstveno unutarčestična difuzija [186], a to potvrđuju i linearne zavisnosti sa velikim R^2 vrednostima ($\geq 0,985$) dobijene za oba uzorka za Mek Kejev kinetički model.

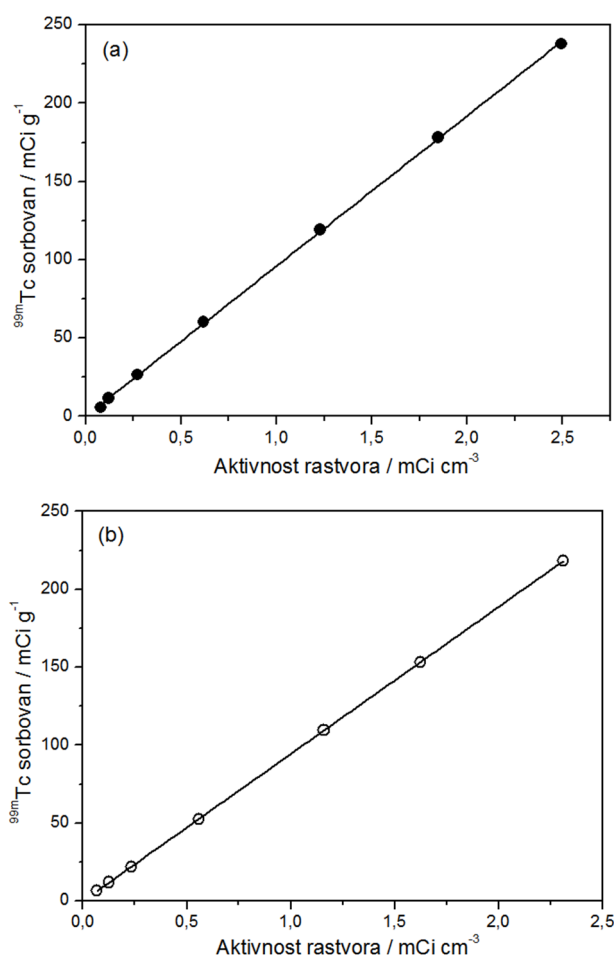
4.6.4. Adsorpcione izoterme $^{99}\text{Tc(VII)}$ na PGME-deta

Određene su adsorpcione izoterme za sorpciju $^{99m}\text{TcO}_4^-$ pomoću amino-funkcionalizovanih uzoraka PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta na 298 K za različite koncentracije rastvora: od 0,081 do 2,5 mCi cm^{-3} (3,0–92,5 MBq cm^{-3}) za PGME-60/40-deta i od 0,067 do 2,3 mCi cm^{-3} (2,5–85,1 MBq cm^{-3}) za PGME-80/20-deta i prikazane na slici 4.6.4. Za postizanje ravnoteže bilo je potrebno 180 min.

Particioni koeficijent, K_d ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), izračunat je prema jednačini:

$$K_d = \frac{S}{C_{eq}} \quad (4.10.)$$

gde S predstavlja količinu ^{99m}Tc adsorbovanu na površini adsorbensa (aktivnost po gramu kopolimera), a C_{eq} je odgovarajuća ravnotežna koncentracija ^{99m}Tc u rastvoru (aktivnost po cm^{-3} rastvora).



Slika 4.6.4. Grafik zavisnosti količine sorbovanog $^{99m}\text{Tc}(\text{VII})$ na (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-80/20-deta od ravnotežne aktivnosti rastvora (pH = 3,0).

Kao što se vidi sa slike 4.6.4., dobijene su linearne adsorpcione izoterme sa velikim vrednostima $R^2 = 0,999$ za PGME-60/40-deta i PGME-80/20-deta i izračunate vrednosti particionih koeficijenata iznose $2130 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i $1698 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, redom.

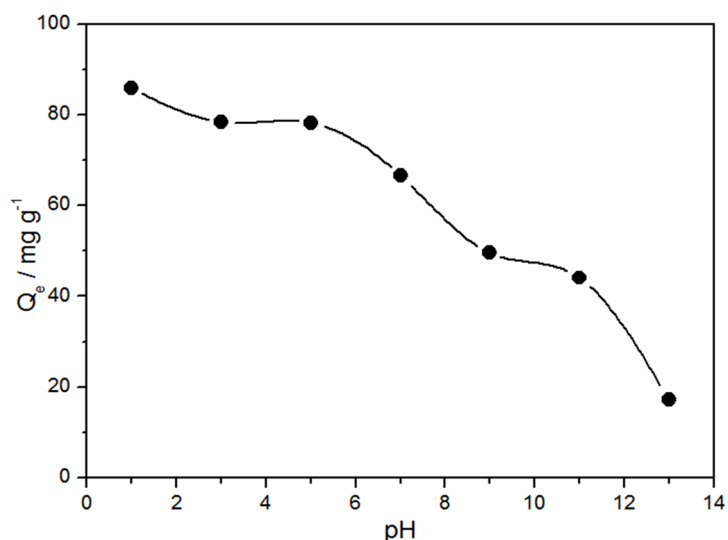
U literaturi je opisano uklanjanje pertehnetata iz kontaminirane otpadne vode pomoću nekoliko sintetičkih jako baznih jonoizmenjivačkih smola, pri čemu su takođe dobijene linearne izoterme, sa particionim koeficijentima u rasponu od $902 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ do $2370 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [289]. Za smole u obliku gela na bazi PS sa tercijarnim amino grupama, DowexTM SBR i DowexTM 2-X8, dobijene su vrednosti K_d od $1988 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i $1248 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, redom; dok je za kvaternarnu umreženu makroporoznu smolu na bazi poli(4-VP), Reillex HPQ, dobijena vrednost K_d od $2084 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

4.7. Sorpcija renijuma iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog PGME-deta

U cilju definisanja optimalnih uslova za uklanjanje većih koncentracija radioaktivnog tehnećijuma (^{99}Tc) pomoću PGME-60/40-deta, ispitano je sorpciono ponašanje njegovog neaktivnog hemijskog analoga renijuma (^{75}Re) na sobnoj temperaturi. Istražena je sorpcija perrenata na PGME-deta sa 40 mas.% EGDMA. U opsegu $\text{pH} = 1,0\text{--}14,0$ u atmosferi kiseonika preovlađuje Re(VII) u obliku ReO_4^- [134].

4.7.1. Uticaj pH na sorpciju Re(VII) na PGME-deta

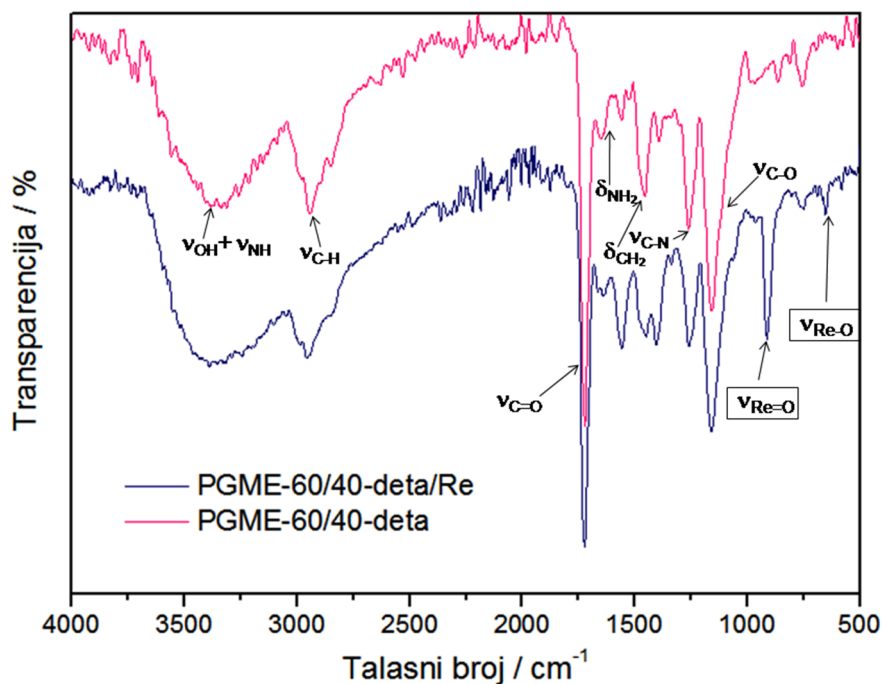
Količina sorbovanog Re(VII) u obliku perrenata na PGME-60/40-deta u zavisnosti od pH prikazana je na slici 4.7.1.



Slika 4.7.1. Zavisnost kapaciteta sorpcije PGME-60/40-deta za ReO_4^- od pH rastvora ($C_i = 1000 \text{ mg dm}^{-3}$, $t = 24 \text{ h}$, $T = 298 \text{ K}$).

Zapaža se da je kapacitet sorpcije PGME-60/40-deta za ReO_4^- najveći pri $\text{pH} \sim 1,0$ i da opada sa porastom pH. U kiseljoj sredini amino grupe ($-\text{NH}_2$) u kopolimeru PGME-deta se nalaze u svom protonovanom obliku ($-\text{NH}_3^+$) [261]. Smatra se da dolazi do jakog elektrostatičkog privlačenja između protonovanih amino grupa sorbensa i negativno naelektrisanih jona ReO_4^- što dovodi do njihovog uklanjanja iz kiselih vodenih rastvora [156].

Da bi se stekao bolji uvid u način vezivanja ReO_4^- jona za PGME-deta, snimljeni su FTIR-ATR spektri amino-funkcionalizovanog uzorka PGME-60/40-deta i istog uzorka sa adsorbovanim Re(VII) jonima, PGME-60/40-deta/Re, u frekventnom opsegu od $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ i predstavljeni na slici 4.7.2.



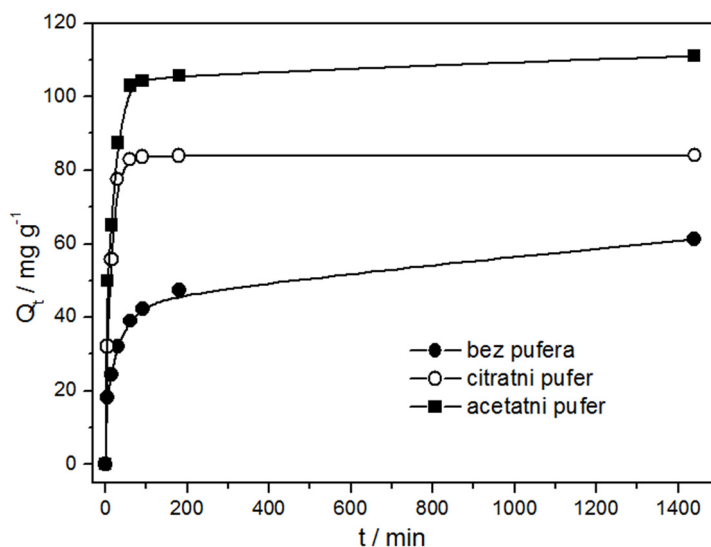
Slika 4.7.2. FTIR-ATR spektri uzoraka PGME-60/40-deta i PGME-60/40-deta/Re.

Sa spektra na slici 4.7.2. identifikovane su trake karakteristične za istežuće vibracije karbonilne estarske grupe na $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$) i trake karakteristične za istežuće i savijajuće vibracije umreženih kopolimera na $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{O})$) i $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{CH}_2)$), redom, prisutne u oba uzorka. Široka traka karakteristična za valentne vibracije na $\sim 3060\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{O}-\text{H})$) kada dolazi do vodoničnog vezivanja, kao i trake karakteristične za deformacione vibracije na ~ 1560 i 1650 cm^{-1} ($\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{NH}_2)$), i trake valentnih vibracija na $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{NH})$) i $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{N})$) ukazuju na prisustvo $-\text{NH}-$ i $-\text{NH}_2$ grupa u PGME-60/40-deta kao rezultat funkcionalizacije dietilentriaminom. Kao posledica nepotpune konverzije, zbog nepristupačnosti nekih epoksidnih grupa, prisutne su trake niskog intenziteta koje potiču od deformacionih vibracija epoksidnih prstenova PGME-60/40-deta (na 753 i 806 cm^{-1}) i PGME-60/40-deta/Re (na 758 i 806 cm^{-1}).

Kada je u pitanju sorpcija jona metala, neophodno je analizirati deo FTIR spektra u oblasti $1000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ što odgovara vezama Me–O, gde je Me metal [290]. Jasan dokaz vezivanja Re(VII) za PGME-60/40-deta je pojava jake trake na 912 cm^{-1} koja potiče od istežućih vibracija $\nu(\text{Re}=\text{O})$ i traka srednjeg intenziteta koja potiče od istežućih vibracija $\nu(\text{Re}-\text{O})$ na 648 cm^{-1} [291].

4.7.2. Određivanje količine vezanog Re(VII) na PGME-deta

Količine sorbovanog ReO_4^- u zavisnosti od vremena kontakta za uzorak PGME-60/40-deta praćene su u dejonizovanoj vodi bez pufera, u citratnom i acetatnom puferu na pH 5,0, a rezultati su prikazani na slici 4.7.3.



Slika 4.7.3. Zavisnost kapaciteta sorpcije PGME-60/40-deta od vremena kontakta za početnu koncentraciju ReO_4^- od 1000 mg dm^{-3} i pH=5,0: bez pufera, u citratnom i acetatnom puferu.

Sa slike 4.7.3. se zapaža da se količina sorbovanog ReO_4^- u početnoj fazi procesa (do $\sim 30\text{ min}$) naglo povećava, a posle toga (do $\sim 90\text{ min}$) količina sorbovanog perrenata neznatno raste i na kraju dostiže maksimalnu količinu za date eksperimentalne uslove. Nagli porast adsorbovane količine renijuma u početku sorpcije je posledica odvijanja procesa na velikom broju slobodnih aktivnih centara na površini čestica amino-funkcionalizovanog kopolimera.

Poluvreme sorpcije $t_{1/2}$, kapaciteti sorpcije posle 5 min (Q_5), 30 min (Q_{30}) i maksimalni kapacitet sorpcije (Q_{maks}) prikazani su u tabeli 4.7.1.

Tabela 4.7.1. Poluvreme sorpcije ($t_{1/2}$), kapaciteti sorpcije nakon 5 min (Q_5) i 30 min (Q_{30}) i maksimalni kapaciteti sorpcije (Q_{maks}) za sorpciju ReO_4^- na PGME-60/40-deta.

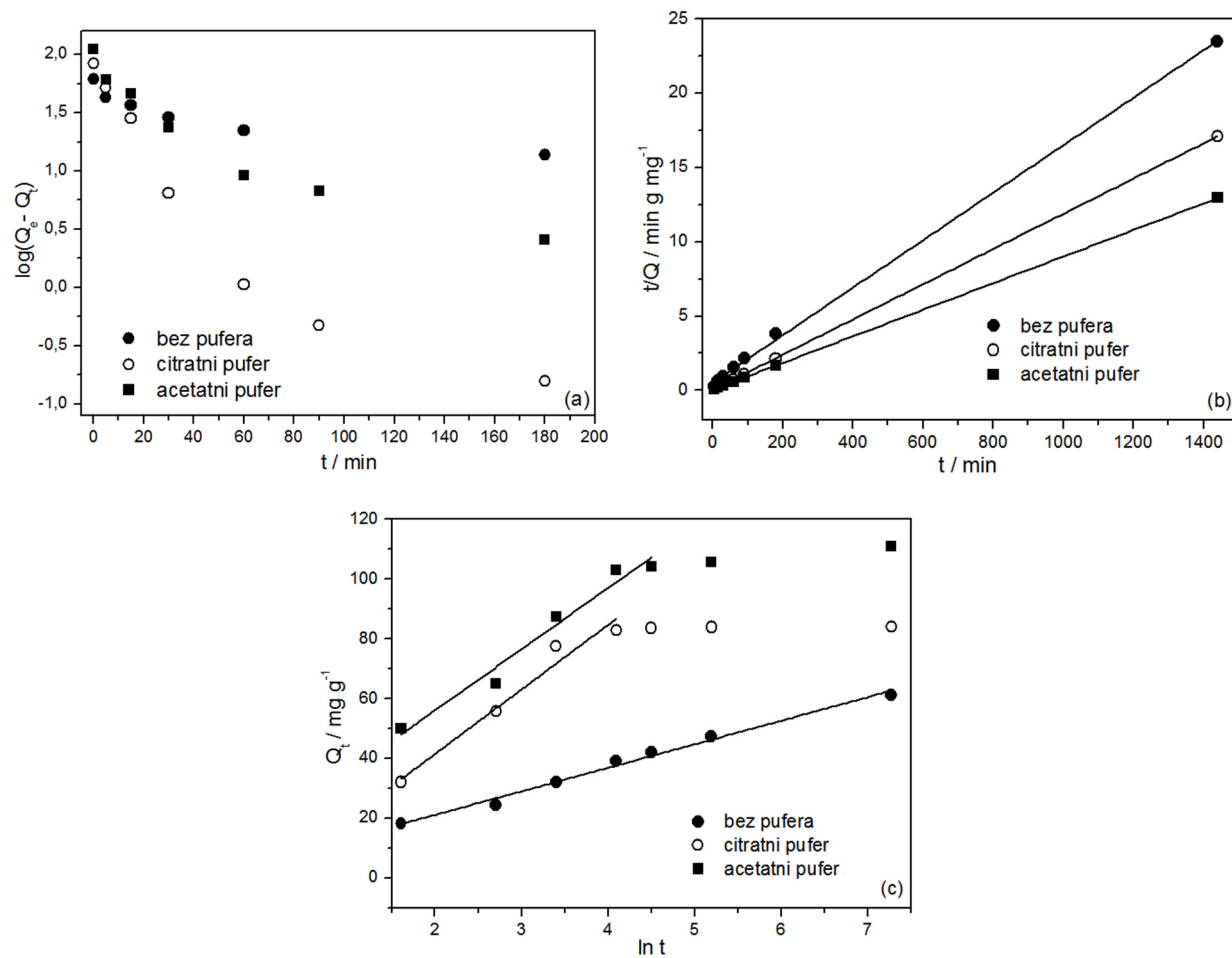
| Rastvor ReO_4^- | $t_{1/2}$, min | Q_5 , mg g ⁻¹ | Q_5 , (%) | Q_{30} , mg g ⁻¹ | Q_{30} , (%) | Q_{maks} , mg g ⁻¹ |
|--------------------------|--------------------|----------------------------|-------------|-------------------------------|----------------|---------------------------------|
| Bez pufera | 23 | 18 | 29 | 32 | 52 | 61 |
| Citratni pufer | 9 | 40 | 48 | 77 | 92 | 84 |
| Acetatni pufer | 12 | 39 | 35 | 83 | 75 | 111 |

Efikasnost uklanjanja ukupno prisutnog ReO_4^- za 180 min u citratnom puferu dostiže 74 %, u acetatnom čak 97 %, a samo 42 % u dejonizovanoj vodi. Dakle, u skoro neutralnim uslovima (pH = 5,0) i na sobnoj temperaturi posle 24 h postižu se velike vrednosti kapaciteta sorpcije ReO_4^- pomoću PGME-60/40-deta i to: 111 mg g⁻¹ u acetatnom puferu, 84 mg g⁻¹ u citratnom puferu i 61 mg g⁻¹ u dejonizovanoj vodi. U prvih 30 min maksimalna efikasnost uklanjanja je zabeležena u citratnom puferu (92 %), dok je najveći Q_{30} od 83 mg g⁻¹ postignut u acetatnom puferu.

