

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Aleksandra R. Nešić

**„Karakterizacija i primena kompleksa na bazi
hitozana i amidovanog pektina za uklanjanje azo
boja iz vodenih rastvora“**

Doktorska disertacija

Beograd, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aleksandra R. Nešić

**„Characterisation and application of
complexes based on chitosan and
amidated pectin for removal of azo dyes
from aqueous solutions“**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2012.

Mentor:

Redovni profesor Dušan Antonović, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Docent Melina Kalagasidis Krušić, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Naučni savetnik Antonije Onjia, Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Vanredni profesor Aleksandar Popović, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Sadržaj

1. Uvod	5
2. Teorijski deo	7
2.1 Boje i njihov uticaj na okolinu	7
2.1.1 Hemijska struktura boja	8
2.1.2 Klasifikacija boja	8
2.1.3 Azo boje	10
2.1.4 Katjonske azo boje	11
2.1.4.1 Basic Yellow 28 boja	11
2.1.5 Anjonske azo boje	12
2.1.5.1 Reactive Orange 16 boja	12
2.2 Tretmani prerade otpadnih voda	13
2.2.1 Adsorpcija	15
2.2.2 Adsorpcione izoterme	19
2.2.2.1 Langmuir-ova adsorpciona izoterma	19
2.2.2.2 Freundlich-ova izoterma	22
2.2.2.3 Temkin-ova izoterma	23
2.2.3 Kinetika adsorpcije	23
2.2.3.1 Lagergren-ov model pseudo prvog reda	24
2.2.3.2 Ho-ov model pseudo drugog reda	24
2.2.3.3 Jelovič-ev model	25
2.2.3.4 Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije	25
2.3 Adsorbenti	26
2.3.1 Pektin	26
2.3.1.1 Hemija pektina	27
2.3.1.2 Amidovani pektin	29
2.3.1.3 Sorpcione karakteristike amidovanog pektina i konvencionalnih pektina	29
2.3.1.4 Mehanizam vezivanja jona metala za pektin i amidovani pektin	30
2.3.1.5 Primena pektina za uklanjanje boja iz vodenih rastvora	30
2.3.2 Hitozan	31
2.3.2.1 Hemija hitina i hitozana	32
2.3.2.2 Sorpcione karakteristike hitozana	33
2.3.2.3 Mehanizam adsorpcije azo boje na hitozan	34

2.3.2.4 Primena hitozana za uklanjanje azo boja iz vodenih rastvora	35
2.4 Montmorilonit.....	37
2.5 Poli(itakonska kiselina).....	38
3. Eksperimentalni deo.....	41
3.1 Reaktanti	41
3.2 Postupak dobijanja adsorbenata.....	43
3.2.1 Postupak dobijanja kompleksa amidovani pektin/poli(itakonska kiselina)	43
3.2.2 Postupak dobijanja kompleksa amidovani pektin/montmorilonit	45
3.2.3 Postupak dobijanja kompleksa hitozan/poli(itakonska kiselina)	45
3.2.4 Postupak dobijanja kompleksa hitozan/monmorilonit.....	46
3.3 Karakterizacija adsorbenata	46
3.3.1 Fourier transformisana infracrvena spektroskopija (FTIR).....	46
3.3.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	46
3.3.3 Termogravimetrija.....	47
3.3.3.4 Elementarna analiza	47
3.4 Adsorpcija.....	47
3.4.1 Ispitivanje adsorpcije.....	47
3.4.2 Kinetika adsorpcije i adsorpcione izoterme	48
4. Rezultati i diskusija	49
4.1 Kompleksi amidovani pektin/poli(itakonska kiselina).....	49
4.1.1 Karakterizacija kompleksa amidovani pektin/poli(itakonska kiselina)	49
4.1.1.1 Elementarna analiza	49
4.1.1.2 FTIR spektroskopija	51
4.1.1.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	53
4.1.1.4 Termogravimetrija.....	54
4.1.2 Adsorpcija.....	56
4.2 Kompleksi amidovani pektin/montmorilonit	56
4.2.1 Karakterizacija kompleksa amidovani pektin/montmorilonit.....	57
4.2.1.1 FTIR spektroskopija	57
4.2.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	59
4.2.1.3 Termogravimterija.....	60
4.2.1 Adsorpcija.....	62
4.2.2.1 Uticaj početne koncentracije boje	62
4.2.2.2 Kinetika adsorpcije	63

4.2.2.3 Uticaj pH	66
4.2.2.4 Uticaj temperature	67
4.2.2.5 Adsorpcione izoterme	68
4.3 Kompleksi hitozan/poli(itakonska kiselina)	70
4.3.1 Karakterizacija kompleksa hitozan/poli(itakonska kiselina).....	71
4.3.1.1 FTIR spektroskopija	71
4.3.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija	72
4.3.2 Adsorpcija	73
4.3.2.1 Uticaj početne koncentracije boje	73
4.3.2.2 Kinetika adsorpcije	74
4.3.2.3 Uticaj pH	77
4.3.2.4 Uticaj temperature	77
4.3.2.5 Adsorpcione izoterme	79
4.4 Kompleksi hitozan/montmorilonit	80
4.4.1 Karakterizacija kompleksa hitozan/montmorilonit.....	81
4.4.1.1 FTIR spektroskopija	81
4.4.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija	83
4.4.1.3 Termogravimetrija.....	84
4.4.2 Adsorpcija	85
4.4.2.1 Uticaj početne koncentracije boje	85
4.4.2.2 Kinetika adsorpcije	86
4.4.2.3 Uticaj pH	90
4.4.2.4 Uticaj temperature	90
4.4.2.5 Adsorpcione izoterme	91
5. Zaključak	93
6. Literatura	97

Apstrakt

Posljednjih godina se sve veća pažnja posvećuje očuvanju životne sredine. Ispuštanje azo boja u vodu sredinu dovodi do kontaminacije vode i predstavlja ozbiljan ekološki problem. Azo boje podložne su bioakumulaciji, a zbog kancerogenih, mutagenih i teratogenih svojstava neretko su pretnja zdravlju ljudi i očuvanju okoline. Proces adsorpcije je sve zastupljeniji u obradi svih vrsta otpadnih voda, pa tako i onih koje sadrže azo boje, zbog ekonomičnosti, jednostavnosti procesa i stepena efikasnosti prečišćavanja otpadnih voda.