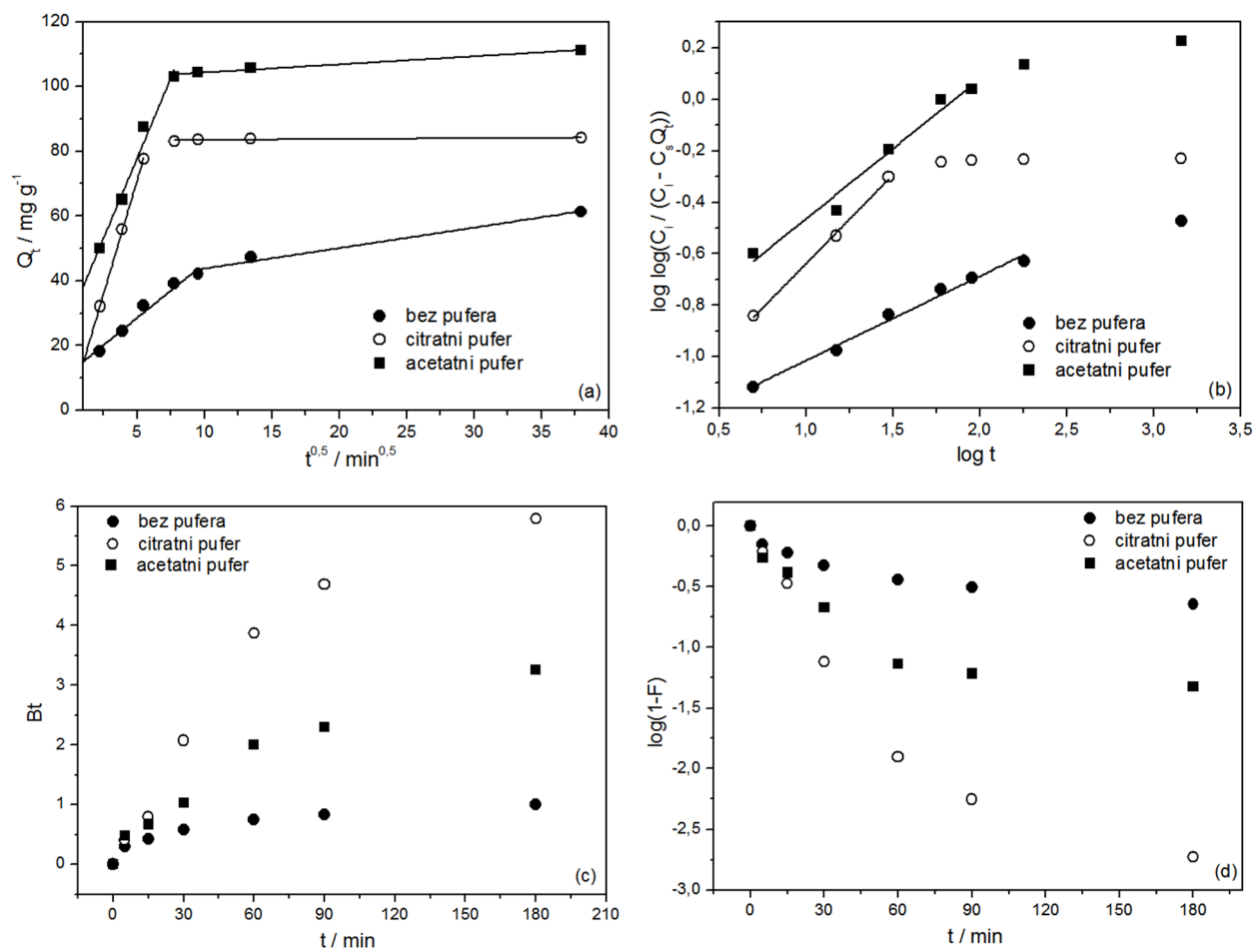
U literaturi postoje podaci vezani za izučavanje sorpcije ReO_4^- , ali se ne mogu direktno upoređivati sa podacima dobijenim za PGME-60/40-deta. Na primer, maksimalni kapacitet sorpcije ReO_4^- na kvaternizovanom kopolimeru 4-VP i DVB iznosi 60 mg g⁻¹ [8], a na ugljeničnom materijalu modifikovanom hitozanom iznosi 85,7 mg g⁻¹ (0,46 mmol g⁻¹) [292]. U eksperimentima predstavljenim u ovoj disertaciji pokazano je da se dodatkom relativno neškodljivog anjona sirćetne kiseline do postizanja vrednosti pH = 5,0, uz nepromenjene ostale eksperimentalne uslove, maksimalni kapacitet PGME-60/40-deta za perrenat povećava skoro dva puta. Imajući u vidu eventualnu praktičnu primenu ovog sorbensa, to je rezultat od velikog značaja.

4.7.3. Modelovanje kinetike sorpcije Re(VII) na PGME-deta

Da bi se ispitaio mehanizam sorpcije perrenatnog anjona pomoću PGME-deta i odredio najsporiji stupanj procesa sorpcije, eksperimentalni rezultati za uzorak PGME-60/40-deta analizirani su korišćenjem reakcionih i difuzionih kinetičkih modela u linearizovanom obliku. Na slikama 4.7.4. i 4.7.5. su prikazani odgovarajući grafici dobijeni primenom navedenih kinetičkih modela, a maksimalni kapaciteti sorpcije i relevantni kinetički parametri za primenjene kinetičke modele prikazani su u tabeli 4.7.2.



Slika 4.7.4. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovičevog modela za sorpciju ReO_4^- iz vodenog rastvora pomoću PGME-60/40-deta (bez pufera, sa citratnim i acetatnim puferom, $\text{pH} = 5,0$, $T = 298 \text{ K}$, $C_i = 1000 \text{ mg dm}^{-3}$).



Slika 4.7.5. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela: (a) unutarčestičnog, (b) Bangamovog, (c) Bojdovog i (d) Mek Kejevog modela za sorpciju ReO_4^- iz vodenog rastvora pomoću PGME-60/40-deta (bez pufera, sa citratnim i acetatnim puferom, $\text{pH} = 5,0$, $T = 298 \text{ K}$, $C_i = 1000 \text{ mg dm}^{-3}$).

Tabela 4.7.2. Maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri za primenjene kinetičke modele za sorpciju ReO_4^- pomoću PGME-60/40-deta.

| | Bez pufera pH=5,0 | Citratni pufer | Acetatni pufer |
|---|-------------------|----------------|----------------|
| Q_e^{eksp} , mg g ⁻¹ | 61 | 84 | 111 |
| Model pseudo-prvog reda | | | |
| $k_1 \cdot 10^3$, min ⁻¹ | 6,22 | 35,5 | 16,1 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mg g ⁻¹ | 38 | 33 | 52 |
| R^2 | 0,901 | 0,845 | 0,737 |
| Model pseudo-drugog reda | | | |
| $k_2 \cdot 10^3$, g mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0,488 | 3,349 | 1,150 |
| h , mg g ⁻¹ min ⁻¹ | 1,91 | 23,3 | 14,4 |
| $t_{1/2}$, min | 32,8 | 3,6 | 7,8 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mg g ⁻¹ | 63 | 83 | 111 |
| R^2 | 0,999 | 0,999 | 0,999 |
| Elovičev model | | | |
| a_e , mg g ⁻¹ min ⁻¹ | 15,72 | 20,04 | 42,84 |
| b_e , g mg ⁻¹ | 0,13 | 0,046 | 0,049 |
| R^2 | 0,990 | 0,969 | 0,971 |
| Model unutarčestične difuzije | | | |
| k_{1id} , mg g ⁻¹ min ^{-0,5} | 3,37 | 14,1 | 9,91 |
| C_{1id} , mg g ⁻¹ | 11,8 | 0,886 | 28,5 |
| R^2 | 0,976 | 0,999 | 0,982 |
| k_{2id} , mg g ⁻¹ min ^{-0,5} | 0,634 | — | 0,682 |
| C_{2id} , mg g ⁻¹ | 37,4 | — | 35,6 |
| R^2 | 0,980 | — | 0,951 |
| Bojdov model | | | |
| $k_b \cdot 10^3$, g ⁻¹ | 0,524 | 0,541 | 1,11 |
| α | 0,046 | 0,047 | 0,097 |
| R^2 | 0,988 | 0,997 | 0,973 |
| Mek Kejev model | | | |
| $S \cdot 10^3$, min ⁻¹ | 4,21 | 1,25 | 0,773 |
| R^2 | 0,885 | 0,964 | 0,977 |

Kinetički model pseudo-prvog reda nije primenljiv za dati sorpcioni sistem jer su vrednosti R^2 male. S druge strane, vrednosti $Q_e^{\text{rač}}$ izračunate iz modela pseudo-drugog reda su skoro identične vrednostima Q_e^{eksp} , sa $R^2 = 0,999$. Može se zaključiti da model pseudo-drugog reda najbolje opisuje sorpciju ReO_4^- pomoću PGME-60/40-deta. Saglasnost eksperimentalnih rezultata sa modelom pseudo-drugog reda i Elovičevim modelom ukazuje na to da je hemisorpcija u nekoj meri prisutna u sistemu vodeni rastvor ReO_4^- –PGME-60/40-deta [176, 177, 282].

Analiza kinetičkih podataka difuzionim modelima je ukazala na izražen uticaj porozne strukture sorbensa (unutarčestična difuzija, i difuzija kroz film), kao i prilikom ispitivanja sorpcije oksianjona hroma i tehnecijuma na PGME-deta. U slučaju perrenata, pokazalo se da brzina difuzije u procesu sorpcije (tabela 4.7.2.) veoma zavisi od prisustva i vrste pufera u vodenom rastvoru, koji su prisutni u koncentracijama reda veličine $\sim 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Na sva tri grafika zavisnosti Q_t od $t^{0,5}$ (slika 4.7.5.a) zapažaju se po dve pravolinijske zavisnosti različitih nagiba što potvrđuje uticaj unutarčestične difuzije kroz mezopore i makropore na proces sorpcije perrenatnog anjona [185]. Pozitivna vrednost odsečaka na y -osi ukazuje na izvestan uticaj difuzije kroz granični sloj, dok sam izgled zavisnosti potvrđuje postojeći uticaj unutarčestične difuzije na brzinu sorpcije, naročito izražen u vodenom rastvoru bez pufera na $\text{pH} = 5,0$, što znači da prisustvo pufera olakšava difuziju perrenata kroz pore. U ovom slučaju je očigledno da je proces sorpcije znatno sporiji što pokazuju i izračunate k_{1id} vrednosti (tabela 4.7.2.). Logično je pretpostaviti da se anjoni pufera elektrostatički vezuju za protonovane amino grupe sorbensa, a zatim dolazi do povoljne izmene sa perrenatom, jer karakteristike oksianjona Re(VII) ukazuju na prirodni afinitet hidrofobnih jedinjenja za izmenu ReO_4^- u odnosu na druge anjone u vodenom rastvoru [134]. Primena Bangamovog, Bojdovog i Mek Kejevog modela potvrđuje zaključke donete na osnovu modela unutarčestične difuzije o sorpciji ReO_4^- na PGME-60/40-deta u različitim vodenim sistemima.

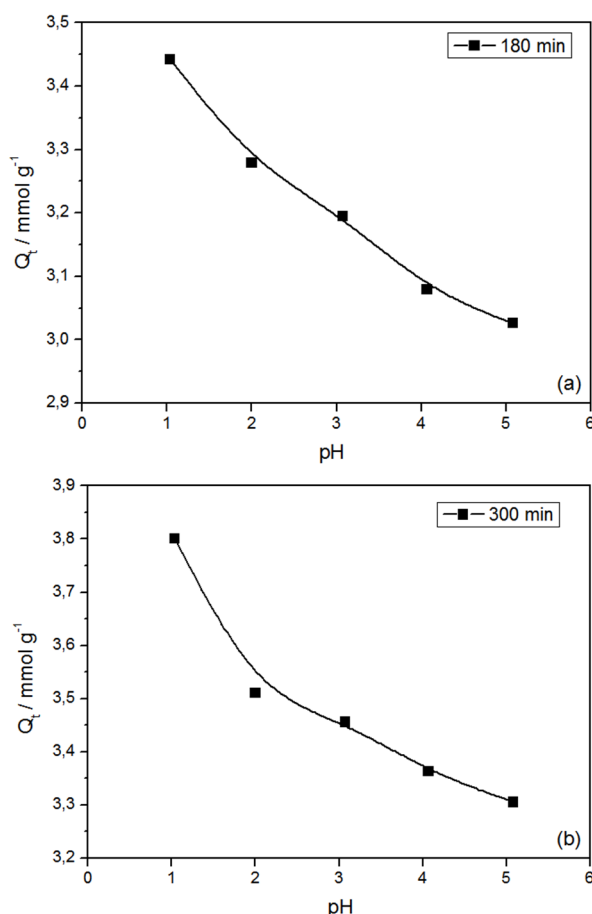
4.8. Sorpcija molibdena iz vodenih rastvora pomoću makroporoznog PGME-deta

Sorpcija Mo(VI) iz vodenih rastvora šaržnom metodom pri nekompetitivnim uslovima istražena je na amino-funkcionalizovanom uzorku PGME-60/40-deta.

4.8.1. Uticaj pH na sorpciju Mo(VI) na PGME-deta

Najbitniji parametar koji presudno utiče na sorpciju metala je pH rastvora, od čega zavisi specijacija u ovom slučaju Mo(VI) oksianjona i naelektrisanje površine čestica sorbensa u vodenom rastvoru. U zavisnosti od pH i ukupne koncentracije metala, Mo(VI) može postojati u obliku anjonskih mononuklearnih i polinuklearnih vrsta [159]. U alkalnim i neutralnim vodenim rastvorima, oksianjoni molibdena postoje u obliku MoO_4^{2-} jona, dok u opsegu pH 2,0–6,0, preovlađuje heptamolibdatni anjon $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [169], koji pri niskim pH vrednostima biva protonovan, pri čemu nastaju polinuklearne hidrolizovane anjonske vrste kao što su $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$ i $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$ [159, 293, 294].

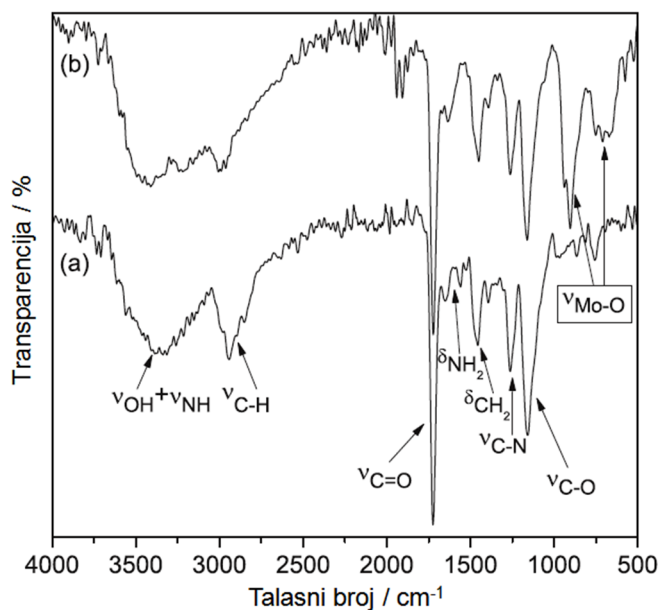
Uticaj pH na sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-deta je ispitivan variranjem pH vrednosti rastvora u opsegu 1,0–5,0, a rezultati su prikazani na slici 4.8.1.



Slika 4.8.1. Zavisnost kapaciteta sorpcije Mo(VI) na PGME-60/40-deta od vrednosti pH za vreme kontakta (a) $t = 180$ min i (b) $t = 300$ min ($C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$).

Zapaža se da kapacitet sorpcije opada sa povećanjem pH vrednosti što se može pripisati uspostavljanju elektrostatičkih interakcija između Mo(VI) anjona i protonovanih amino grupa sorbensa. Što je pH vrednost niža, to je sve veći broj protonovanih amino grupa PGME-60/40-deta. Negativno naelektrisane Mo(VI) oksianjonske vrste prisutne su u manjoj ili većoj meri u celom ispitivanom opsegu pH [159]. Maksimalni kapacitet sorpcije PGME-deta za oksianjone Mo(VI) se dostiže na pH 1,0, kada je najveći broj amino grupa u protonovanom obliku. Imajući u vidu da ovako ekstremne pH vrednosti predstavljaju dodatni ekološki problem, preostali eksperimenti vezani za sorpciju Mo(VI) su vršeni na izabranom pH = 2,0.

Da bi se stekao bolji uvid u način vezivanja Mo(VI) jona za PGME-deta, snimljeni su FTIR-ATR spektri amino-funkcionalizovanog uzorka PGME-60/40-deta i istog uzorka sa adsorbovanim Mo(VI) jonima, PGME-60/40-deta/Mo, u frekventnom opsegu od 4000–400 cm^{-1} i predstavljeni na slici 4.8.2.



Slika 4.8.2. FTIR-ATR spektri uzoraka (a) PGME-60/40-deta i (b) PGME-60/40-deta/Mo.

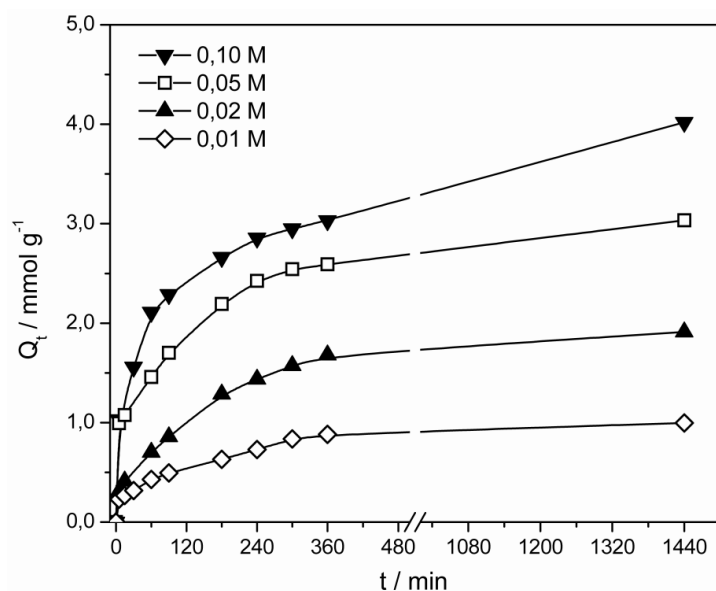
Uočeno je da su trake karakteristične za karbonilne estarske valentne vibracije na $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$), kao i trake karakteristične za umrežene kopolimere i to valentne vibracije na $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{O})$), deformacione vibracije metilenske grupe na $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{CH}_2)$) i traka istežuće vibracije $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{H})$) prisutne u oba

uzorka. Široka traka na $\sim 3060\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ koja potiče od istežućih vibracija vodonično vezanih amino grupa i hidroksilnih grupa ($\nu(\text{N-H}) + \nu(\text{O-H})$) i traka istežuće vibracije na $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-N})$), trake savijajućih vibracija na ~ 1560 i $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{NH}_2)$), kao i trake koje potiču od istežućih vibracija na $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{NH})$) ukazuju na prisustvo $-\text{NH}-$ i $-\text{NH}_2$ grupa u PGME-60/40-deta kao rezultat funkcionalizacije sa dietilentriaminom. Kao posledica nepotpune konverzije epoksidnih grupa, prisutne su trake malog intenziteta koje potiču od deformacionih vibracija epoksidnih prstenova kod PGME-60/40-deta (na 753 i 806 cm^{-1}) i kod PGME-60/40-deta/Mo (na 752 cm^{-1}).

U spektru PGME-60/40-deta/Mo su nestale trake koje potiču od savijajućih vibracija na $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$, 1650 cm^{-1} ($\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{NH}_2)$), što ukazuje na vezivanje Mo(VI) za PGME-60/40-deta. Očigledan dokaz vezivanja Mo(VI) za PGME-60/40-deta je i pojava traka na 660 , 713 , 902 i 941 cm^{-1} koje potiču od istežućih vibracija veza Mo-O, Mo-O-Mo i Mo=O [290, 295].

4.8.2. Određivanje količine vezanog Mo(VI) na PGME-deta

U okviru ove disertacije ispitivan je uticaj vremena kontakta na količinu sorbovanog Mo(VI) na PGME-60/40-deta (slika 4.8.3.), pri $\text{pH} = 2,0$ i $T = 298\text{ K}$, u trajanju od 24 h, u opsegu početnih koncentracija $C_i = 0,01\text{--}0,10\text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 4.8.3. Zavisnost kapaciteta sorpcije PGME-60/40-deta od vremena kontakta za navedene početne koncentracije Mo(VI) jona.

Sa slike 4.8.3. se zapaža da se u početnoj fazi procesa količina vezanih Mo(VI) jona povećava i da se nakon 30 min proces sorpcije usporava. Vremenski profili kapaciteta sorpcije Mo(VI) imaju izgled glatkih, kontinualnih krivih bez platoa, izuzev za najnižu početnu koncentraciju ($C_i = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), što ukazuje na moguću višeslojnu adsorpciju na površini čestica kopolimera [296]. Uprkos tome što se ne dostiže ravnoteža, može se konstatovati da količina sorbovanih Mo(VI) jona za $C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ na 298 K dostiže vrednost od $4,02 \text{ mmol g}^{-1}$, odnosno, molarni odnos Mo(VI)/amino grupe iznosi 0,80.

Za uklanjanje Mo(VI) jona iz vodenih rastvora u literaturi su opisani različiti materijali, kao što su aktivni ugalj [173, 174], pirit i getit [170], glinica [171], itd. Dat je pregled odabranih sorbenasa iz studija objavljenim u poslednjoj deceniji u tabeli 4.8.1. da bi se procenila efikasnost i mogućnost praktične upotrebe uzoraka PGME-deta za uklanjanje Mo(VI) jona iz vodenih rastvora. Navedeni podaci su dobijeni pri različitim eksperimentalnim uslovima, tako da njihovo direktno uporedno analiziranje nije moguće.

Tabela 4.8.1. Pregled izabranih sorbenasa korišćenih za sorpciju Mo(VI).

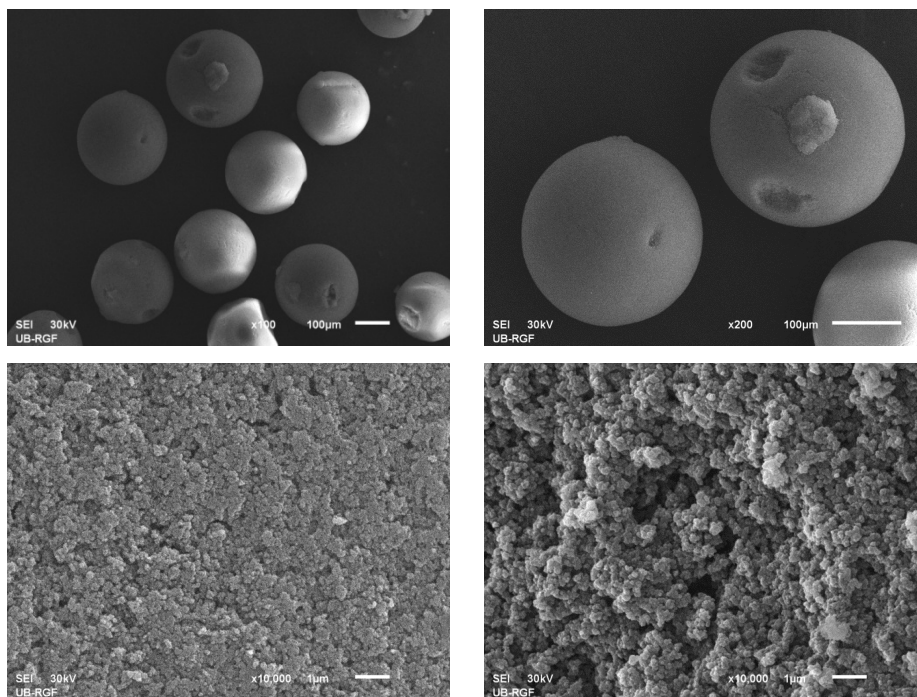
| Sorbens | pH | T , K | $C_i \cdot 10^{-3}$, mol dm ⁻³ | Q_{maks} , mmol g ⁻¹ | Ref. |
|---|---------|------------|---|--------------------------------------|-------|
| Magnetični GMA/DVB/TEP ^a | 2,0 | 333 | 8 | 5,6 | [169] |
| Magnetični GMA/MBA/TEP ^b | 2,0 | 333 | 8 | 7,6 | [169] |
| Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 5,0 | 306 | 1 | 0,3 | [297] |
| Nanočestice | | | | | |
| DAPSH-APTES@SiO ₂ ^c | 5,0 | 298 | 6,3 | 1,2 | [298] |
| Zn-Al sulfat LDH ^d | 7,0–8,0 | 318 | 16 | 0,53 | [299] |
| Ugljenične nanocevi | 7,0 | 318 | 10 | 0,2 | [300] |
| Akagenit ($\beta\text{-FeOOH}$) | 7,0 | 333 | 0,2 | 4,2 | [301] |

Legenda: ^aGMA/DVB/TEP: kopolimer GMA i DVB funkcionalizovan tetra-etilenpentaminom (TEP), ^bGMA/MBA/TEP: kopolimer GMA i *N,N*-metilenbisakrilamida (MBA) funkcionalizovan sa TEP, ^cDAPSH-APTES@SiO₂: silicijum funkcionalizovan 2,6-diacetilpiridin-monosalicilohidrazonom, LDH^d: slojeviti hidroksidi

Vrednosti Q_{maks} za sorbense navedene u tabeli 4.8.1. kreću se u širokom rasponu od 0,2 mmol g⁻¹ za ugljenične nanocevi [300] do približno 4,2 mmol g⁻¹ za akagenit [301]. Za GMA/DVB/TEP (kopolimer GMA i DVB funkcionalizovan tetraetilen-pentaminom) dobijena je vrednost od 5,6 mmol g⁻¹ [169], a za magnetični kopolimer GMA i *N,N*-metilenbisakrilamida (MBA) funkcionalizovan sa TEP dostiže se vrednost maksimalnog kapaciteta od 7,6 mmol g⁻¹ [169].

U cilju daljeg razumevanja sorpcije Mo(VI) na PGME-deta, snimljene su SEM mikrografije i EDS spektri površine i preseka čestica PGME-60/40-deta/Mo.

Morfologija površine čestica, kao i površine poprečnog preseka čestice uzorka PGME-60/40-deta/Mo, ispitana metodom SEM, prikazana je na slici 4.8.4.



Slika 4.8.4. SEM mikrografije čestica PGME-60/40-deta/Mo: (a) pri uvećanju od 100x, (b) pri uvećanju od 200x, (c) površina čestica pri uvećanju od 10000x i (d) površina poprečnog preseka čestice pri uvećanju od 10000x.

SEM/EDS analiza potvrđuje prisustvo svih očekivanih elemenata (C, O, N i Mo). Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.8.2.

Tabela 4.8.2. Rezultati SEM/EDS analize PGME-60/40-deta/Mo.

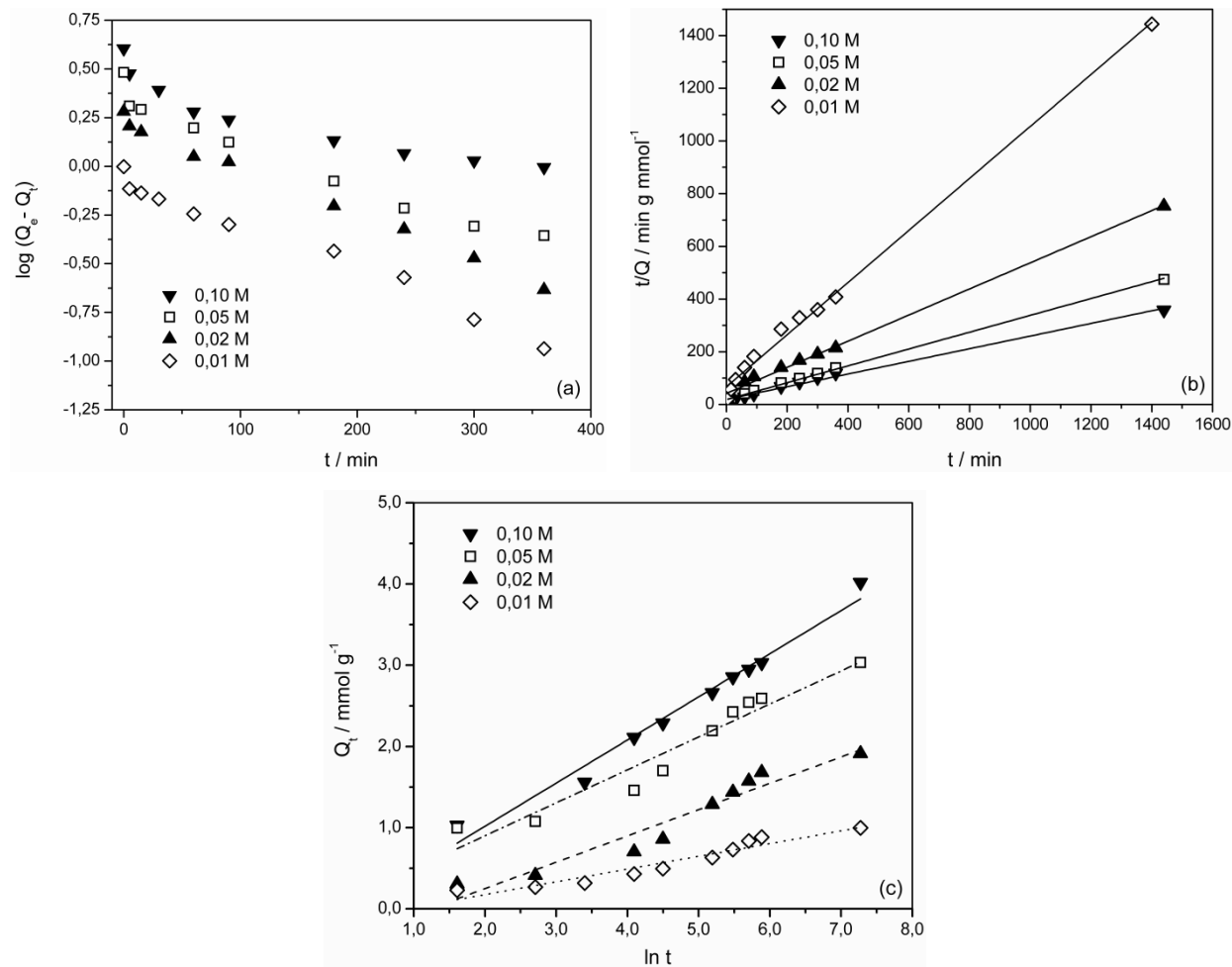
| Element | Površina čestice | | Poprečni presek | |
|---------|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Maseni % | Atomski % | Maseni % | Atomski % |
| C-K | 22,6 | 33,9 | 23,8 | 34,4 |
| N-K | 9,0 | 11,5 | 8,2 | 10,1 |
| O-K | 44,9 | 50,3 | 47,9 | 51,9 |
| Mo-L | 23,4 | 4,4 | 20,0 | 3,6 |

Kao što se vidi, procenat azota je skoro isti na površini čestice i na poprečnom preseku što navodi na zaključak da se reakcija epoksi grupa sa dietilentriaminom dešava u istoj meri i na površini i u unutrašnjosti makroporoznih čestica. EDS analiza je pokazala da se značajna količina molibdena vezuje za amino grupe na spoljnoj površini čestica (23,4 %), kao i unutar porozne strukture (20,0 %), čime se potvrđuje značaj unutarčestične difuzije, kao najsporijeg stupnja koji određuje ukupnu brzinu sorpcije Mo(VI).