S obzirom da se sve veća pažnja poklanja ispitivanju adsorbenata koji potiču iz obnovljivih izvora i koji su biodegradabilni, zbog ekoloških i ekonomskih uslova, predmet ovog rada je priprema i karakterizacija kompleksa koji se zasnivaju na prirodnim polisaharidima, pektinu i hitozanu. U ovom radu ispitivani su kompleksi hitozan/poli(itakonska kiselina) i amidovani pektin/poli(itakonska kiselina) pri udelima poli(itakonske kiseline) od 10-90% u kompleksu. Takodje, ispitivani su i kompleksi hitozan/montmorilonit i amidovani pektin/montmorilonit, pri udelu montmorilonita od 10-50%. Ovi kompleksi su karakterisani Elementarnom analizom, Fourier transformisanom infracrvenom spektroskopijom (FTIR), Skenirajućom elektronskom spektroskopijom (SEM) i Termogravimetrijom (TG).

Analizom FTIR spektara je potvrđen sastav svih kompleksa. SEM analizom je utvrđena morfologija ovih kompleksa, kao i promene nastale na površini uzoraka nakon adsorpcije boje. Analizom termograma ustanovljeno je da montmorilonit ima veliki uticaj na termijsku stabilnost kompleksa hitozan/montmorilonit i amidovani pektin/montmorilonit. Montmorilonit pri malom udelu u kompleksu, dovodi do povećane termijske stabilnosti, naspram čistog hitozana, odnosno amidovanog pektina, dok sa porastom montmorilonita do 50% u kompleksu, dolazi do opadanja termijske stabilnosti. Poli(itakonska kiselina) takodje pospešuje termijsku stabilnost kompleksa naspram čistih komponenti.

U ovom radu je ispitana kinetika adsorpcije anjonske Reactive Orange 16 boje iz vodenih rastvora na komplekse hitozan/poli(itakonska kiselina) i hitozan/montmorilonit, pri različitim odnosima komponenti u kompleksu. Takodje, ispitivana je i kinetika adsorpcije katjonske Basic Yellow 28 boje iz vodenih rastvora na komplekse amidovani pektin/poli(itakonska kiselina) i amidovani pektin/montmorilonit pri različitim odnosima komponenti. Ispitivan je uticaj početne koncentracije boje (30, 50 i 80 ppm), zatim uticaj temperature (8, 25, 37 i 55 °C), uticaj pH vrednosti rastvora (2, 4, 5, 6 i 7,4), kao i uticaj različitog odnosa komponenti u kompleksu na kinetiku adsorpcije i adsorpcioni kapacitet. Radi utvrđivanja kinetike i

mehanizma adsorpcije, ispitivana su četiri različita kinetička modela: Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, Ho-ov model pseudo-drugog reda, Jelovičev model i model unutarčestične difuzije. Ispitivana su tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova adsorpciona izoterma.

Rezultati su pokazali da ne dolazi do adsorpcije boje Basic Yellow 28 na komplekse amidovani pektin/poli(itakonska kiselina). Pri ispitivanju adsorpcije boje Basic Yellow 28 na komplekse amidovani pektin/montmorilonit, ustanovljeno je da udeo montmorilonita ima veliki uticaj na kapacitet adsorpcije. Kapacitet adsorpcije raste sa porastom koncentracije rastvora boje, sa porastom pH, i sa porastom udela montmorilonita do 30%. Daljim povećanjem udela montmorilonita u kompleksu dolazi do opadanja kapaciteta adsorpcije. Slična zavisnost udela montmorilonita i kapaciteta adsorpcije je uočena i kod adsorpcije boje Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/montmorilonit. Ispitivanjem adsorpcije boje Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/poli(itakonska kiselina) uočeno je da do adsorpcije na sobnoj temperaturi dolazi samo pri udelu poli(itakonske kiseline) u kompleksu manjem od 30%. Na povišenoj temperaturi dolazi do adsorpcije Reactive Orange 16 boje na kompleksima sa udelom poli(itakonske kiseline) i do 50%. Poredjenjem kapaciteta adsorpcije boje na pomenutim sistemima u ovom istraživanju sa podacima iz literature, utvrđeno je da adsorbenti ispitani u ovom radu mogu efikasno zameniti konvencionalne adsorbente za uklanjanje azo boja iz otpadnih voda.

Ključne reči: hitozan, pektin, adsorpcija, azo boje

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

UDK broj: 547:581.52

Abstract

Environmental protection has been a topic of great attention in recent years. Discharging azo dyes in aquatic systems leads to contamination of water and exhibits serious ecological problems. Azo dyes are subject to bioaccumulation, and due to their allergenic, cancerogenic, mutagenic and teratogenic properties they are a grave threat to people and the environment. Adsorption process is becoming increasingly popular as a way of treatment of various kinds of wastewaters, among them the azo-dyes containing ones, because it is economically feasible, processes are simple and there is a high level of efficiency present in such processes.

The increasingly interesting adsorbents are those that stem from sustainable sources and are biodegradable – both from ecological and economical point of view. The aim of this study is preparation and characterization of polymer complexes based on naturally occurring polysaccharides – pectin and chitosan. This study presents the preparation and characterization of chitosan/poly(itaconic acid) and amidated pectin/poly(itaconic acid) complexes containing between 10 and 90% of poly(itaconic acid). The complexes chitosan/montmorillonite and amidated pectin/montmorillonite having between 10 and 50% of montmorillonite were prepared as well. The complexes were characterized by elemental analysis, Fourier Transformed Infrared spectroscopy, Scanning electron microscopy and thermogravimetry.

FTIR analysis confirmed the composition of all complexes. SEM analysis confirmed the morphology of these complexes, and changes in morphology after dye adsorption. It was shown that after adsorption on the surface of complexes has changed, and a large number of agglomerate and roughness appeared. Thermogravimetry has shown that the amount of montmorillonite in chitosan/montmorillonite and amidated pectin/montmorillonite complexes had big influence on thermal stability. Montmorillonite increased thermal stability of complexes, but this effect was most pronounced at low amounts of MMT in the system, while at higher content of MMT the decomposition temperature decreased. Poly(itaconic acid) improved the thermal stability of complexes.

This study investigated the adsorption kinetics of Reactive Orange 16 dye from aqueous solutions on chitosan/poly(itaconic acid) and chitosan/montmorillonite complexes using various component amounts. The adsorption kinetics of Basic Yellow 28 azo-dye from aqueous solutions on amidated pectin/poly(itaconic acid) and amidated

pectin/montmorillonite complexes in various component amounts have also been studied. The influence of initial dye concentration (30, 50 and 80 ppm), temperature (8, 25, 37 and 55°C), pH value of the solution (2, 4, 5, 6 and 7,4) and the composition of complexes on the kinetics and adsorption mechanisms were the main focus of this work. The kinetics and adsorption mechanisms were investigated using four kinetic models: The Lagergren pseudo-first order model, the Ho pseudo-second order model, the Elovich model and the intraparticle diffusion model. Three adsorption isotherms models were applied – Langmuir, Freundlich and Temkin. Before the experimental part the theoretical introduction has been presented containing the relevant information needed to assess the width of the problem and understanding the principles on which this study was based.

The results have shown that adsorption of Basic Yellow 28 didn't occur onto amidated pectin/poly(itaconic acid) complexes. Investigation of adsorption of Basic Yellow 28 onto amidated pectin/montmorillonite complexes has shown that the amount of montmorillonite had a big influence on adsorption capacity. The adsorption capacity increased with increasing the concentration of dye, up to amount of montmorillonite of 30%. Further increase in amount of montmorillonite led to the decrease in adsorption capacity. Similar observation was found for adsorption of Reactive orange 16 onto chitosan/montmorillonite complexes.

The investigation of adsorption of Reactive Orange 16 dye onto chitosan/poly(itaconic acid) complexes showed that the adsorption at 20 °C occurred only at lower amounts than 30 % of poly(itaconic acid) in complexes. At increased temperatures Reactive Orange 16 got adsorbed onto complexes containing up to 50 % of poly(itaconic acid). The comparison of adsorption capacities of these complexes with the previously published ones, showed that the complexes presented in this investigation can efficiently replace the conventional adsorbents for removal of azo dyes from wastewaters.

Keywords: chitosan, pectin, adsorption, azo dyes

UDK number: 547: 581.52

1. Uvod

Intenzivan industrijski razvoj praćen je sve većom količinom otpadnih voda, što u smislu zaštite životne sredine i održivog razvoja nalaže potrebu poboljšanja postojećih i uvođenje novih postupaka obrade otpadnih voda.

Posebnu naučno-tehnološku pažnju zahtevaju azo boje, koje su u prirodi veoma teško razgradive. Azo boje podložne su bioakumulaciji, a zbog kancerogenih i mutagenih svojstava neretko su pretnja zdravlju ljudi i očuvanju okoline. Primenu fizičko-hemijskih metoda za uklanjanje azo-boja iz otpadnih voda često ograničavaju visoke cene, potrebe za odlaganjem nastalog štetnog mulja ili nastanak toksičnih sastojaka razgradnje. Proces adsorpcije je sve zastupljeniji u obradi svih vrsta otpadnih voda, pa tako i onih koje sadrže azo boje, zbog ekonomičnosti, jednostavnosti procesa i stepena efikasnosti prečišćavanja otpadnih voda.

S obzirom da se sve veća pažnja poklanja ispitivanju adsorbenata koji potiču iz obnovljivih izvora i koji su biodegradabilni, zbog ekoloških i ekonomskih uslova, predmet ovog rada je priprema i karakterizacija kompleksa koji se zasnivaju na prirodnim polisaharidima, pektinu i hitozanu. U ovom radu pripremani su kompleksi hitozan/poli(itakonska kiselina) i amidovani pektin/poli(itakonska kiselina) pri udelima poli(itakonske kiseline) od 10-90% u kompleksu. Takođe, pripremani su i kompleksi hitozan/montmorilonit i amidovani pektin/montmorilonit, pri udelu montmorilonita od 10-50%. Ovi kompleksi su karakterisani Elementarnom analizom, Fourier transformisanom infracrvenom spektroskopijom, Skenirajucom elektronskom spektroskopijom i termogravimetrijom.

U ovom radu je ispitana kinetika adsorpcije Reactive Orange 16 boje iz vodenih rastvora na komplekse hitozan/poli(itakonska kiselina) i hitozan/montmorilonit, pri različitim odnosima komponenti u kompleksu. Takođe, ispitivana je i kinetika adsorpcije Basic Yellow 28 boje iz vodenih rastvora na komplekse amidovani pektin/poli(itakonska kiselina) i amidovani pektin/montmorilonit pri različitim odnosima komponenti. Ispitivan je uticaj početne koncentracije boje (30, 50 i 80 ppm), zatim uticaj temperature (8, 25, 37 i 55 °C), uticaj pH vrednosti rastvora (2, 4, 5, 6 i 7,4), kao i uticaj različitog odnosa komponenti u kompleksu na kinetiku adsorpcije i adsorpcioni kapacitet. Radi utvrđivanja kinetike i mehanizma adsorpcije, ispitivana su četiri različita kinetička modela: Legegren-ov model pseudo-prvog reda, Ho-ov model pseudo-drugog reda, Jelovičev model i model unutarčestične difuzije. Ispitivana su tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova adsorpciona izoterma. Pre eksperimentalnog dela dat je teorijski uvod u kome se nalaze

informacije neophodne za sagledavanje problematike, kao i teorijske osnove koje su neophodne za razumevanje principa na kome se ispitivanje zasniva.

Rezultati svih analiza dati su tabelarno i grafički, dok se na kraju nalaze zaključna razmatranja koja su proistekla iz dobijenih rezultata.

2. Teorijski deo

2.1 Boje i njihov uticaj na okolinu

Ukupni tehnološki razvoj poslednjih decenija usmeren je na rešavanje dva krupna, globalna problema: zaštitu životne sredine i očuvanje prirodnih resursa. Zagadjenje životne sredine predstavlja jedan od osnovnih problema za dalji razvoj čovečanstva. Životna sredina postaje sve više zagadjena usled ispuštanja otpadnih voda različitog hemijskog sastava u vodene tokove.

Povećanje svetske populacije, kao i povećana proizvodnja različitih proizvoda koji omogućavaju moderan način života, u mnogim zemljama uzrokuju nastanak sve veće količine otpada koji prevazilazi mehanizme prirodnog prečišćavanja. Ispuštanje toksičnih derivata kao što su teški metali, aromatična jedinjenja i sintetske boje dovodi do kontaminacije vode i predstavlja ozbiljan ekološki problem.

Sintetske boje predstavljaju veliku grupu organskih jedinjenja koje se primenjuju u svim područjima ljudskog delovanja, pa samim tim spadaju u vodeće zagadjujuće materije životne sredine. Procenjuje se da je proizvodnja sintetskih boja u 2008.oj godini iznosila preko 7×10^5 t¹. Veliki broj ovih jedinjenja se koristi u mnogim oblastima industrije kao što su tekstilna industrija^{2,3}, kožarska industrija^{4,5}, proizvodnja papira⁶, prehrambena tehnologija^{7,8}, farmaceutska industrija⁹, poljoprivreda^{10,11}.

U vodene tokove se direktno ispušta oko 2 % boje koja se proizvodi, a još oko 10% boje se ispusti prilikom procesa bojenja tekstila¹². Otpuštanje obojenih efluenata u životnu sredinu je nepoželjno, ne samo zbog boje, već i zbog toga što su mnoge boje iz otpadnih voda veoma toksične, kancerogene i mutagene¹³.