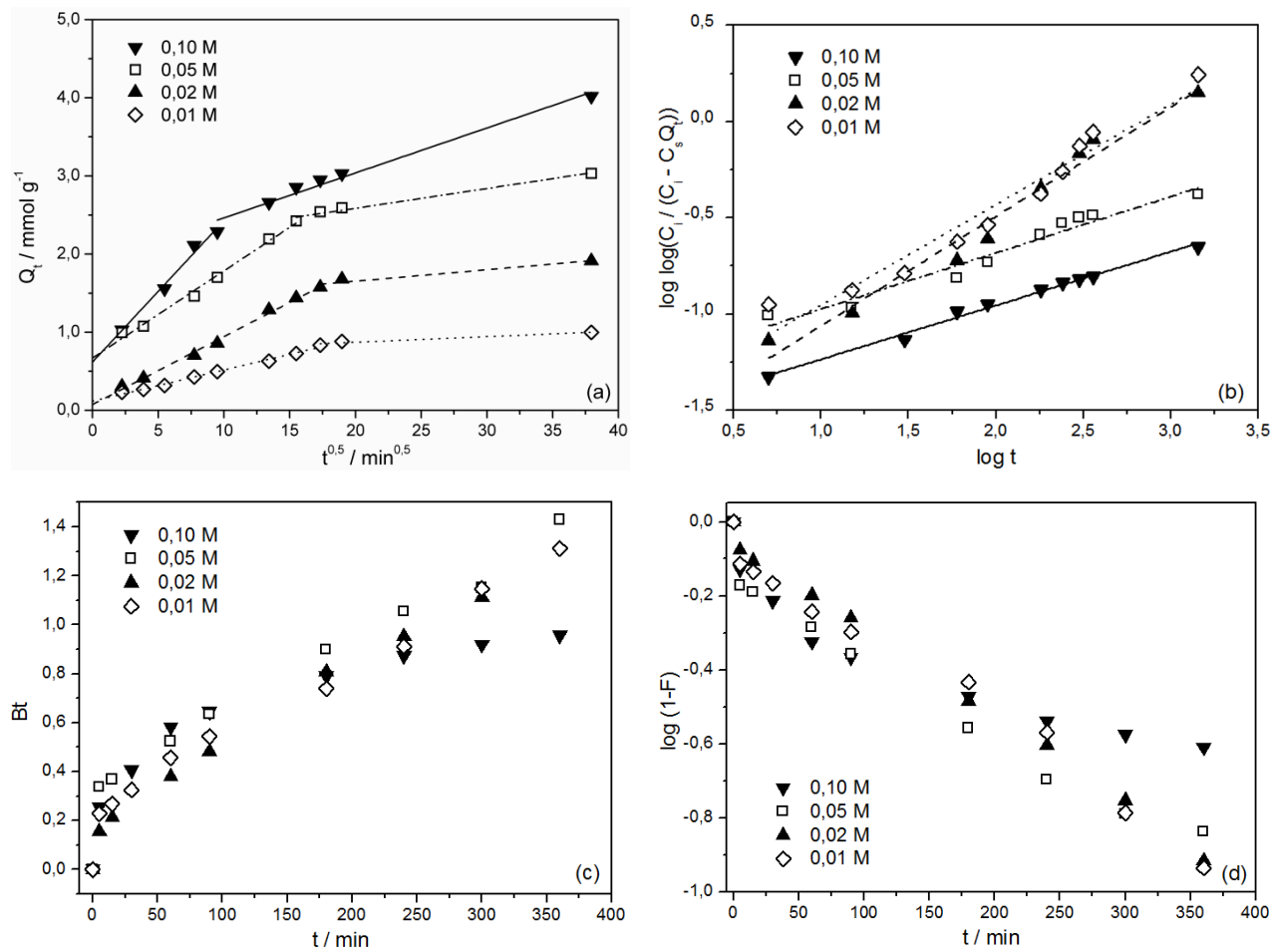
4.8.3. Modelovanje kinetike sorpcije Mo(VI) na PGME-deta

U svrhu ispitivanja mehanizma sorpcije Mo(VI) pomoću sorbensa PGME-deta i određivanja najsporijeg stupnja procesa sorpcije, eksperimentalni rezultati su analizirani korišćenjem reakcionih i difuzionih kinetičkih modela u linearizovanom obliku za uzorak PGME-60/40-deta.

Na slikama 4.8.5. i 4.8.6. su prikazani odgovarajući grafici dobijeni primenom prethodno navedenih kinetičkih modela za uzorak PGME-60/40-deta, a maksimalni kapaciteti sorpcije i relevantni kinetički parametri za primenjene kinetičke modele predstavljeni su u tabeli 4.8.3. Na osnovu jednačine pseudo-prvog reda sa odgovarajućih grafika su određene vrednosti Q_e^{rac} i k_1 , a na osnovu jednačine pseudo-drugog reda parametri Q_e^{rac} i k_2 . Na osnovu Elovičeve jednačine određeni su parametri a_e i b_e . Na osnovu modela unutarčestične difuzije određene su vrednosti k_{id} i C_{id} , na osnovu Bangamovog modela parametri k_b i α , a na osnovu Mek Kejevog modela parametar S .



Slika 4.8.5. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovičevog modela za sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta za navedene početne koncentracije rastvora Mo(VI).



Slika 4.8.6. Grafički prikaz linearizovanog oblika kinetičkih modela: (a) unutarčestičnog, (b) Bangamovog, (c) Bojdovog i (d) Mek Kejevog modela za sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta za navedene početne koncentracije rastvora Mo(VI).

Tabela 4.8.3. Maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri za sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta za različite početne koncentracije za primenjene kinetičke modele (pH = 2,0; $T = 298\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).

| | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|
| C_i , mol dm ⁻³ | 0,10 | 0,05 | 0,02 | 0,01 |
| Q_e^{eksp} , mmol g ⁻¹ | 4,02 | 3,03 | 1,91 | 1,00 |
| Q_e^{eksp} , mg g ⁻¹ | 386 | 291 | 183 | 96 |
| Model pseudo-prvog reda | | | | |
| $k_1 \cdot 10^3$, min ⁻¹ | 3,38 | 5,07 | 5,53 | 5,30 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 2,82 | 2,24 | 1,70 | 0,84 |
| R^2 | 0,867 | 0,959 | 0,994 | 0,981 |
| Model pseudo-drugog reda | | | | |
| $k_2 \cdot 10^3$, g mmol ⁻¹ min ⁻¹ | 3,01 | 5,53 | 5,89 | 12,9 |
| h , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 0,0141 | 0,0240 | 0,0542 | 0,0522 |
| $Q_e^{\text{rač}}$, mmol g ⁻¹ | 4,16 | 3,13 | 2,02 | 1,04 |
| R^2 | 0,992 | 0,997 | 0,996 | 0,995 |
| Elovičev model | | | | |
| a_e , mmol g ⁻¹ min ⁻¹ | 0,487 | 0,502 | 0,095 | 0,065 |
| b_e , g mmol ⁻¹ | 1,88 | 2,46 | 3,08 | 6,37 |
| R^2 | 0,977 | 0,934 | 0,933 | 0,928 |
| Model unutarčestične difuzije | | | | |
| k_{1id} , mmol g ⁻¹ min ^{-0,5} | 0,181 | 0,115 | 0,087 | 0,040 |
| C_{1id} , mmol g ⁻¹ | 0,618 | 0,671 | 0,074 | 0,117 |
| R^2 | 0,987 | 0,992 | 0,995 | 0,994 |
| $k_{2id} \cdot 10^3$, mmol g ⁻¹ min ^{-0,5} | 57,6 | 25,3 | 14,7 | 7,16 |
| C_{2id} , mmol g ⁻¹ | 1,89 | 2,08 | 1,36 | 0,737 |
| R^2 | 0,978 | 0,982 | 0,944 | 0,954 |
| Bangamov model | | | | |
| $k_b \cdot 10^3$, g ⁻¹ | 0,352 | 0,622 | 0,271 | 0,387 |
| A | 0,280 | 0,296 | 0,568 | 0,521 |
| R^2 | 0,990 | 0,957 | 0,973 | 0,950 |
| Mek Kejev model | | | | |
| S , min ⁻¹ | 2,99 | 4,61 | 5,30 | 5,07 |
| R^2 | 0,921 | 0,988 | 0,999 | 0,986 |

Kao što se vidi sa slike 4.8.5.a i 4.8.5.b i iz podataka u tabeli 4.8.3., sorpcija Mo(VI) na PGME-60/40-deta ne prati kinetiku pseudo-prvog reda. Za kinetički model pseudo-drugog reda dobijena je linearna zavisnost, sa koeficijentima determinacije $R^2 > 0,99$ i vrednostima $Q_e^{\text{rač}}$ koje se dobro slažu sa Q_e^{eksp} .

Vrednosti b_e izračunate pomoću Elovičevog modela smanjuju se sa povećanjem početne koncentracije Mo(VI), što ukazuje na broj dostupnih aktivnih mesta na površini čestica raspoloživih za sorpciju i što predstavlja karakteristiku sorbensa, koji je u svim eksperimentima prisutan u istoj količini [302]. Smatra se da odsečak na y-osi $\ln a_e b_e / b_e$ predstavlja količinu metala vezanu u početnoj fazi sorpcije, dok je $1/b_e$ mera brzine sorpcije u zavisnosti od vremena tokom spore faze sorpcije [181, 303]. Na slici 4.8.5.c vidljivo je da $\ln a_e b_e / b_e$ raste sa porastom koncentracije. Velike vrednosti R^2 za model pseudo-drugog reda i Elovičev model ($R^2 > 0,93$) upućuju na to da hemisorpcija igra važnu ulogu u sistemu vodeni rastvor Mo(VI)–PGME-60/40-deta [176, 177, 282].

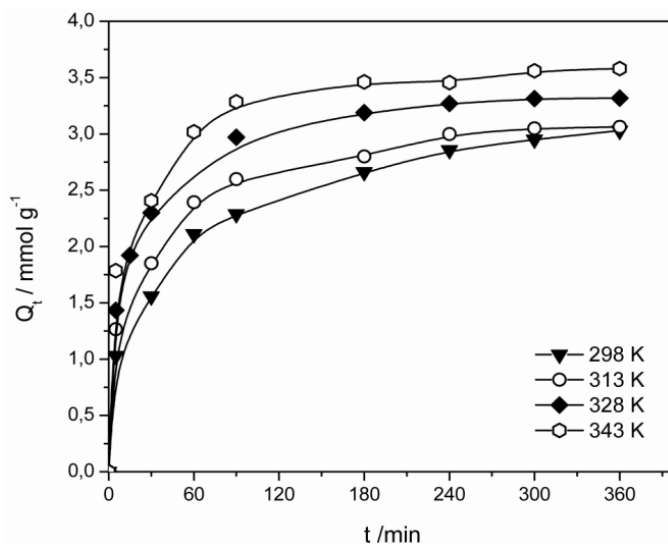
Brojni radovi posvećeni su izučavanju sorbenasa sa razvijenom poroznom strukturom i širokom raspodelom porozne strukture [194, 304, 305]. U literaturi se smatra da višelinearni grafici zavisnosti Q_t od $t^{0,5}$ nastaju kao rezultat posebnih faza unutarčestične difuzije u makro-, mezo- i mikroporoznu strukturu sorbensa [181]. Sa slike 4.8.6.a se vidi da su zavisnosti Q_t od $t^{0,5}$ pravolinijske, sa velikim vrednostima R^2 . Zapaža se prisustvo dveju pravih sa različitim nagibom za sve koncentracije, što ukazuje na sorpciju na spoljašnjoj površini čestica i u makroporama, što je ujedno i najbrža faza sorpcije, kao i prisustvo faze koja se može pripisati unutarčestičnoj difuziji kroz mezopore [306].

Odsustvo treće faze koja se u literaturi pripisuje difuziji kroz mikropore, objašnjava se velikim hidratisanim prečnikom Mo(VI) polinuklearnih anjonskih vrsta, što predstavlja sternu smetnju i onemogućava prilaz aktivnim mestima u mikroporama [185, 307]. Razvijena porozna struktura i postojanje makropora i mezopora u PGME-60/40-deta omogućuje efikasnu difuziju Mo(VI) do aktivnih mesta za sorpciju. Vremenom dolazi do smanjenja dimenzija pora, zbog difuzije molibdata u unutrašnju strukturu sorbensa, uzrokujući smanjenje slobodnog puta Mo(VI) vrsta u porama i blokiranje pora [185]. Iz tabele 4.8.3. vidi se da vrednost k_{id} raste sa povećanjem koncentracije, zbog većeg fluksa metalnih jona na ulazu u poroznu mrežu sorbensa [308].

Posmatranjem grafičkog prikaza Bojdovog modela tj. zavisnosti Bt od t (slika 4.8.6.c) vidi se da ne postoje velika odstupanja od linearnosti za sve ispitane koncentracije i da su vrednosti Bt za $t = 0$ blizu koordinatnog početka, što ukazuje na to da brzinom sorpcije Mo(VI) na PGME-60/40-deta uglavnom upravlja unutarčestična difuzija. Do istog zaključka se dolazi posmatrajući grafike zavisnosti $\log(1-F)$ od t (4.8.6.d) dobijene primenom Mek Kejevog modela ($R^2 \geq 0,921$), što potvrđuje da na sorpciju najviše utiče unutarčestična difuzija, uz neznatan uticaj difuzije kroz film.

4.8.4. Uticaj temperature na sorpciju Mo(VI) na PGME-deta

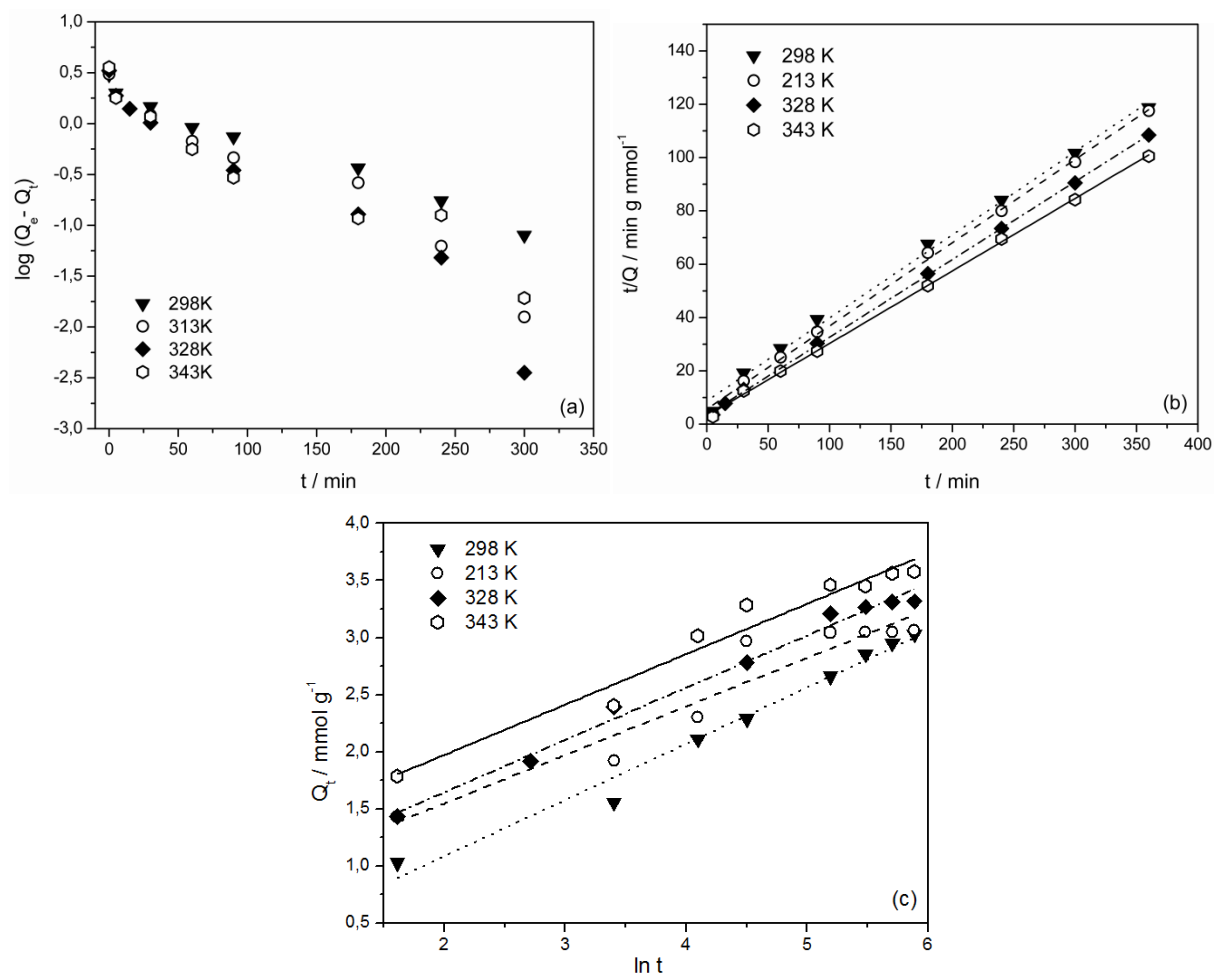
Uticaj temperature na sorpciju Mo(VI) jona pomoću PGME-60/40-deta ispitivan je u temperaturnom opsegu 298–343 K i rezultati su prikazani na slici 4.8.7.



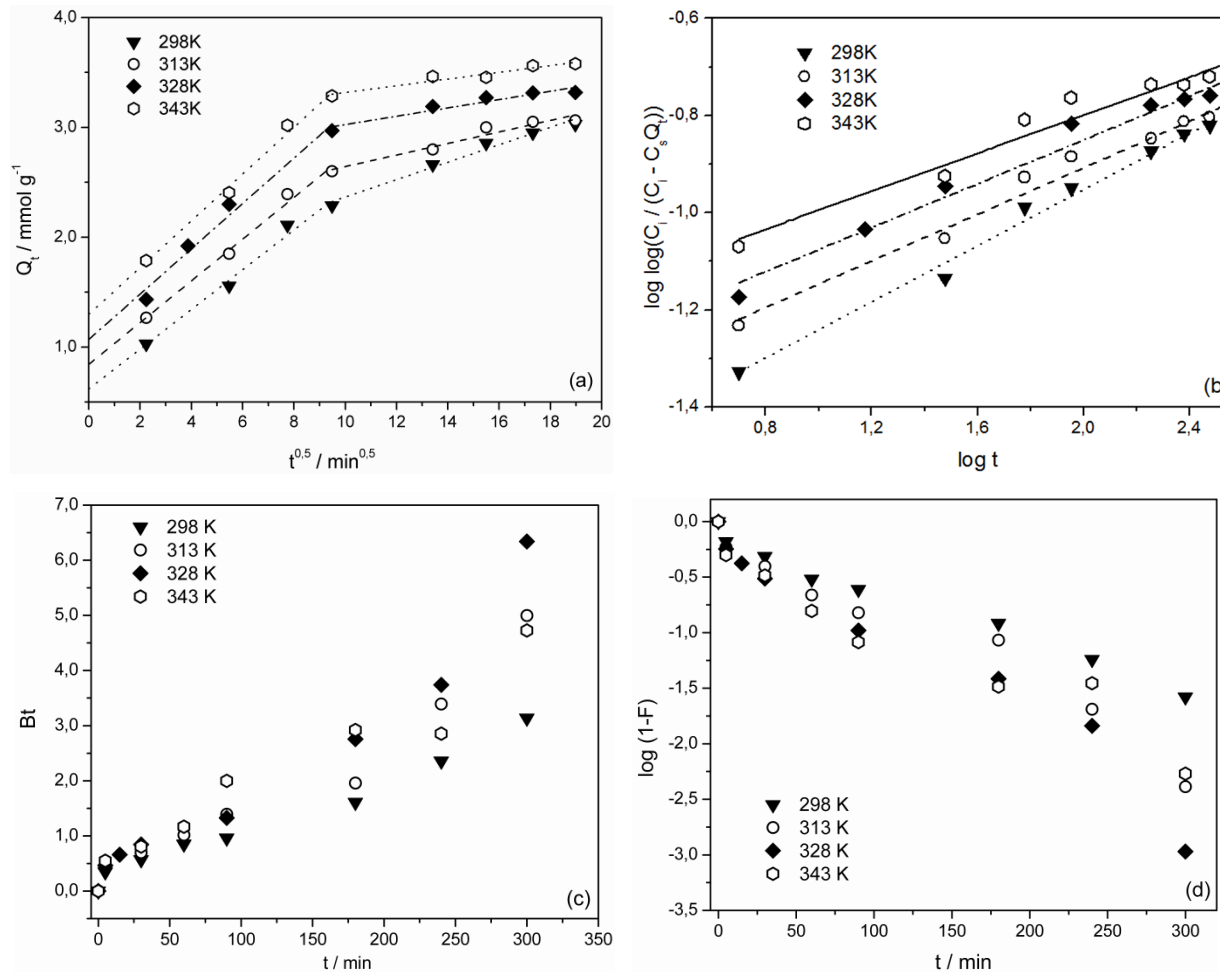
Slika 4.8.7. Zavisnost kapaciteta sorpcije PGME-60/40-deta za Mo(VI) od vremena kontakta za navedene temperature ($C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,0$, $t = 6 \text{ h}$).

Pokazalo se da sa porastom temperature dolazi do povećanja količine vezanih Mo(VI) jona, što nagoveštava da je proces sorpcije endoterman. Nakon vremena kontakta od 6 h, maksimalni kapacitet sorpcije PGME-60/40-deta za molibden povećava se od 3,03 do 3,58 mmol g⁻¹, kada molarni odnos Mo(VI)/amino grupe dostiže vrednost 0,71. Na višim temperaturama maksimalni kapacitet sorpcije se brže dostiže, zbog izraženije difuzije.

Linearizovani oblici prethodno navedenih kinetičkih modela prikazani su na slikama 4.8.8. i 4.8.9., maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri u tabeli 4.8.4.



Slika 4.8.8. Grafički prikaz linearizovnih oblika kinetičkih modela za sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta: (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda i (c) Elovičevog modela za navedene temperature ($C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,0$, $t = 6 \text{ h}$).



Slika 4.8.9. Grafički prikaz linearizovanih oblika kinetičkih modela za sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta: (a) unutarčestičnog, (b) Bangamovog, (c) Bojdovog i (d) Mek Kejevog modela za navedene temperature ($C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,0$, $t = 6 \text{ h}$).

Tabela 4.8.4. Maksimalni kapaciteti sorpcije i kinetički parametri za sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta za različite temperature, za primenjene kinetičke modele (pH = 2,0; $C_i = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, $t = 6 \text{ h}$).

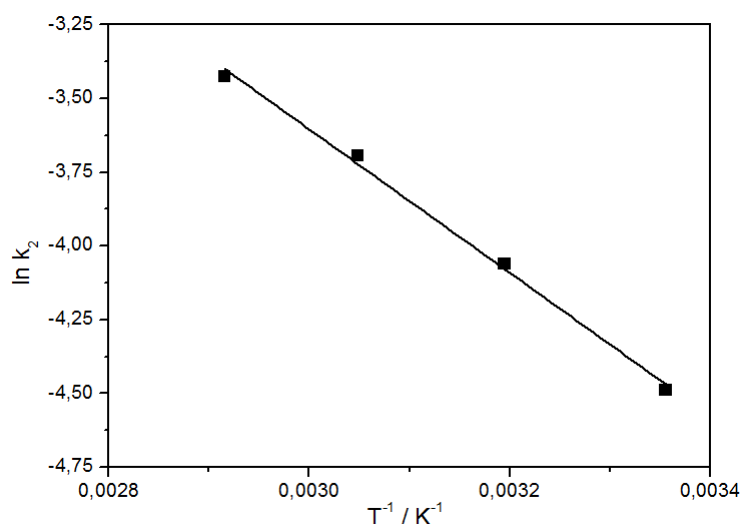
| $T, \text{ K}$ | 298 | 313 | 328 | 343 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $Q_e^{\text{eksp}}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 3,03 | 3,06 | 3,32 | 3,58 |
| $Q_e^{\text{eksp}}, \text{ mg g}^{-1}$ | 291 | 294 | 318 | 343 |
| Model pseudo-prvog reda | | | | |
| $k_1 \cdot 10^3, \text{ min}^{-1}$ | 10,8 | 15,9 | 19,1 | 14,5 |
| $Q_e^{\text{rač}}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 2,22 | 2,26 | 2,34 | 1,90 |
| R^2 | 0,981 | 0,959 | 0,956 | 0,926 |
| Model pseudo-drugog reda | | | | |
| $k_2 \cdot 10^3, \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 15,7 | 17,2 | 24,9 | 32,5 |
| $h, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0,153 | 0,177 | 0,292 | 0,430 |
| $Q_e^{\text{rač}}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 3,12 | 3,20 | 3,43 | 3,64 |
| R^2 | 0,993 | 0,998 | 0,999 | 0,999 |
| Elovičev model | | | | |
| $a_e, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0,607 | 2,21 | 2,28 | 5,27 |
| $b_e, \text{ g mmol}^{-1}$ | 2,03 | 2,36 | 2,19 | 2,27 |
| R^2 | 0,980 | 0,915 | 0,990 | 0,960 |
| Model unutarčestične difuzije | | | | |
| $k_{1id}, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ | 0,181 | 0,190 | 0,206 | 0,213 |
| $C_{1id}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 0,618 | 0,842 | 1,07 | 1,30 |
| R^2 | 0,987 | 0,991 | 0,980 | 0,993 |
| $k_{2id} \cdot 10^3, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ | 0,080 | 0,053 | 0,038 | 0,031 |
| $C_{2id}, \text{ mmol g}^{-1}$ | 1,57 | 2,12 | 2,65 | 3,01 |
| R^2 | 0,979 | 0,946 | 0,926 | 0,938 |
| Bangamov model | | | | |
| $k_b \cdot 10^3, \text{ g}^{-1}$ | 0,339 | 0,472 | 0,574 | 0,742 |
| A | 0,290 | 0,240 | 0,226 | 0,196 |
| R^2 | 0,990 | 0,977 | 0,972 | 0,953 |
| Mek Kejev model | | | | |
| $S, \text{ min}^{-1}$ | 10,8 | 15,9 | 19,1 | 14,5 |
| R^2 | 0,981 | 0,956 | 0,956 | 0,926 |

Iz podataka u tabeli 4.8.4., za $T = 298\text{--}343\text{ K}$, zapaža se porast početne brzine sorpcije, h , sa porastom temperature, kao i da se sorpcija Mo(VI) na PGME-60/40-deta za sve ispitivane temperature može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Vrednosti b_e izračunate pomoću Elovičevog modela ne pokazuju pravilnost promene sa porastom temperature za sorpciju Mo(VI). Na slici 4.8.8.c očigledno je da odsečak na y -osi $\ln a_e b_e / b_e$ raste sa porastom temperature. Vrednosti koeficijenta determinacije za Elovičev model su dovoljno velike ($R^2 \geq 0,915$) da, uz odlično slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom pseudo-drugog reda ($R^2 \geq 0,993$), podrže pretpostavku da je hemisorpcija jedan od ključnih stupnjeva sorpcije u sistemu vodeni rastvor Mo(VI)–PGME-60/40-deta [176, 177, 282].

Iz podataka prikazanih u tabeli 4.8.4. zapaža se značajnije povećanje odsečka C_{id} sa povećanjem temperature za oba stupnja unutarčestične difuzije, što ukazuje na povećanje debljine graničnog difuzionog sloja [180]. Brzina sorpcije k_{id} povećava se sa povećanjem temperature u prvom stupnju, ukazujući na značajan uticaj difuzije u pore, dok u drugom stupnju neznatno opada.

4.8.5. Energija aktivacije sorpcije Mo(VI) na PGME-deta

Aktivaciona energija sorpcije, E_a , izračunata je pomoću Arenijusove jednačine u logaritamskom obliku 4.3. (slika 4.8.10.).



Slika 4.8.10. Grafički prikaz logaritamskog oblika Arenijusove jednačine za sorpciju Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta ($\text{pH} = 2,0$; $C_i = 0,10\text{ mol dm}^{-3}$).

Sa slike 4.8.10. se vidi da je dobijena linearna zavisnost $\ln k_2$ od T^{-1} sa vrednošću $R^2 = 0,997$.

Izračunata vrednost aktivacione energije sorpcije Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta iznosi $20,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Prema Glestonu (Glasston) i saradnicima [284], kada brzinu sorpcije kontroliše mehanizam unutarčestične difuzije, vrednost energije aktivacije je mala i kreće se u rasponu vrednosti $8\text{--}22 \text{ kJ mol}^{-1}$. Budući da je izračunata vrednost E_a blizu gornje granice za difuziono kontrolisane procese, kao i da se kapacitet sorpcije povećava sa porastom temperature, može se zaključiti da su difuzija kroz pore, kao i hemisorpcija, stupnjevi koji ograničavaju brzinu sorpcije Mo(VI) pomoću PGME-60/40-deta.

5. ZAKLJUČAK

1. Uzorci homopolimera i kopolimera na bazi metakrilata su sintetizovani suspenzionom (ko)polimerizacijom. Dobijeni su neporozni homopolimeri GMA (nPGMA) i EGDMA (nEGDMA) i kopolimer sa masenim odnosom monomera 60 % GMA i 40 % EGDMA (nPGME-60/40), kao i makroporozni umreženi kopolimeri PGME sa različitim udelom umreživača, EGDMA: 20, 40 i 60 mas.% (PGME-80/20, PGME-60/40, PGME-40/60, redom).

2. Odabrani uzorci su funkcionalizovani reakcijom sa dietilentriaminom (nPGME-60/40-deta, PGME-80/20-deta, PGME-60/40-deta), što je potvrđeno prisustvom traka karakterističnih za amino i hidroksilne grupe u FTIR-ATR spektrima. Elementni (hemijski) sastav uzoraka određen je mikroanalizom i upoređen je sa teorijskim vrednostima izračunatim na osnovu strukture ispitivanih uzoraka. Prilikom amino-funkcionalizacije dolazi do nepotpune konverzije epoksidnih grupa zbog njihove (ne)dostupnosti. Uzorak PGME-80/20-deta ima najveću koncentraciju amino grupa $6,51 \text{ mmol g}^{-1}$, zatim sledi PGME-60/40-deta sa $5,01 \text{ mmol g}^{-1}$ i nPGME-60/40-deta sa $0,63 \text{ mmol g}^{-1}$.

3. Termijska analiza je pokazala da su glavni mehanizmi termičke degradacije ispitivanih homopolimera i kopolimera depolimerizacija do monomera i oligomera i dekompozicija estra koje se odvijaju istovremeno. Svi uzorci imaju tipičan profil DTG krivih za polimetakrilate sintetizovane (ko)polimerizacijom preko slobodnih radikala. Termička stabilnost kopolimera nPGME-60/40 je između termičke stabilnosti dva homopolimera, nPGMA i nPEGDMA. Utvrđeno je da veći stepen umreženja i funkcionalizacija dietilentriaminom povećavaju termičku stabilnost modifikovanih kopolimera.

4. Mogućnost primene PGME kopolimera funkcionalizovanih dietilentriaminom (PGME-deta) kao sorbenasa oksianjona Cr(VI), $^{99}\text{Tc(VII)}$, Re(VII) i Mo(VI) iz jednokomponentnih vodenih rastvora ispitivana je šaržnom (statičkom) metodom.

5. Ispitivan je uticaj sledećih faktora na kapacitet i brzinu vezivanja oksianjona na makroporoznim uzorcima PGME-deta (i neporoznom nPGME-deta za Cr(VI)): vremena trajanja sorpcije, pH rastvora, početne koncentracije metala u rastvoru (osim za Re(VII)), temperature (za Cr(VI) i Mo(VI)) i parametara porozne strukture. Dodatno je ispitivan uticaj prisustva i vrste pufera na sorpciju oksianjona Re(VII) na PGME-deta.

Eksperimentalni rezultati su analizirani reakcionim kinetičkim modelima (model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovičev model) i difuzionim kinetičkim modelima (model unutarčestične difuzije, Bangamov, Bojdov i Mek Kejev model). Za analizu sorpcione ravnoteže su korišćeni Langmirov, Frojndlihov i Temkinov model izoterme.

6. Sorpcija oksianjona Re(VII) i Mo(VI) na PGME-deta potvrđena je FTIR-ATR spektrima kopolimera nakon sorpcije, PGME-deta/Re i PGME-deta/Mo, u kojima je detektovano prisustvo karakterističnih traka.

7. Utvrđeno je da se sorpcija ispitivanih oksianjona Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) odvija prvenstveno elektrostatičkim privlačenjem između prisutnih oksianjonskih vrsta u vodenom rastvoru i protonovanih amino grupa PGME-deta (nespecifična interakcija).

8. Kinetika sorpcije svih ispitivanih oksianjona Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) na PGME-deta se može prikazati reakcionim kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, kao i Elovičevim modelom (osim za nPGME-60/40-deta), što znači da se odvija hemisorpcija u ovim vodenim sistemima. Pokazalo se da na ukupnu brzinu sorpcije utiče unutarčestična difuzija, uz izvestan uticaj difuzije kroz film.