Boje poseduju veliku stabilnost na uticaj sunčeve svetlosti, otporne su na dejstvo mikroba i pri izlaganju povišenim temperaturama, što ih čini teško razgradivim i problematičnim za uklanjanje prilikom prečišćavanja otpadnih voda. Zbog svoje postojanosti i stabilnosti, boje mogu opstati u vodi decenijama ukoliko se te vode ne podvrgnu prečišćavanju^{14,15}. Na primer, poluvek boje Reactive Blue 19 je 47 godina pri optimalnom pH=7 i temperaturi vode 25°C¹⁶.

Prisustvo ovih zagađujućih materija u vodi i u vrlo malim koncentracijama može uticati nepovoljno na eko-sistem i zdravlje ljudi. Boje štetno utiču na biljke jer smanjuju prenos sunčeve svetlosti kroz vodu i time ometaju proces fotosinteze. Ispuštanje boja u većem obimu u rečne vodotokove može uništiti floru i faunu. Boje štetno utiču na zdravlje ljudi izazivajući iritacije kože i očiju, disfunkciju bubrega, probleme s reproduktivnim sistemom, oštećenje jetre, mozga i centralnog nervnog sistema^{17,18,19}. Ovaj tip boja u vodi je vidljiv, odnosno dovodi do vidljivog obojenja, pri minimalnoj koncentraciji od 1 ppm.

2.1.1 Hemijska struktura boja

U strukturu boje ulaze hromofora, auksohroma i antiauksohroma. To su funkcionalne grupe koje, kao delovi organskih jedinjenja daju ovima bojena svojstva. Auksohrome su elektron-donorske grupe (amino, alkilamino, dialkilamino, hidroksi grupa), a antiauksohrome elektron-akceptorske (nitro, nitrozo, azo, karbonilna grupa), dok su hromofore linearni ili ciklični sistemi konjugovanih dvostrukih veza. Boje se najčešće klasifikuju prema njihovoj hromofornoj grupi²⁰.

Najvažnije hromoforne grupe su azo (-N=N), karbonil (-C=O), metin (-CH=) i nitro (-NO₂) grupe. Najvažnije auksohromne grupe su amino (-NH₂), sulfonatne (-SO₃H), i hidroksilne (-OH) grupe.

2.1.2 Klasifikacija boja

Boje se mogu podeliti u tri kategorije²⁰:

I Prema materijalu koji se boji:

1. Tekstilne boje,
2. Boje za kožu,
3. Boje za papir,
4. Boje za plastične mase i druge.

II Prema rastvorljivosti:

a) Rastvorne u vodi:

1. Direktne ili supstantivne,
2. Reaktivne,
3. Kisele,
4. Bazne,
5. Metal-kompleksne boje.

b) Nerastvorne u vodi:

1. Azoične ili ledene,
2. Redukcione,
3. Disperzione,
4. Boje rastvorne u ulju i alkoholu .

III Prema hemijskoj strukturi:

1. Nitro i nitrozo,
2. Azo,
3. Trifenilmetanske,
4. Indigoidne,
5. Antrahinonske boje.

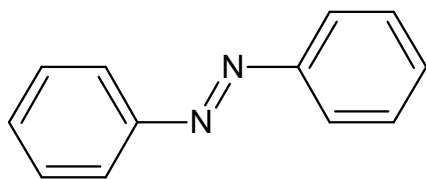
Takodje, u literaturi se može naći podela boja u tri opšte grupe:

1. Katjonske boje-u ovu grupu spadaju bazne boje,
2. Anjonske boje-u ovu grupu spadaju direktne, kisele i reaktivne boje,
3. Nejonske boje ²¹.

Najveću primenu u industriji su našle sintetske azo boje zbog isplativosti i njihove postojanosti, mada se često koriste i nitro-, trifenilmetanske, indigoidne i antrahinonske boje¹⁴.

2.1.3 Azo boje

Azo boje čine oko 70% ukupne količine sintetski proizvedenih boja, a svoju primenu našle su u industriji tekstila, papira, kože, farmaceutske i prehrambenoj industriji. Do danas je poznato preko 2000 strukturno različitih azo boja. Karakteriše ih jedna ili više dvostrukih azo grupa (-N=N-) između aromatičnih prstenova, uz prisustvo elektron-donorskih grupa (npr. amino, sulfo, hidroksi grupa). Prema broju azo veza u molekularnoj strukturi, dele se na monoazo, diazo, triazo i poliazo boje.



Slika 1.1. Azo grupa između 2 aromatična prstena-osnova strukture svake azo boje

Prema mogućnostima primene, azo boje možemo podeliti na one koje se:

- a) rastvaraju u vodi,
- b) ne rastvaraju u vodi,
- c) grade na vlaknu.

Sve azo boje sintetišu se tako da budu postojane tokom pranja, otporne na hemijsko i mikrobnog delovanje, kao i na dejstvo svetlosti.

Većina azo boja su toksične. Naučno je dokazano da toksičnost raste sa povećanjem broja aromatskih prstenova u strukturi²². Najvažniji načini negativnog delovanja azo boja su sledeći:

- a) Boje povećavaju biohemijsku potrošnju kiseonika (BPK) otpadne vode i time utiču na vodeni svet,

- b) Mogu da deluju kancerogeno ili mutageno,
- c) Smanjuju penetraciju svetlosti i fotosintezu,
- d) Daju obojenost vodi čak i kad su prisutne u malim količinama,
- e) Toksične su za ribe i mikroorganizme,
- f) Povećavaju baznost vode.

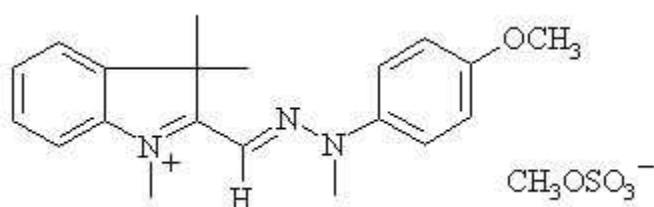
2.1.4 Katjonske azo boje

Katjonske azo boje imaju široku primenu u bojenju vune, svile, akrilnih vlakana i najlona. Ove boje mogu imati različitu hemijsku strukturu u zavisnosti od supstituisanih aromatičnih grupa²³. Katjonske boje mogu izazvati dermatitis, iritaciju kože, mutacije ili rak²⁴. U ovu grupu boja spadaju bazne boje kao što su Basic Yellow, Basic Red, Basic Blue, itd.

2.1.4.1 Basic Yellow 28 boja

Basic Yellow 28 boja spada u grupu katjonских azometinskih boja jer poseduje azometinsku grupu (-CH=N). Ova boja ima najveću primenu u tekstilnoj industriji za bojenje akrilnih vlakana i svile, i u kožarskoj industriji. Najčešći komercijalni nazivi ove boje su Basic Yellow 28, Gold Yellow Sandocryl ili Basacryl Golden Yellow X-GFL. Proizvodi se u obliku narandžastog praha, na teritoriji Azije, Severne Amerike, Evrope i Indije.

Na slici 1.2 je prikazana struktura Basic Yellow 28 boje, a u tabeli 1.1 su prikazana osnovne karakteristike ove boje.



1.2 Struktura boje Basic Yellow 28

Tabela 1.1 Karakteristike boje Basic Yellow 28

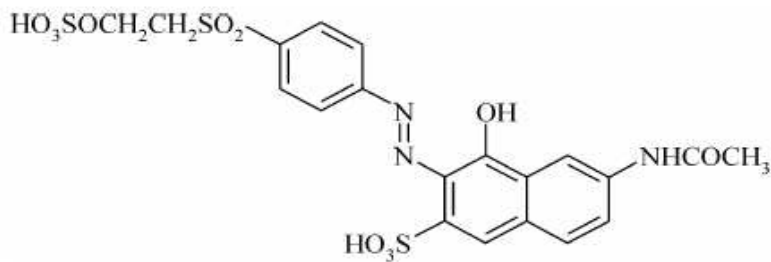
IUPAC Naziv	2-[[[(4-metoksifenil)metilhidrazono]metil]-1,3,3-trimetil-3H-indolium metil sulfat
Komercijalno ime	Basic Yellow 28, Sandocryl Gold Yellow, Basacryl Golden Yellow X-GFL
Molekulska formula	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S
Molekulska masa	433,52
CAS broj	54060-92-3
λ max(nm)	438
Toksičnost	Iritantna za oči, kožu i disajne organe, zabranjena supstanca u kozmetici

2.1.5 Anjonske azo boje

Anjonske azo boje imaju široku primenu za bojenje svile, pamuka, akrilamidnih vlakana, vune, modifikovanih akrilata i polipropilenskih vlakana. U ovu grupu boja spadaju kisele, direktne i reaktivne boje i sve poseduju negativno naelektrisanje u svom molekulu. Ova grupa boja je podjednako štetna za životnu sredinu kao i ostale grupe boja. Najpoznatije boje iz ove grupe su Reactive Red, Reactive Black, Reactive Orange, Acid Blue, Acid Black...

2.1.5.1 Reactive Orange 16 boja

Reactive Orange 16 spada u grupu anjonskih boja. Ova boja ima najveću primenu u industriji tekstila i papira, najčešće za bojenje celuloznih vlakana. Najčešći komercijalni nazivi ove boje su Bezactive Orange V-3R, Reactiv Orange 16 ili Remazol Brilliant Orange 3R. Proizvodi se u obliku narandžastog praha, od strane velikog broja proizvođača na teritoriji Azije, Severne Amerike i Evrope. U tabeli 1.2 su prikazane osnovne karakteristike boje Reactive Orange 16.



Slika 1.3. Molekulska struktura boje Reactive orange Orange 16

Tabela 1.2. Karakteristike Reactive Orange 16 boje

IUPAC Naziv	6-(Acetilamino)-4-hidroksi-3-[[4-[[2-(sulfoksi)etil]sulfonyl]fenil]azo]-2-naftalensulfonska kiselina
Komercijalno ime	Bezaktiv Orange V-3R, Remazol Brilliant Orange 3R, Reactive Orange 16
Molekulska formula	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃
Molekulska masa	617,54 g/mol
CAS broj	20262-58-2
Temperatura topljenja	>300 °C
Temperatura bojenja	50 °C
λ max(nm)	493
Toksičnost	Iritantna za oči, kožu i disajne organe

2.2 *Tretmani prerade otpadnih voda*

Obojene otpadne vode karakterisane su visokom biološkom potrošnjom kiseonika i hemijskom potrošnjom kiseonika kao i povećanom koncentracijom suspendovanih materija.

Uporedo sa razvojem industrije, javila se potreba za razvijanjem metoda za prečišćavanje industrijskog otpada. Otpadne vode koje sadrže boje je teško tretirati, jer su mnoge od njih rezistentne na svetlost, toplotu i oksidujuće agense. Tehnologije prečišćavanja mogu biti podeljene u tri kategorije:

- 1) biološke,
- 2) hemijske (oksidacija, ozonizacija, razgradnja Fentonovim reagensom, fotohemijska razgradnja, jonska izmena i dr.),
- 3) fizičko-hemijske (koagulacija, flotacija, flokulacija, adsorpcija itd.).

Mana postojećih metoda je pre svega, nedovoljna efikasnost za kvantitativno uklanjanje zagadjujućih materija. Većina metoda zahteva dugotrajan tretman i efikasna je pri niskim koncentracijama zagadjujućih materija. Usled visoke cene i složenosti procesa, mnoge od ovih metoda za tretman otpadnih voda nisu u širokoj upotrebi. Trenutno ne postoji jedinstven i adekvatan tretman koji bi mogao biti primenjen na sve obojene efluente, prvenstveno zbog njihove kompleksnosti. U tabeli 1.3 su prikazane prednosti i nedostaci najčešće korišćenih metoda za za prečišćavanje obojene otpadne vode.

Tabela 1.3 Prednosti i nedostaci metoda za ulanjanje boje iz otpadnih voda^{25,26}

Metoda	Opis metode	Prednosti	Nedostaci
Ozonizacija	Oksidacija ozonom	Uklanjanje boje ne zavisi od zapremine otpadne vode, nema stvaranja mulja	Kratak polu-vek trajanja ozona (20 minuta)
Oksidacija	Oksidacija pomoću-H ₂ O ₂	Jednostavan proces	H ₂ O ₂ mora prethodno da se aktivira
Fentonov reagens	Oksidacija-H ₂ O ₂ +Fe (II) so	Dobro uklanjanje vodorastvornih i nerastvornih boja	Stvaranje velike količine taloga
Fotohemijska razgradnja	Oksidacija-UV/H ₂ O ₂	Nema taloga, proizvodi razgradnje nisu toksični	Stvaranje nusproizvoda, visoka cena
Adsorpcija	Čvrsta površina (adsorbent)	Odlično uklanjanje različitih vrsta boja	Problem regeneracije adsorbenta
Jonska izmena	Jonoizmenjivačka smola	Regeneracija-nema gubitka adsorbenta	Mali kapacitet uklanjanja boje
Elektro-koagulacija	Anode i katode	Dobro uklanjanje boje	Visoka cena, nepouzdanost elektroda
Iradijacija	Jonizovano zračenje	Efikasna oksidacija u laboratorijskim uslovima	Visoka cena, neefikasno za sve boje

Biološki proces	Mikrobiološka razgradnja	Ekološki povoljno	Spor proces, uski opseg temperature
Koagulacija/flokulacija	Koagulanti, flokulanti	Ekonomska opravdanost	Velika količina taloga

Medju svim navedenim metodama za uklanjanje boja, postupak adsorpcije se najviše primenjuje zbog svoje jednostavnosti, efikasnosti pri uklanjanju različitih vrsta boja i ekonomičnosti.