9. Na osnovu dobijenih rezultata nakon ispitivanja sorpcije Cr(VI) na PGME-deta, pokazalo se da je vreme potrebno za dostizanje ravnoteže samo 3 h na sobnoj temperaturi i da najefikasniji sorbens PGME-deta ima kapacitet sorpcije nakon 5 min, Q_5 , oko 55 % u opsegu početne koncentracije hroma u rastvoru od 0,01–0,10 mol dm⁻³. Na osnovu eksperimentalnih rezultata zaključeno je da su oba makroporozna uzorka vrlo efikasna za uklanjanje ⁹⁹TcO₄⁻ iz vodenog rastvora. Nakon samo 3 h, u širokom opsegu pH = 1,0–8,0, efikasnost uklanjanja pertehnetata iznosila je > 90 % za PGME-deta i poluvreme sorpcije, $t_{1/2}$, bilo je oko 20 min.

Eksperimentalni rezultati su pokazali da su prisustvo i vrsta pufera imali veliki uticaj na efikasnost uklanjanja ReO₄⁻ iz vodenog rastvora pomoću PGME-deta: za 3 h u citratnom puferu dostigla je vrednost od 74 %, u acetatnom čak 97 %, a samo 42 % u dejonizovanoj vodi na pH = 5,0.

Ispitivanjem sorpcije oksianjona Mo(VI) na PGME-deta nakon 3 h dobijena je vrednost kapaciteta sorpcije od 255 mg g⁻¹ na pH = 2,0, pri početnoj koncentraciji molibdena od 0,10 mol dm⁻³.

10. Određeni su termodinamički parametri sorpcije oksianjona Cr(VI) na makroporoznom PGME-deta. Promena standardne Gibsove slobodne energije sorpcije (ΔG^0) bila je negativna, dok su promena standardne entalpije sorpcije (ΔH^0) i promena standardne entropije (ΔS^0) sorpcije bile pozitivne.

11. Na sorpciju Cr(VI) na PGME-deta može se primeniti Langmirov model izoterme, što ukazuje na homogenu raspodelu aktivnih centara na PGME-deta i monoslojnu hemisorpciju. Vrednost maksimalnog kapaciteta sorpcije izračunata po modelu Langmira, Q_{maks} , na pH = 1,8 i na 298 K, iznosi 143 mg g⁻¹.

Izoterme za sorpciju ⁹⁹Tc(VII) na PGME-deta rađene su u opsegu aktivnosti koja je bezbedna za okolinu. Za te vrednosti dobijeni su samo početni linearni delovi izotermi.

12. Makroporozni PGME kopolimeri funkcionalizovani dietilentriaminom (PGME-deta) pokazali su dobru efikasnost uklanjanja oksianjona Cr(VI), ⁹⁹Tc(VII), Re(VII) i Mo(VI) iz jednokomponentnih vodenih rastvora šaržnom metodom, te se potencijalno mogu primeniti u realnim uslovima, u svrhe prevencije zagađenja životne sredine i remedijacije.

6. LITERATURA

- [1] D. C. Sherrington, P. Hodge (Eds.), *Synthesis and Separations Using Functional Polymers*, Wiley: New York, 1988.
- [2] F. M. B. Coutinho, R. C. A. Cid, *Eur. Polym. J.*, 26 (11) (1990) 1185.
- [3] D. Rabelo, F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.*, 33 (4) (1994) 487.
- [4] I. C. Poinescu, C. D. Vlad, *Eur. Polym. J.*, 33 (1997) 1515.
- [5] F. M. B. Coutinho, M. A. F. S. Neves, M. L. Dias, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65 (1997) 1257.
- [6] F. M. B. Coutinho, M. L. La Torre, D. Rabelo, *Eur. Polym. J.*, 34 (5–6) (1998) 805.
- [7] F. M. B. Coutinho, C. T. Lima Luz, *Eur. Polym. J.*, 29 (8) (1993) 1119.
- [8] D. Jermakowicz-Bartkowiak, B. N. Kolarz, *React. Funct. Polym.*, 71 (2) (2011) 95.
- [9] S. W. Ali, S. Waseem, M. A. Malik, *Polym. Test.*, 26 (4) (2007) 505.
- [10] D. P. Nayak, S. Ponrathnam, *J. Chromatogr. A.*, 922 (1–2) (2001) 63.
- [11] B. N. Kolarz, A. Trochimczuk, M. Wojaczynska, M. Drewniak, *Angew. Makromol. Chem.*, 217 (1994) 19.
- [12] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.*, (1998) 2275. DOI: 10.1039/A803757D
- [13] M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, *Prog. Polym. Sci.*, 37 (2012) 365.
- [14] A. Nastasović, Doktorska disertacija, *Sinteza, svojstva i primena makroporoznih kopolimera*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.
- [15] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2000) 711.
- [16] W. L. Sederel, G. J. De Jong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973) 2835.
- [17] K. A. Kun, R. Kunin, *J. Polym. Sci. A-1*, 6 (10) (1968) 2689.
- [18] F. Hoffman, K. Delbrück, German Patent, No. 250 690 (1909).
- [19] F. Hoffman, K. Delbrück, German Patent, No. 254 672 (1912).
- [20] F. Hoffman, K. Delbrück, German Patent, No. 255 129 (1912).
- [21] W. Bauer, H. Lauth, German Patent No. 656 134 (1931).
- [22] S. M. Jovanović, J. Đonlagić, *Hemija makromolekula*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.
- [23] B. W. Brooks, *Chem. Eng. Technol.*, 33 (11) (2010) 1737.

- [24] P. J. Dowding, B. Vincent, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 161 (2000) 259.
- [25] D. Horák, F. Švec, M. Bleha, J. Kalal, *J. Angew. Makromol. Chem.*, 95 (1981) 109.
- [26] D. Rabelo, F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.*, 33 (4) (1994) 479.
- [27] T. S. Pathak, *Macroporous polymeric affinity matrices for selective separation of contaminants*, PhD thesis, University of Pune, India, 2004.
- [28] J. P. Badyal, A. M. Cameron, N. R. Cameron, L. J. Oates, G. Øye, P.G. Steel, B.G. Davis, D. M. Coe, R. A. Cox, *Polymer*, 45 (2004) 2185.
- [29] S. Sheler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105 (5) (2007) 3121.
- [30] H. Kuroda, Z. Osawa, *Eur. Polym. J.*, 31 (1) (1995) 57.
- [31] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (11) (1941) 3083.
- [32] H. Jacobelli, M. Bartholine, A. Guyot, *Angew. Makromol. Chem.*, 80 (1979) 31.
- [33] A. Guyot, M. Bartholine, *Prog. Polym. Sci.*, 8 (1982) 277.
- [34] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57(4) (1985) 603.
- [35] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 66 (8) (1994) 1739.
- [36] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dušek, W. Heitz, *Adv. Polym. Sci.*, 5 (1967) 113.
- [37] J. H. Hildebrand, *The Solubility of Non-Electrolytes*, Reinhold: New York, 1936.
- [38] D. Rabelo, F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.*, 33 (1994) 493.
- [39] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, Z. Savić, *Angew. Makromol. Chem.*, 219 (1994) 161.
- [40] S. M. Jovanović, A. Nastasović, N. N. Jovanović, K. Jeremić, *Mater. Sci. Forum*, 214 (1996) 155.
- [41] O. Okay, *J. App. Poly. Sci.*, 74 (1999) 2181.
- [42] J. Hradil, E. Kralova, M. J. Beneš, *React. Funct. Polym.*, 33 (2-3) (1997) 263.
- [43] J. Lukaš, M. Bleha, F. Švec, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, 95 (1) (1981) 129.
- [44] E. Kalalova, J. Kalal, F. Švec, *Angew. Makromol. Chem.* 54 (1976) 141.

- [45] P. M. van Berkel, P. D. Verweij, W. L. Driessen, J. Reedijk, D. C. Sherrington, *Eur. Polym. J.*, 28 (7) (1992) 747.
- [46] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, *React. Funct. Polym.*, 58 (2) (2004) 139.
- [47] A. B. Nastasović, Z. P. Sandić, D. D. Maksin, A. E. Onjia, A. D. Milutinović-Nikolić, D. M. Jovanović, *Macroporous and non-porous amino-functionalized glycidyl methacrylate based copolymers for hexavalent chromium sorption*, In M. P. Salden (Ed.), *Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies*, Ch. 8, pp.155–172, Nova Science Publishers: New York, 2011.
- [48] A. Nastasović, Z. Sandić, Lj. Suručić, D. Maksin, D. Jakovljević, A. Onjia, J. *Hazard. Mater.*, 171 (1–3) (2009) 153.
- [49] D. D. Maksin, A. B. Nastasović, A. D. Milutinović-Nikolić, Lj. T. Suručić, Z. P. Sandić, R. V. Hercigonja, A. E. Onjia, *J. Hazard. Mater.*, 209–210 (2012) 99.
- [50] D. D. Maksin, R. V. Hercigonja, M. Ž. Lazarević, M. J. Žunić, A. B. Nastasović, *Polym. Bull.*, 68 (2) (2012) 507.
- [51] R. V. Hercigonja, D. D. Maksin, A. B. Nastasović, S. S. Trifunović, P. B. Glodić, A. E. Onjia, *J. Appl. Polym. Sci.*, 123 (2) (2012) 1273.
- [52] N. Miletić, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 56 (4) (2009) 196.
- [53] N. Miletić, R. Rohandi, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, *React. Funct. Polym.*, 69 (1) (2009) 68.
- [54] N. Miletić, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, *Macromol. Biosci.*, 11 (11) (2011) 1537.
- [55] Z. P. Sandić, A. B. Nastasović, N. P. Jović-Jovičić, A. D. Milutinović-Nikolić, D. M. Jovanović, *J. App. Polym. Sci.*, 21 (1) (2011) 234.
- [56] Z. P. Sandić, M. J. Žunić, D. D. Maksin, A. D. Milutinović-Nikolić, A. R. Popović, D. M. Jovanović, A. B. Nastasović, *Hem. Ind.*, 68(6) (2014) 685.
- [57] D. Horák, F. Švec, M. Ilavsky, M. Bleha, J. Baldrian, J. Kálal, *Angew. Makromol. Chem.*, 95 (1981) 117.
- [58] D. Lindsay, D.C. Sherrington, *React. Polym.*, 3 (4) (1985) 327.
- [59] M. Walenius, L. I. Kulín, P. Flodin, *React. Polym.*, 17 (3) (1992) 309.
- [60] F. Švec, *Angew. Makromol. Chem.*, 144 (1) (1986) 39.

- [61] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, J. Serb. Chem. Soc., 58 (5) (1993) 343.
- [62] A. Nastasović, *Sinteza i karakterisanje makroporoznih kopolimera na bazi metakrilata*, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1997.
- [63] T. D. Jović, *Sinteza i karakterizacija makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) kopolimera*, Diplomski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2007.
- [64] D. Horák, Z. Pelzbauer, F. Švec, J. Labsky, M. Bleha, *Angew. Makromol. Chem.*, 117 (1983) 129.
- [65] P. D. Verweij, D. C. Sherrington., *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 371.
- [66] Z. Vuković, *Modifikacija porozne strukture Ca-smektita, kopolimera na bazi glicidilmetakrilata i njihovih kompozita*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010.
- [67] P. Putanov, *Uvod u heterogenu katalizu*, Prosveta, Beograd, 1995.
- [68] S. Brunauer, P. H. Emmett. E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (2) (1938) 309.
- [69] E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, 17 (1921) 273.
- [70] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 1997.
- [71] I. D. Holclajtner-Antunović, *Opšti kurs fizičke hemije*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2000.
- [72] S. H. Gregg, K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: New York, 1967.
- [73] M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.*, 46 (3) (1974) 351.
- [74] D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Applied Chem.*, 14 (3) (1964) 109.
- [75] J. H. de Boer, A. van den Heuvel, B. G. Linsen, *J. Catal.*, 3 (3) (1964) 268.
- [76] S. Jovanović, K. Jeremić, *Karakterisanje polimera*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2007.
- [77]. L. Böhm, H. Cherdron, M. Fleißner, W. Kreuder, A. Schneller, *Comprehensive polymer science, the synthesis, characterization, reactions and applications of polymers*, Vol. 6, Pergamon Press: Oxford, England, 1989.

- [78] D. C. Sherrington, *Reactions of Polymers*, pp. 101–169 in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 14, Wiley: New York, 1988.
- [79] F. Švec, H. Hrudkova, D. Horák, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, 63 (1977) 23.
- [80] E. Kalalova, Z. Radova, F. Švec, *Eur. Polym. J.*, 13 (1977) 293.
- [81] J. Kalal, E. Kalalova, L. Jandova, F. Švec, *Angew. Makromol. Chem.*, 115 (1983) 13.
- [82] Lj. Suručić, *Procena upotrebe amino-funkcionalizovanih poroznih kopolimera u sorpciji metala iz vodenih rastvora*, Magistarski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- [83] D. Horák, J. Straka, J. Stokr, B. Schneieder, T. B. Tennikova, F. Švec, *Polymer*, 32 (6) (1991) 1135.
- [84] F. Švec, D. Horák, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, 63 (1977) 37.
- [85] F. Švec, H. Hrudkova, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, 70 (1978) 101.
- [86] J. Kalal, F. Švec, V. Maroušek, *Polym. Sci. Pol. Sym.*, 47 (1) (1974) 155.
- [87] E. Kalalova, P. Thuy, *Angew. Makromol. Chem.*, 180 (1990) 159.
- [88] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Jakovljević, S. Stanković, A. Onjia, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69 (6) (2004) 455.
- [89] A. Nastasović, D. Đorđević, D. Jakovljević, T. Novaković, Z. Vuković, S. Jovanović, *Heavy metal ions removal with macroporous poly(4-vinyl pyridine-co-ethylene glycol dimethacrylate)*, In: R. K. Bregg (Ed.) *Leading Edge Polymer Research*, Ch. 7, pp. 213–234, Nova Science publishers: New York, 2006.
- [90] A. Nastasović, D. Jakovljević, Z. Sandić, D. Đorđević, Lj. Malović, S. Kljajević, J. Marković, A. Onjia, *Amino-functionalized glycidyl methacrylate based macroporous copolymers as metal ion sorbents*, in: M. I. Barroso (Ed.) *Reactive and Functional Polymers Research Advances*, Ch. 2, pp. 79–112, Nova Science Publishers: New York, 2007.
- [91] Lj. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević, Z. Vuković, *J. Mater. Sci.*, 42 (10) (2007) 3326.
- [92] Z. Sandić, *Sorpcija teških i plemenitih metala pomoću amino-funkcionalizovanih makroporoznih polimera na bazi glicidilmetakrilata*, Magistarski rad, Hemijski Fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2007.

- [93] A. B. Nastasović, A. E. Onjia, A. E. Milonjić, S. K. Jovanović, *Eur. Polym. J.*, 41(6) (2005) 1234.
- [94] A. B. Nastasović, A. E. Onjia, S. K. Milonjić, Z. M. Vuković, S. M. Jovanović, *Macromol. Mat. Eng.*, 290 (9) (2005) 884.
- [95] A. B. Nastasović, A. E. Onjia, S. K. Milonjić, S. M. Jovanović, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 43 (18) (2005) 2524.
- [96] N. Miletić, PhD thesis, *Improved biocatalysts based on Candida antarctica lipase B immobilization*, University of Groningen, The Netherlands, 2009.
- [97] Z. Yong-Gang, S. Hao-Yu, P. Sheng-Dong, H. Mei-Qin, *J. Hazard. Mater.* 182 (1-3) (2010) 295.
- [98] G. Bayramoğlu, M. Y. Arica, *Chem. Eng. J.*, 139 (1) (2008) 20.
- [99] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, pp. 1002–1039, Butterworth Heinemann, Oxford, 1998.
- [100] M. Costa, *Toxicol. Appl. Pharm.*, 188 (1) (2003) 1.
- [101] World Health Organization (WHO), *Chromium in drinking-water*, In: *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information, World Health Organization, Geneva, 1996.
- [102] D. H. Anđelković, Doktorska disertacija, *Interakcija i specijacija hroma u model sistemima zemljišta i O-, N- i S-donor liganada prirodnog i antropogenog porekla*, Prirodno-matematički fakultet, Departman hemija, Univerzitet u Nišu, 2012.
- [103] I. Narin, Y. Surme, M. Soylak, M. Dogan, *J. Hazard. Mater.*, 136 (3) (2006) 579.
- [104] P. A. Kumar, M. Ray, S. Chakraborty, *Chem. Eng. J.*, 149 (1–3) (2009) 340.
- [105] E. Uğuzdoğan, E.B. Denkbaş, O.S. Kabasakal, *J. Hazard. Mater.*, 177 (1-3) (2010) 119.
- [106] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L. R. Miranda, *J. Hazard. Mater.*, 124 (1-3) (2005) 192.
- [107] U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), *Toxicological Review of Hexavalent Chromium, National Center for Environmental Assessment*, Office of Research and Development, Washington, D. C., 1998.
- [108] R. Codd, C. T. Dillon, A. Levina, P. A. Lay, *Coord. Chem. Rev.*, 216–217 (2001) 537.
- [109] P. Miretzky, A. Fernández-Cirelli, *J. Hazard. Mater.*, 180 (1-3) (2010) 1.

- [110] D. Kaušpėdienė, E. Kazlauskienė, A. Gefenienė, R. Binkienė, J. Hazard. Mater., 179 (1–3) (2010) 933.
- [111] *Chromium in Drinking-water*, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization: Geneva, 2003. (http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf)
- [112] Northeast Waste Management Officials' Association (NEWMOA), *Pollution Prevention technology Profile Trivalent Chromium Replacements for Hexavalent Chromium Plating*, 2003. (www.newmoa.org/prevention/p2tech/trichromefinal.pdf)
- [113] *Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće*, Sl. list SRJ, br. 42/98 i 44/99, 1998/99. (<http://voice.org.rs/wp-content/uploads/2016/11/pravilnik-o-higijenskoj-ispravnosti-vode-za-pice.pdf>)
- [114] A. Baran, E. Bıçak, Ş. H. Baysal, S. Önal, Bioresour. Technol., 98 (3) (2006) 661.
- [115] R. R. Patterson, S. Fendorf, M. J. Fendorf, Environ. Sci. Technol., 31 (7) (1997) 2039.
- [116] A. Bódalo, J. L. Gómez, E. Gómez, A. M. Hidalgo, A. Alemán, Desalination, 180 (1-3) (2005) 277.
- [117] V. Babita, N. P. Shukla, Ind. J. Environ. Health, 41 (1999) 43.
- [118] G. Wójcik, V. Neagu, I. Bunia, J. Hazard. Mater., 190 (1–3) (2011) 544.
- [119] A. Senol, Sep. Purif. Technol., 36 (1) (2004) 63.
- [120] K. Z. Elwakeel, Fourteenth International Water Technology Conference, IWTC 14, Cairo, 133–152, 2010.
- [121] Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay, Sep. Purif. Methods, 29 (2) (2000) 189.
- [122] B. Singha, S. K. Das, Colloids Surf. B, 84 (2011) 221.
- [123] O. Ajouyed, C. Hurel, M. Ammari, L. Ben Allal, N. Marmier, J. Hazard. Mater., 174 (1-3) (2010) 616.
- [124] P. K. Pandey, S. K. Sharma, S. S. Sambhi, Int. J. Environ. Sci. Tech., 7 (2) (2010) 395.
- [125] R. M. Cheng, S. J. Ou, B. Xiang, Y. J. Li, Q. Q. Liao, J. Polym. Res., 16 (2009) 703.

- [126] M. R. Samani, S. M. Borghei, A. Olad, M. J. Chaichi, *J. Hazard. Mater.*, 184 (1-3) (2010) 248.
- [127] K. Schwochau, In: *Technetium: chemistry and radiopharmaceutical applications*, 1st edn., pp. 10–34, Wiley–VCH, New York, 2000.
- [128] USEPA, *EPA Facts About Technetium-99*, 2002.
(<https://semspub.epa.gov/work/11/175252.pdf>)
- [129] USEPA, Office of Air and Radiation, *Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values, Volume III: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium*, EPA 402-R-04-002C, 2004.
(<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/402-r-04-002c.pdf>)
- [130] M. Garcia-Leon, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, 6 (3) (2005) 253.
- [131] <http://en.wikipedia.org/wiki/Technetium>
- [132] K. Tagami, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, 4 (1) (2003) A1.
- [133] N. M. Hassan, W. D. King, D. J. McCabe, L. L. Hamm, M. E. Johnson, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 20 (2) (2002) 211.
- [134] E. A. Katayev, G. V. Kolesnikov, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (6) (2009) 1572.
- [135] S. Liu, D. S. Edwards, *Chem. Rev.*, 99 (9) (1999) 2235.
- [136] R. Amano, A. Ando, T. Hiraki, H. Mori, H. Matsuda, K. Hisada, *Radioisotopes*, 39 (1990) 583.
- [137] K. Yoshihara, *Top. Curr. Chem.*, 176 (1996) 17.
- [138] James A. Gawenis, K. Travis Holman, Jerry L. Atwood, Silvia S. Jurisson, *Inorg. Chem.* 41 (23) 2002, 6028.
- [139] V. Peretroukhine, C. Sergeant, G. Devès, S. Poulain, M. H. Vesvres, B. Thomas, M. Simonoff, *Radiochim. Acta*, 94 (9–11) (2005) 665.
- [140] K. H. Lieser, C. H. Bauscher, *Radiochim. Acta*, 44/45 (1988) 125.
- [141] G. D. del Cul, -W. D. Bostick, D. R. Trotter, P. E. Osborne., *Sep. Sci. Technol.*, 28 (1-3) (1993) 551.
- [142] J. Bors, S. Dultz, B. Riebe, *Appl. Clay. Sci.*, 16 (1-2) (2000) 1.

- [143] A. Milutinović-Nikolić, D. Maksin, N. Jović-Jovičić, M. Mirković, D. Stanković, Z. Mojović, P. Banković, *Applied Clay Sci.*, 95 (2014) 294.
- [144] B. Gu, K. E. Dowlen, L. Liang, J. L. Clausen, *Sep. Technol.*, 6 (1996) 123.
- [145] Y. Wang, H. Gao, R. Yeredla, H. Xu, M. Abrecht, *J. Colloid Interface Sci.*, 305 (2) (2007) 209.
- [146] E. Holm, T. Gäfvert, P. Lindahl, P. Roos., *Appl, Radiat, Isot.*, 53 (1-2) (2000) 153.
- [147] J. Chen, J. C. Veltkamp, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 20 (4-5) (2002) 515.
- [148] T. Suzuki, Y. Fujii, W. Yan, H. Mimura, S. Koyama, M. Ozawa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 282 (2009) 641.
- [149] P. V. Bonnesen, G. M. Brown, S. Alexandratos, L. B. Bavoux, D. J. Presley, V. Patel, R. Ober, B. A. Moyer, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 3761.
- [150] I. B. Medvedeva, N. A. Kuznetsova, S. I. Rovnyi, *At. Energ.*, 94 (2003) 318.
- [151] International Atomic Energy Agency (IAEA). *Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers*, technical reports series, No. 408, IAEA: Vienna, 2002.
(http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TRS408_scr.pdf)
- [152] B. A. Moyer, P. V. Bonnesen, In: *Supramolecular Chemistry of Anions*, A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-España (Eds.), Ch.1 and references cited therein, Wiley-VCH, New York, 1997.
- [153] R. M. Diamond, D. C. Whitney, In: *Ion Exchange, A Series of Advances*, J. Marinsky (Ed.) Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1966.
- [154] P. V. Bonnesen, B. A. Moyer, D. J. Presley, V. S. Armstrong, T. J. Haverlock, R. M. Counce, R. A. Sachleben, *Alkaline-Side Extraction of Technetium from Tank Waste Using Crown Ethers and Other Extractants*, Report ORNL/TM-13241, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, Tennessee, USA, 1996.
- [155] B. G. Place, *Treatment Technology for Transuranic Waste Streams: Cementation, Vitrification, and Incineration Testing for the Treatment of Spent Ion Exchange Media*, Rep. WHC-EP-0462, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington, USA, 1992.
- [156] E. Kim, M. F. Benedetti, J. Boulègue, *Water Res.*, 38 (2) (2004) 448.

- [157] R. A. A. Muzzarelli. *Natural chelating polymers: alginic acid, chitin and chitosan*, International series of monographs in analytical chemistry, Vol. 55., Pergamon Press, Oxford, New York, 1973.
- [158] D. Malinovsky, I. Rodushkin, D. C. Baxter, J. Ingri, B. Ohlander, *Intern. J. Mass Spectrom.*, 245 (2005) 94.
- [159] R. Navarro, J. Guzmán, I. Saucedo, J. Revilla, E. Guibal, *Macrom. Biosci.*, 3 (10) (2003) 552.
- [160] K. Z. Elwakeel, A. A. Atia, A. M. Donia, *Hydrometallurgy*, 97 (1–2) (2009) 21.
- [161] C. K. Gupta, *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1992.
- [162] M. Khajeh, K. Dastafkan., *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (5) (2014) 3014.
- [163] WHO, *Molybdenum in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, (http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/75372/1/WHO_SDE_WSH_03.04_11_en_g.pdf), Originally published in *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed., Vol. 2, WHO, Geneva, 1996.
- [164] F. N. Von Hippel, L. H. Kahn, *Science & Global Security* 14 (2006): 151 .
- [165] http://www.nucleonica.net/wiki/index.php?title=Decay_Schemes#42_Mo_99_.28Z.3D42.2C_N.3D57.29
- [166] J. T. Armstrong, *Chem. Eng. News*, 81 (36) (2003) 110.
- [167] A. Dash, F.F. (Russ) Knapp Jr., M. R. A. Pillai, *Nucl. Med. Biol.*, 40 (2) (2013) 167.
- [168] *Production and Supply of Molybdenum-99*, (http://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC54/GC54InfDocuments/English/gc54inf-3-att7_en.pdf)
- [169] A. A. Atia, A. M. Donia, H. A. Awed, *J. Hazard. Mater.*, 155 (1-2) (2008) 100.
- [170] N. Xu, C. Christodoulatos, W. Braidia, *Chemosphere*, 62 (10) (2006) 1726.
- [171] K. Al-Dalama, B. Aravind, A. Stanislaus, *Appl. Catal. A*, 296 (1) (2005) 49.
- [172] P. Chassary, T. Vincent, E. Guibal, *React. Funct. Polym.*, 60 (2004) 137.
- [173] J. J. Cruywagen, H. F. de Wet, *Polyhedron*, 7 (7) (1988) 547.
- [174] F. Pagnanelli, F. Ferella, I. De Michelis, F. Vegliò, *Hydrometallurgy*, 110 (1–4) (2011) 67.

- [175] S. Lagergren, K. Sven. Vetenskapsakad Handl., 24 (4) (1898) 1.
- [176] Y. S. Ho, J. Hazard. Mater., B136 (2006) 81.
- [177] Y. S. Ho, G. McKay, Trans. Ichem. E, Part B, 76 (1998) 332.
- [178] S. Roginsky, Y. Zeldovich, Acta Physicochim. URSS, 1 (1934) 554.
- [179] D. L. Sparks, *Kinetics of Soil Chemical Processes*, Academic Press Inc, New York, 1989.
- [180] F. Wu, R. Tseng, R. Juang, Chem. Eng. J., 150 (2-3) (2009) 366.
- [181] L. Caceres, M. Escudey, E. Fuentes, M. E. Baez, J. Hazard. Mater., 179 (1-3) (2010) 795.
- [182] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Adv. Colloid Interface Sci., 152 (1-2) (2009) 2.
- [183] W. Rudzinski, W. Plazinski, Appl. Surf. Sci., 253 (13) (2007) 5827.
- [184] K. K. H. Choy, J. F. Porter, G. McKay, Chem. Eng. J., 103 (1-3) (2004) 133.
- [185] A. W. M. Ip, J. P. Barford, G. McKay, Chem. Eng. J., 157 (2-3) (2010) 434.
- [186] V. Vadivelan, K. V. Kumar, J. Colloid Interface Sci., 286 (1) (2005) 90.
- [187] W. J. Weber, J. C. Morris, J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89 (1) (1963) 31.
- [188] G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, J. Am. Chem. Soc., 69 (11) (1947) 2836.
- [189] A. M. Donia, A. A. Atia, W. A. Al-Amrani, A. M. El-Nahas, J. Hazard. Mater., 161 (2-3) (2009) 1544.
- [190] A.S. Özcan, A. Özcan, J. Colloid. Interface Sci., 276 (1) (2004) 39.
- [191] F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Chem. Eng. J., 153 (1) (2009) 1.
- [192] W. Zhang, Z. Xu, B. Pan, L. Lu, Q. Zhang, Q. Zhang, W. Du, B. Pan, Q. Zhang, J. Colloid Interface Sci., 311 (2) (2007) 382.
- [193] R. Dhodapkar, N. N. Rao, S. P. Pande, T. Nandy, S. Devotta, React. Funct. Polym., 67 (6) (2007) 540.
- [194] C. Long, A. Li, H. Wub, Q. Zhang, Colloids Surf. A, 333 (1-3) (2009) 150.
- [195] Q. Sun, L. Yang, Water. Res., 37 (7) (2003) 1535.
- [196] E. Tütem, R. Apak, and C. F. Ünal, Water. Res., 32 (8) (1998) 2315.
- [197] A. Bhatnagar, A.K. Jain, J. Colloid Interface Sci., 281(1) (2005) 49.
- [198] I. D. Mall, V. C. Sivastava, N. K. Agarwal, Dyes Pigm., 69 (3) (2006) 210.

- [199] M. A. Malana, R. B. Qureshi, M. N. Ashiq, *Chem. Eng. J.*, 172 (2) (2011) 721.
- [200] D. Mohan, K. P. Singh, *Water. Res.*, 36 (9) (2002) 2304.
- [201] D. Reichenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (3) (1953) 589.
- [202] B. S. Inbaraj, C. P. Chiu, G. H. Ho, J. Yang, B. H. Chen, *Bioresour. Technol.*, 99 (5) (2008) 1026.
- [203] Y. S. Ho, *Bioresour. Technol.*, 96 (11) (2005) 1292.
- [204] A. Ebadi, J. S. S. Mohammadzadeh, A. Khudiev, *Adsorption*, 15 (11) (2009) 65.
- [205] K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.*, 156 (1) (2010) 2.
- [206] E. Oguz, B. Keskinler, *Colloids Surf. A*, 268 (1-3) (2005) 124.
- [207] I. J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9) (1918) 1361.
- [208] S. Đ. Đorđević, V. J. Dražić, *Fizička hemija*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet: Beograd, 1987.
- [209] H. M. F. Freundlich, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385.
- [210] W. T. Tsai, C. W. Lai, K. J. Hsieh, *J. Colloid Interface Sci.*, 263 (1) (2003) 29.
- [211] J.Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki, *Chemosphere*, 47 (7) (2002) 711.
- [212] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2-3) (2009) 616.
- [213] M. J. Tempkin, V. Pyzhev, *Acta Physicochim. URSS* 12 (1) (1940) 217.
- [214] S. Gupta, B. V. Babu, *Chem. Eng. J.*, 150 (2-3) (2009) 352.
- [215] D. Kavitha, C. Namasivayam, *Bioresour. Technol.*, 98 (1) (2007) 14.
- [216] H. Shen, S. Pan, Y. Zhang, X. Huang, H. Gong, *Chem. Eng. J.*, 183 (2012) 180.
- [217] A. Jehličková, F. Švec, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, 81 (1979) 87.
- [218] P. Hainey, D. C. Sherrington, *React. Funct. Polym.*, 43 (1-2) (2000) 195.
- [219] F. Švec, E. Kalalova, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, 136 (1985) 183.
- [220] A. Denizli, B. Salih, E. Pişkin, *React. Funct. Polym.*, 29 (1) (1996) 11.
- [221] B. F. Senkal, E. Yavuz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101 (1) (2006) 348.
- [222] T. Sata, *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2004.
- [223] D. C. Sharma, C. F. Forster, *Bioresour. Technol.*, 49 (1) (1994) 31.
- [224] J. Lefebvre, V. Mamleev, M. Le Bras, S. Bourbigot, *Polym. Degrad. Stab.*, 88 (1) (2005) 85.

- [225] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, *Macromolecules*, 19 (8) (1986) 2160.
- [226] O. Chiantore, M. P. L. di Cortemiglia, M. Guaita, *Polym. Degrad. Stab.*, 24 (2) (1989) 113.
- [227] T. Kashiwagi, A. Inabi, A. Hamins, *Polym. Degrad. Stab.*, 26 (2) (1989) 161.
- [228] I. G. Popović, L. Katsikas, H. Weller, S. Schrötter, J. S Veličković, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 (8) (1993) 1475.
- [229] E. S. Džunuzović, *Dobijanje nanokompozita na bazi termoplastičnih polimera i uticaj nanočestica oksida titana i gvožđa na njihova svojstva*, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010.
- [230] N. R. Ananthalakshmi, P. P. Wadgaonkar, S. Sivaram, I. K. Varma, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 58 (1999) 533.
- [231] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajanbabu, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (17) (1983) 5706.
- [232] D. S. Achilias, M. M. Karabela, I. D. Sideridou, *Thermochim. Acta*, 472 (1-2) (2008) 74.
- [233] C. Monnereau, E. Blart, V. L. Montembault, V. L. Fontaine, F. Odobel, *Tetrahedron*, 61(42) (2005) 10113.
- [234] F. J. Xu, M. Y. Chai, W. B. Li, Y. Ping, G. P. Tang, W. T. Yang, J. Ma, F. S. Liu, *Biomacromolecules*, 11(6) (2010) 1437.
- [235] F. J. Xu, Y. Zhu, M.Y. Chai, F.S. Liu, *Acta Biomater.*, 7 (8) (2011) 3131.
- [236] Z. Liang, X. Wu, Y. W. Yang, C. Li, G. Wu, H. Gao, *Polym. Chem.*, 4 (2013) 3514.
- [237] L. Wang, Y. W. Yang, M. Zhu, G. Qiu, G. Wu, H. Gao, *RSC Adv.*, 4 (2014) 6478.
- [238] Q. L. Li, W. X. Gu, H. Gao, Y. W. Yang, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 13201.
- [239] S. Zulfiqar, M. Zulfiqar, M. Nawaz, I. C. McNeill, J. G. Gorman, *Polym. Degrad. Stab.*, 30 (2) (1990) 195.
- [240] A. Piracha, *The Thermal Degradation Studies Of Glycidyl Methacrylate Copolymers*, PhD thesis, Quaid-i-Azam University, Department of Chemistry, Islamabad, 1994.