2.2.1 Adsorpcija

Adsorpcija je proces koji se dešava kada se gasoviti ili tečni rastvor akumulira na površini nekog čvrstog materijala pri čemu se formira film molekula. Supstanca koja se adsorbuje iz rastvora ili gasova na čvrstu površinu zove se adsorbat, dok je adsorbent naziv za supstancu za čiju je površinu vezan adsorbat.

Osnova adsorpcije leži u energiji površine materijala. U većini materijala, svi atomi i molekuli imaju određene veze (bile one jonske, kovalentne ili metalne) sa drugim atomima i molekulama. Izuzetak predstavljaju atomi koji se nalaze na površini materijala, jer nisu potpuno okruženi drugim atomima. Iz tog razloga, ti atomi imaju afinitet (veći ili manji) da formiraju veze s nekim drugim atomom koji se nalazi u blizini.

Proces adsorpcije odvija se spontano, i prati ga smanjenje slobodne energije sistema i smanjenje entropije zbog gubitka stepena slobode. Proces adsorpcije odvija se uz povećanje entropije sistema odnosno adsorpcija mora biti egzotermna kako bi proces bio spontan. Izuzetak od ovog pravila je moguć ako adsorbat disocira pri adsorpciji i ako zadržava visoku pokretljivost na površini.

Svaki čvrst adsorbent ima određeni broj aktivnih mesta na kojima mogu da se vežu čestice adsorbata. Broj mesta na adsorbentu koja su pokrivena adsorbatom u odnosu na ukupan broj mesta koja mogu da vežu adsorbat naziva se stepen pokrivenosti i obeležava sa θ .

$$\theta = \frac{\text{Broj zauzetih mesta na adsorbentu}}{\text{Ukupan broj aktivnih mesta na adsorbentu}}$$

Parametri koji mogu uticati na adsorpciju su sledeći²⁷:

a) Površina i struktura adsorbenta

Kapacitet adsorpcije je proporcionalan specifičnoj površini adsorbenta, pa adsorpcija određenih molekula raste sa porastom površine adsorbenta.

b) Veličina pora adsorbenta

Površina neporoznih adsorbentata povećava se proporcionalno sa smanjenjem veličine njihovih čestica. Posledica ovoga je povećanje kapaciteta adsorpcije sa smanjenjem prečnika čestica.

c) Masa adsorbenta

Gustina adsorpcije raste sa smanjenjem mase adsorbenta, zbog većeg upijanja boje po jedinici težine adsorbenta. U većini slučajeva, kapacitet adsorpcije raste sa porastom mase adsorbenta jer se time povećava površina adsorbenta i dostupnost aktivnim centrima na površini adsorbenta. Međutim, može se desiti da se smanjuje kapacitet adsorpcije s porastom mase adsorbenta, zbog preklapanja ili agregacije adsorpcionih mesta, što za rezultat ima smanjenje ukupne površine adsorbenta i povećanje trajanja difuzionog procesa. Takodje, vreme potrebno da se postigne ravnoteža se smanjuje sa porastom mase adsorbenta²⁸.

d) Uticaj početne koncentracije

Autori Park²⁹ i Knorr³⁰ su uspostavili određene korelacije između početne koncentracije boje i kapaciteta vezivanja te boje. U većini slučajeva, pri niskim koncentracijama boje, adsorpcija je intenzivna i ravnoteža se brzo uspostavlja. Ovo ukazuje na mogućnost formiranja monosloja na površini adsorbenta. Pri konstantnoj masi adsorbenta, kapacitet adsorpcije raste sa porastom početne koncentracije, međutim opada procenat uklonjene boje zbog agregacije ili iscrpljivanja broja aktivnih mesta na površini adsorbenta. Pri malim koncentracijama, odnos početnog broja molekula boje i broj raspoloživih aktivnih mesta na površini adsorbenta je veoma nizak, pa vremenom adsorpcija postaje nezavisna od početne koncentracije. Pri višim koncentracijama, broj aktivnih mesta vremenom se smanjuje, pa kapacitet adsorpcije zavisi od početne koncentracije^{31,32}.

e) Uticaj brzine mešanja

Mešanje je važan parametar u procesu adsorpcije, jer utiče na raspodelu adsorbata u masi rastvarača kao i na formiranje graničnog sloja. Step en agitacije utiče na procenat uklonjene boje, tako što redukuje otpornost graničnog sloja i povećava mobilnost sistema. Povećanje brzine mešanja dovodi do smanjenja spoljnog efekta prenosa mase

f) pH rastvora boje

pH rastvora boje utiče na površinsko naelektrisanje adsorbenta, step en jonizacije materija prisutnih u rastvoru i disocijacije funkcionalnih grupa na aktivnim mestima adsorbenta, što sve utiče na kapacitet adsorpcije.

g) Temperatura

U većini slučajeva, kapacitet adsorpcije raste sa porastom temperature rastvora jer dolazi do brže difuzije molekula boje iz rastvora do adsorbenta. U nekim slučajevima dolazi do opadanja kapaciteta adsorpcije sa porastom temperature rastvora kao posledica uspostavljanja jačih interakcija između boje i rastvarača što slabi interakciju između boje i adsorbenta³³.

Postoje dva načina adsorpcije molekula i atoma na čvrstim površinama u zavisnosti od veza koje postoje između čestica adsorbenta i adsorbata:

- 1) Fizička adsorpcija (fizisorpcija),
- 2) Hemijska adsorpcija (hemisorpcija).

Fizisorpcija se zasniva na Van der Valsovim privlačnim silama između čestica adsorbata i površine adsorbenta. Prilikom ovog tipa adsorpcije ne dolazi do značajne preraspodele gustine elektrona ni u molekulu adsorbata ni na površini adsorbenta. Energija koja se oslobodi pri fizičkoj adsorpciji je veoma mala, i biva adsorbovana kroz vibracije rešetke adsorbenta i rasuta kao toplota koju prihvataju čestice adsorbata. Zahvaljujući toj energiji, čestice adsorbata se kreću po površini adsorbenta i postepeno gube energiju. Neke od njih se desorbuju sa površine. Fizisorpcija je brz proces jer ne zahteva veliku energiju aktivacije. Ovo je najčešće reverzibilan proces.

Hemisorpcija je proces kod koga se čestice adsorbata hemijskim vezama vezuju za adsorbent. Hemijske veze koje se javljaju kod hemisorpcije mogu varirati od jonskih do kovalentnih, mada su pretežno kovalentnog karaktera. Zbog specifičnosti hemijskih veza, hemisorpcija se odigrava samo do formiranja monosloja, za razliku od fizisorpcije gde je moguće formiranje više slojeva. Brzina hemisorpcije se može povećati povišenjem temperature, što je karakteristično za proces koji zahteva energiju aktivacije. Zato je ovaj proces spor proces, i najčešće ireverzibilan. U praksi se pokazalo da ova dva procesa, mogu pratiti jedan drugi.