- [241] <http://www.specialty-monomers.basf.com/portal/streamer?fid=235731>
- [242] C. N. Caşcaval, N. Hurduc, Ig. C. Poinescu, J. Therm. Anal., 34 (1) (1988) 311.
- [243] M. S. Iqbal, Y. Jamil, T. Kausar, M. Akhtar, J. Therm. Anal. Cal., 96 (1) (2009) 225.
- [244] NIST, <http://www.nist.gov/srd/>
- [245] A. Piracha, S. Zulfiqar, I. C. McNeill, Polym. Degrad. Stab., 51 (3) (1996) 319.
- [246] A. Piracha, S. Zulfiqar, Polym. Degrad. Stab., 51 (1) (1996) 27.
- [247] S. Ahmad, S. Zulfiqar, Polym. Degrad. Stab., 76 (2) (2002) 173.
- [248] D. Ajloo, A. Sharifian, H. Behniafar, Bull. Korean Chem. Soc., 29 (10) (2008) 2009.
- [249] <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>
- [250] D. Horak, J. Labsky, J. Pilar, M. Bleha, Z. Pelybauer, F. Švec, Polymer, 34 (16) (1993) 3481.
- [251] S. Jovanović, A. Knežević, K. Jeremić, N. Jovanović, V. Nikolić, J. Serb. Chem. Soc., 57 (1992) 64.
- [252] F. M. Uhl, G. F. Levchik, S. V. Levchik, C. Dick, J. J. Liggat, C. E. Snape, C. A. Wilkie, Polym. Degrad. Stab., 71 (2) (2001) 317.
- [253] J. M. Jin, J. M. Lee, M. H. Ha, K. Lee, S. Choe, Polymer, 48 (11) (2007) 3107.
- [254] P. S. Vijayanand, S. Kato, S. Satokawa, M. Kishimoto, T. Kojima, React. Funct. Polym., 69 (6) (2009) 333.
- [255] N. Grassie, I. C. McNeill, I. Cooke, J. Appl. Polym. Sci., 12 (4) (1968) 831.
- [256] N. Grassie, E. Farish. Eur. Polym. J., 3 (1967) 305.
- [257] M. Zulfiqar, A. Piracha, S. Zulfiqar, Polym. Degrad. Stab., 43 (3) (1994) 403.
- [258] G. F. Levchik, K. Si, S. V. Levchik, G. Camino, C. A. Wilkie, Polym. Degrad. Stab., 65 (3) (1999) 395.
- [259] T. Çaykara, F. Çakar, S. Demirci, Polym. Bull., 61(3) (2008) 311.
- [260] E. Pehlivan, S. Cetin, J. Hazard. Mater., 163 (1) (2009) 448.
- [261] X. Hu, J. Wang, Y. Liu, X. Li, G. Zen, Z. Bao, X. Zeng, A. Chen, F. Long, J. Hazard. Mater., 185 (1) (2011) 306.
- [262] D. Mohan, C. U. Pittman, J. Hazard. Mater., B137 (2) (2006) 762.
- [263] E. Alemayehu, S. Thiele-Bruhn, B. Lennartz, Sep. Purif. Technol., 78 (1) (2011) 55.

- [264] S. S. Liu, Y. Z. Chen, L. D. Zhang, G. M. Hua, W. Xu, N. Li, Y. Zhang, J. Hazard. Mater., 190 (1-3) (2011) 723.
- [265] V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Potkonjak, Đ. Janačković, R. Petrović, Chem. Eng. J., 166 (1) (2011) 198.
- [266] X. S. Wang, Z. Z. Li, Desalination, 249 (1) (2009) 175.
- [267] X. S. Wang, Y. P. Tang, S. R. Tao, Chem. Eng. J., 148 (2-3) (2009) 217.
- [268] H. N. Bhatti, A.W. Nasir, M. A. Hanif, Desalination, 253 (1-3) (2010) 78.
- [269] J. Anandkumara, B. Mandal, J. Hazard. Mater., 186 (2-3) (2011) 1088.
- [270] X. F. Sun, C. Liu, Y. Ma, S. G. Wang, B.Y. Gao, X.M. Li, Colloids Surf. B, 82 (2) (2011) 456.
- [271] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, X. Xu, J. Colloid Interface Sci., 349 (1) (2010) 256.
- [272] S. Hena, J. Hazard. Mater., 181 (1-3) (2010) 474.
- [273] D. Mohan, S. Rajput, V. K. Singh, P. H. Steele, C. U. Pittman Jr., J. Hazard. Mater., 188 (2011) (1-3) 319.
- [274] A. B. Albadarin, A. H. Al-Muhtaseb, G. M. Walker, S. J. Allen, M. N. M. Ahmad, Desalination, 274 (1-3) (2011) 64.
- [275] W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, Y. Li, Chem. Eng. J., 162 (2) (2010) 677.
- [276] V. Neagu, J. Hazard. Mater., 171 (1-3) (2009) 410.
- [277] V. Neagu, S. Mikhalovsky, J. Hazard. Mater., 183 (1-3) (2010) 533.
- [278] G. Bayramoğlu, M.Y. Arica, J. Hazard. Mater., 187 (1-3) (2011) 213.
- [279] M. Bhaumika, A. Maity, V. V. Srinivasu, M. S. Onyango, J. Hazard. Mater., 190 (1-3) (2011) 381.
- [280] L. Niu, S. Deng, G. Yu, J. Huang, Chem. Eng. J., 165 (3) (2010) 751.
- [281] G. Bayramoğlu, M. Y. Arica, Sep. Purif. Technol., 45 (3) (2005) 192.
- [282] Y. S. Ho, G. McKay, Process Biochem., 34 (5) (1999) 451.
- [283] S. J. Allen, L. J. Whitten, M. Murray, O. Duggan, Pauline Brown, J. Chem. Technol. Biot., 68 (4) (1997) 442.
- [284] S. Glasston, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [285] M. Dogan, M. Alkan, Chemosphere, 50 (4) (2003) 517.
- [286] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Chem. Eng. Process, 46 (10) (2007) 1020.
- [287] Y. S. Ho, J. F. Porter, G. McKay, Water, Air, Soil Pollut., 141 (1-4) (2002) 1.

- [288] S. Singh, B. N. Rai, L.C. Rai, *Process Biochem.*, 36 (12) (2001) 1205.
- [289] W. D. Bostick, P. E. Osborne, D. E. Beck, D. H. Bunch, R. L. Fellows, G. F. Sellers, J. L. Shoemaker, K. T. Bowser, D. T. Bostick, Oak Ridge K-25 Site, Martin Marietta Energy Systems, Inc. for the U. S. Department of Energy, 1995.
(<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/95161/>)
- [290] E. Guibal, C. Milot, O. Etteradossi, C. Gauffier, A. Domard, *Int. J. Biol. Macrom.*, 24 (1) (1999) 49.
- [291] N. Aokbany, I. AlJammaz, *Open J. Inorg. Chem.*, 1(2) (2011) 23.
(<http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=6465>)
- [292] L. A. Zemskova, A. V. Voit, Y. M. Nikolenko, V. I. Sergienko, I. D. Troshkina, A. V. Plevaka, S. B. Maiborod, A. M. Chekmarev, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, 6 (3) (2005) 221.
- [293] A. L. R. Mercê, C. Greboge, G. Mendes, A. S. Mangrich, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (1) (2005) 37.
- [294] G. M. K. Abotsi, K. B. Bota, G. Saha, S. Mayes, *Effects of Surface-Active Agents on Molybdenum Adsorption onto coal For Liquefaction*, Department of Engineering, Clark Atlanta University, Atlanta, GA 30314, USA.
(https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/41_3_ORLANDO_08-96_0984.pdf)
- [295] A. Phuruangrat, N. Ekthammathat, B. Kuntalue, P. Dumrongrojthanath, S. Thongtem, T. Thongtem, *J. Nanomaterials*, 2014 (2014) 1, Article ID 934165.
(<dx.doi.org/10.1155/2014/934165>)
- [296] C. Namasivayam, D. Sangeetha, *Bioresour. Technol.*, 97 (10) (2006) 1194.
- [297] A. Afkhami, R. Norooz-Asl, *Colloid Surf. A*, 346 (1-3) (2009) 52.
- [298] R. K. Sharma, A. Pandey, S. Gulati, A. Adholeya, *Chem. Eng. J.*, 210 (2012) 490.
- [299] C. Arda, F. Frau, E. Dore, P. Lattanzi, *Appl. Clay Sci.*, 65-66 (2012) 128.
- [300] Y. C. Chen, C. Lu, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (4) (2014) 2521.
- [301] N. K. Lazaridis, M. Jekel, A. I. Zouboulis, *Separ. Sci. Technol.*, 38 (10) (2003) 2201.
- [302] R. J. E. Martins, V. J. P. Vilar, R. A. R. Boaventura, *Braz. J. Chem. Eng.*, 31 (1) (2014) 229.

- [303] M. Inoue, R. Oliveira, J. Regitano, C. Tormena, J. Constantin, V. Tornisielo, J. Environ. Sci. Health B, 39 (4) (2004) 589.
- [304] K. Porkodi, K. V. Kumar, J. Hazard. Mater., 143 (1-2) (2007) 311.
- [305] S. J. Allen, G. McKay, K. Y. H. Khader, Environ. Pollut., 56 (1) (1989) 39.
- [306] A. E. Ofomaja, Ind. Crops Prod., 33 (2) (2011) 418.
- [307] E. Guibal, C. Milot, J. M. Tobin, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (4) (1998) 1454.
- [308] G. L. Rorrer, T. Y. Hsien, J. D. Way, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (9) (1993) 2170.

7. BIOGRAFIJA

Danijela D. Maksin je rođena 28.01.1976. god. u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Diplomirala je 2008. god. na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, sa srednjom ocenom 9,35 u toku studija, odbranivši diplomski rad pod nazivom „Dealuminacija NaY zeolita limunskom kiselinom“ sa ocenom 10. Pohađala je doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju.

U Institutu za nuklearne nauke “Vinča” u Laboratoriji za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje (060) zaposlena je od 01.07.2008. godine. Od 01.10.2008. godine zaključno sa 31.12.2010. god. bila je angažovana na projektu ON 142039 „Nove metode za separaciju i specijaciju hemijskih elemenata u tragovima, organskih supstanci i radionuklida i identifikaciju njihovih izvora” (rukovodilac Dr Antonije Onjia, naučni savetnik INN “Vinča“) koji je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS.

Od 01.01.2011. godine angažovana je na projektu III 43009 „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“ (rukovodilac Dr Antonije Onjia, naučni savetnik INN “Vinča“), takođe finansiranom od strane Ministarstva.

Do sada je u saradnji sa drugim autorima objavila: 3 poglavlja u tematskim zbornicima međunarodnog značaja (M14), 2 rada u međunarodnim časopisima izuzetne vrednosti (M21a), 5 radova u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), 3 rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), 4 rada u međunarodnim časopisima (M23), kao i 11 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u celini (M33), 12 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34) i 3 saopštenja na skupovima nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64).

8. PRILOZI

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Monografska studija/poglavlje u knjizi M12 ili rad u tematskom zborniku međunarodnog značaja (M14)

1. A. B. Nastasović, Z. P. Sandić, D. D. Maksin, A. E. Onjia, A. D. Milutinović-Nikolić, D. M. Jovanović, *Macroporous and non-porous amino-functionalized glycidyl methacrylate based copolymers for hexavalent chromium sorption*, M. P. Salden (Ed.), *Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies*, Ch. 8, pp.155–172, Nova Science publishers: New York, 2011.

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima izuzetne vrednosti (M21a)

1. A. Nastasović, Z. Sandić, Lj. Suručić, D. Maksin, D. Jakovljević, A. Onjia, J. Hazard. Mater., 171 (1–3) (2009) 153.

2. D. D. Maksin, A. B. Nastasović, A. D. Milutinović-Nikolić, Lj. T. Suručić, Z. P. Sandić, R. V. Hercigonja, A. E. Onjia, J. Hazard. Mater., 209–210 (2012) 99.

Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

1. R. V. Hercigonja, D. D. Maksin, A. B. Nastasović, S. S. Trifunović, P. B. Glodić, A. E. Onjia, J. Appl. Polym. Sci., 123 (2012) 1273.

2. D. D. Maksin, R. V. Hercigonja, M. Ž. Lazarević, M. J. Žunić, A. B. Nastasović, Polym. Bull., 68 (2) (2012) 507.

Saopštenja sa skupa međunarodnog značaja štampana u celini (M33)

1. D. Maksin, A. Nastasović, Z. Sandić, Lj. Suručić, Hexavalent chromium sorption by glycidyl methacrylate based copolymer, Physical Chemistry 2010 - 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 21-24 September 2010, Proceedings, Vol. 1, pp. 176-178.

2. D. Maksin, A. Nastasović, R. Hercigonja, V. Rakić, A. Onjia, Thermal behavior of some nonporous methacrylate polymers, Physical Chemistry 2010 - 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 21-24 September 2010, Proceedings, Vol. 2, pp. 512-514.
3. B. Ekmešćić, D. Maksin, Lj. Suručić, J. Marković, D. Marković, Z. Vuković, A. Onjia, A. Nastasović, Thermodynamics of molybdenum adsorption onto porous copolymer, Physical Chemistry 2012 - 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 24-28 September 2012, Proceedings Vol. 1, C-18-P, pp. 206-209.
4. B. Ekmešćić, T. Tomković, S. Vidojković, D. Maksin, M. Žunić, J. Marković, A. Nastasović, Kinetics study of molybdenum sorption on macroporous copolymer, Physical Chemistry 2014 - 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 22-26 September 2014, Proceedings Vol. II, J-07-P, pp. 783-786.
5. Z. Sandić, D. Maksin, A. Nastasović, J. Marković, R. Hercigonja, S. Milutinović, A. Onjia, Perrhenate sorption by amino-functionalized glycidyl methacrylate copolymer: Investigation of Rhenium as an analogue of radioactive Technetium, Physical Chemistry 2014 - 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 22-26 September 2014, Proceedings Vol. 2, J-16-P, pp. 819-822.
6. B. Ekmešćić, D. Maksin, A. Onjia, J. Marković, Z. Sandić, Lj. Suručić, A. Nastasović, Perrhenate anions sorption by macroporous methacrylate copolymer, Eighth International Scientific Conference Contemporary Materials 2016, Banja Luka, 4-5 September 2016, Proceedings Book 29, pp. 367-379.

Saopštenja sa skupa međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34=0,5)

1. B. Ekmešćić, D. Maksin, Lj. Suručić, J. Marković, Z. Sandić, M. Žunić, A. Nastasović, Adsorptive removal of molybdate onto porous copolymer: Kinetics and

thermodynamics, Fifth International Scientific Conference Contemporary Materials 2012, Banja Luka, 5-7 July 2012, Program and Book of Abstracts, p. 119.

2. B. M. Ekmešćić, D. D. Maksin, J. P. Marković, Z. M. Vuković, A. E. Onjia, A. B. Nastasović, Molybdenum Sorption By Porous Copolymer, The 12th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Beograd, 11-13 December 2013, Program and Book of Abstracts, XI/2, p. 38.

3. Z. Sandić, D. Maksin, B. Ekmešćić, D. Janković, A. Vukadinović, Lj. Suručić, A. Nastasović, Technetium-99 removal by amino-functionalized macroporous copolymer, The 13th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Beograd, 10-12 December 2014, Program and Book of Abstracts, XII/2, p. 38.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Данијела Максин

број индекса 302/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Амино-функционализација полимера на бази метакрилата и њихова интеракција са оксианјонима Cr(VI), Tc(VII), Re(VII) и Mo(VI) у воденим системима

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

Потпис докторанда

У Београду, 08.05.2017.

Maxim Danijela

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Данијела Максин

Број индекса 302/08

Студијски програм Докторске студије физичке хемије

Наслов рада Амино-функционализација полимера на бази метакрилата и њихова интеракција са оксианјонима Cr(VI), Tc(VII), Re(VII) и Mo(VI) у воденим системима

Ментори Др Радмила Херцигоња, ванредни професор у пензији Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, и Др Александра Настасовић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду

Потписани/а Данијела Максин

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, 08.05.2017.

Maxim Danijela

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Амино-функционализација полимера на бази метакрилата и њихова интеракција са оксианјонима Cr(VI), Tc(VII), Re(VII) и Mo(VI) у воденим системима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 08.05.2017.

Maksim Danijela

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, 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 прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, 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 прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, 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.