Radi razlikovanja fizisorpcije od hemisorpcije uvedeni su konvencionalni kriterijumi koji su prikazani u Tabeli 1.4

Tabela 1.4 Konvencionalni kriterijumi

KRITERIJUM	FIZISORPCIJA	HEMISORPCIJA
Toplota adsorpcije	Niska; tipične vrednosti oko 20 kJ/mol	Visoka; tipične vrednosti oko 200 kJ/mol
Temperatura	Značajna je samo na niskim temperaturama (nižim od temperature ključanja adsorbata)	Odigrava se u širokom opsegu temperatura (i na temperaturama znatno većim od temperature ključanja adsorbata)
Debljina sloja	Moguće je formiranje monomolekulskog i višemolekulskog sloja	Dolazi do formiranja isključivo monomolekulskog sloja
Disocijacija adsorbovanih molekula	Nema disocijacije	Može doći do disocijacije
Brzina uspostavljanja ravnoteže i reverzibilnost	Reakcija je brza i povratna	Brzina je manja od fizičke i reakcija je nepovratna
Energija aktivacije	Mala energija aktivacije	Velika energija aktivacije, zavisi od stepena pokrivenosti
Veza	Van der Valsove sile	Hemijska veza
Učešće elektrona	Nema prenošenja elektrona, mada može doći do polarizacije	Prenošenje elektrona dovodi do formiranja

	sorbata	veza izmedju sorbata i površine
--	---------	---------------------------------

2.2.2 Adsorpcione izoterme

Adsorpciona izoterma predstavlja zavisnost izmedju količine adsorbovane supstance na adsorbentu, q_e (mol/kg ili mg/g) i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru, c_e (mmol/dm³ ili mg/dm³) koji je u kontaktu sa adsorbentom pri konstantnoj temperaturi:

$$q_e = f(c_e) \quad (1.1)$$

Zavisnost prikazana jednačinom (1.1) se može primenjivati samo ako postoji adsorpciona ravnoteža sistema adsorbent/adsorbat i ako su svi ostali fizičko-hemijski parametri sistema konstantni. Postoji više kinetičkih modela, a najbolje su se pokazali: Langmuir-ov, Freundlich-ov i Tomkin-ov model adsorpcione izoterme zahvaljujući svojoj jednostavnosti i mogućnosti interpretacije eksperimentalnih rezultata u širokom opsegu koncentracija adsorbata, najčešće korišćeni modeli za opisivanje adsorpcionih procesa.

2.2.2.1 Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Langmuir-ova adsorpciona izoterma je prvobitno izvedena za opisivanje adsorpcije gasova na čvrstim površinama, a kasnije je našla veliku primenu i za adsorpciju tečnih rastvora na čvrstim površinama. Langmuir-ova izoterma važi za većinu slučajeva hemisorpcije.

Langmuir-ova adsorpciona izoterma se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Površina na kojoj dolazi do adsorpcije je energetski homogena, odnosno promena Gibsove energije adsorpcije, na bilo kojem mestu na površini je jednaka,
- Nema lateralnih interakcija izmedju adsorbovanih čestica na elektrodi, što znači da Gibsova energija adsorpcije ne zavisi od stepena pokrivenosti,
- Pri visokim koncentracijama adsorbujuće vrste u rastvoru dolazi do zasićenja površine, pri čemu se adsorpcija okončava formiranjem monosloja adsorbovanih čestica,
- Adsorpcija je povratna, odnosno uspostavljena je ravnoteža izmedju adsorbovanih čestica i istih čestica u rastvoru³⁴.

Langmuir-ov model adsorpcione izoterme se prikazuje sledećom jednačinom (1.2):

$$q_e = \frac{q_m \times K_l \times c_e}{1 + K_l \times c_e} \quad (1.2)$$

gde je: q_e - masa adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mg g^{-1}) u ravnotežnom vremenu, c_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l), q_m – maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g) i K_l - Langmuir-ova ravnotežna konstanta ($1/\text{mg}$), koja zavisi od slobodne energije adsorpcije.

Jednačina (1.2) može biti linearizovana na 5 različitih načina prikazanih u Tabeli 1.5

Tabela 1.5 Linearizovani oblici Langmuir-ove jednačine

	Linearizovan oblik Langmuir-ove jednačine	Grafik zavisnosti
1.	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_l \times q_m \times c_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} - \frac{1}{c_e}$
2.	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_l}$	$\frac{c_e}{q_e} - c_e$
3.	$q_e = -\frac{q_e}{K_l \times c_e} + q_m$	$q_e - \frac{q_e}{c_e}$
4.	$\frac{q_e}{c_e} = -K_l \times q_e + K_l \times q_m$	$\frac{q_e}{c_e} - q_e$
5.	$\frac{1}{c_e} = \frac{K_l \times q_m}{q_e} - K_l$	$\frac{1}{c_e} - \frac{1}{q_e}$

Langmuir-ov model na veoma niskim koncentracijama rastvora boja prati Henry-ev zakon, i u tom slučaju se jednačina prikazuje na sledeći način (1.3):

$$q_e = K_l \times c_e \quad (1.3)$$

Model je primenljiv za opisivanje određenog sistema adsorbent/adsorbat ukoliko se crtanjem grafika zavisnosti dobije prava linija. Na osnovu nagiba i odsečka prave se određuje maksimalni kapacitet adsorpcije q_m , i ravnotežna konstanta K_1 . Na osnovu vrednosti K_1 može se izračunati separacioni factor R_1 i promena slobodne Gibsove energije adsorpcije (ΔG). Separacioni faktor R_1 ukazuje da li je proces adsorpcije u sistemu favorizovan ($0 < R_1 < 1$), linearan ($R_1=1$), nefavorizovan ($R_1 > 1$) ili ireverzibilan ($R_1=0$).

R_1 se određuje na osnovu sledeće jednačine (1.4):

$$R_1 = \frac{1}{1 + K_1 \times c_0} \quad (1.4)$$

gde je c_0 -početna koncentracija adsorbata (mg/l).

Vrednost promene slobodne energije takodje predstavlja važan kriterijum spontanosti sorpcionih procesa. Promenu slobodne energije određenog sorpcionog procesa moguće je izračunati prema jednačini (1.5):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1.5)$$

gde je:

ΔG – promena slobodne energije (kJ/mol),

R – univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK) i

T – temperatura (K).

Negativni predznak ispred vrednosti promene slobodne energije sorpcije ukazuje na spontan proces.

Nedostatak Langmuir-ove izoterme je što ovaj model u realnosti odgovara samo pri niskim stepenima pokrivenosti ($0 < \theta < 0,1$) ili pri visokim stepenima pokrivenosti ($0,9 < \theta < 1$).

Pri niskim stepenima pokrivenosti adsorbovane čestice su daleko jedna od druge, pa su međusobne interakcije zanemarljive. Pri visokim stepenima pokrivenosti međusobne interakcije koje gotovo uvek postoje, ne mogu se bitno promeniti pri malim promenama θ , pa je ponovo ispunjen uslov da Gibsova energija adsorpcije ne zavisi od stepena pokrivenosti.

Medjutim, pri srednjim vrednostima stepena pokrivenosti mora se uzeti u obzir zavisnost medjusobnih interakcija, odnosno Gibsove energije adsorpcije, od stepena pokrivenosti, pa u tom slučaju Langmuir-ov model ne odgovara³⁵.

2.2.2.2 Freundlich-ova izoterma

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se koristi u sistemima gde je površina adsorbenta heterogena. Prilikom adsorpcije moguće je formiranje višemolekulskog sloja i interakcija izmedju adsorbovanih molekula³⁶.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom (1.6):

$$q_e = K_f \times c_e^{1/n} \quad (1.6)$$

gde su: K_f i $1/n$ Freundlich-ove konstante koje se odnose na adsorpcioni kapacitet i intenzitet adsorpcije, redom.

Linearni oblik Freundlich-ove jednačine je sledeći (1.7):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (1.7)$$

Na osnovu linearne zavisnosti grafika $\log q_e$ - $\log c_e$ se određuju vrednosti Freundlich-ovih konstanti.

Freundlich-ov eksponent n ukazuje na energetska heterogenost površine, odnosno na različitost slobodnih energija za adsorpciju adsorbata na različitim komponentama heterogenog adsorbenta.

Razlikuju se tri slučaja:

1. kada je $n = 1$, izoterma je linearna i tada je slobodna energija adsorpcije ista pri svim koncentracijama adsorbata (Langmuir-ova izoterma),
2. kada je $n < 1$, izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije adsorbata opada slobodna energija adsorpcije (hemisorpcija), i
3. kada je $n > 1$, izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije adsorbata raste i slobodna energija za dalju adsorpciju (fizisorpcija)³⁷

Vrednosti $1/n < 1$ karakteristične su za sisteme kod kojih je sorpcija smanjena pri manjim koncentracijama sorbata, što sugerise na postojanje različitih aktivnih centara, pri čemu centri sa najvećom energijom prvi vezuju čestice sorbata. Obrnuto, vrednosti $1/n > 1$ karakterišu sisteme kod kojih vezane čestice sorbata pospešuju dalju sorpciju, tako da se jačina veza povećava sa povećanjem broja vezanih čestica sorbata.

2.2.2.3 Temkin-ova izoterma

Temkin-ova izoterma se zasniva na sledećim pretpostavkama:

1. Toplota adsorpcije svih molekula na površini adsorbenta se linearno smanjuje sa povećanjem stepena pokrivenosti,
2. Adsorpciju karakteriše uniformna raspodela energije vezivanja molekula na površini adsorbenta^{38,39}.

Temkin-ova izoterma se prikazuje sledećom jednačinom (1.8):

$$q_e = B \ln K_0 + B \ln c_e \quad (1.8)$$

gde je q_e adsorbovana masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta u ravnotežnom vremenu (mg g^{-1}), c_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l), a K_0 i B Temkinove konstante, od kojih prva predstavlja adsorbat-adsorbent interakcije, a druga je povezana sa toplotom adsorpcije ($B = -\frac{RT}{\Delta H}$)^{40, 41}. Temkinove konstante se određuju iz dijagrama zavisnosti $q_e - \ln C_e$.

2.2.3 Kinetika adsorpcije

Kinetika adsorpcije pruža uvid u brzinu reakcije i mehanizam sorpcije koji uključuje prenos mase, difuziju i reakciju na površini adsorbensa tokom adsorpcije. Proces sorpcije boje iz vodenih rastvora na adsorbent uključuje sledeće korake:

1. Spoljni prenos mase (granični sloj ili difuzioni film) između spoljne površine adsorbenta i okolne tečne faze,
2. Unutarčestična difuzija-rastvor boje ulazi u pore adsorbenta,

3. Hemijska reakcija boje sa aktivnim mestima u porama adsorbenta^{42,43}.

Najčešći kinetički modeli koji se koriste za praćenje brzine reakcije su Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, Ho-ov model pseudo-drugog reda i Jelovič-ev model, dok se za određivanje mehanizma adsorpcije najčešće koriste model unutarčestične difuzije.

2.2.3.1 Lagergren-ov model pseudo prvog reda

Lagergren-ov model pseudo-prvog reda je najpoznatiji i najstariji model koji opisuje brzinu adsorpcije na osnovu kapaciteta adsorpcije⁴⁴. Lagergren-ov model je u realnom sistemu odgovarajuć uglavnom za adsorpciju malih koncentracija adsorbata.

Lagergren-ov model pseudo-prvog reda se opisuje sledećom jednačinom⁴⁵:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (1.9)$$

posle integraljenja i postavljanja početnih uslova $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t=q_t$ za $t=t$, tada jednačina (1.9) postaje:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (1.10)$$

što je u linearnom obliku:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.11)$$

gde je k_1 (h^{-1}) konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda. Ovaj model je primenljiv kada dijagram zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ - t daje pravu liniju iz čijeg nagiba i odsečka je moguće odrediti k_1 i q_e , redom.

2.3.3.2 Ho-ov model pseudo drugog reda

Ho-ov model je zasnovan na pretpostavci da sorpcija prati hemisorpciju drugog reda.

Ho-ov model se može prikazati sledećom jednačinom⁴⁶:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (1.12)$$

Integraljenjem i primenom početnih uslova na jednačinu (1.12) dobija se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \times t \quad (1.13)$$

što se može preurediti u linearni oblik

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.14)$$

Ovaj model je primenljiv kada dijagram zavisnosti $t/q_t - t$ daje pravu liniju iz čijeg nagiba i odsečka je moguće odrediti q_e i k_2 , redom.

2.2.3.3 Jelovič-ev model

Jelovič-ev model se takodje koristi za opisivanje kinetike reakcija drugog reda pod pretpostavkom da je površina adsorbenta energetski heterogena. Ovaj model se prvobitno koristio za opisivanje hemisorpcije gasova na čvrstim površinama⁴⁷, a danas se sve više primenjuje i za proces hemisorpcije tečnosti na čvrstim površinama^{48,49}.

Jelovičeva jednačina se izražava kao⁵⁰:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (1.15)$$

gde je α početni stepen hemisorpcije, ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$), β desorpciona konstanta (ili stepen pokrivenosti) (g mg^{-1}). Kako bi se pojednostavila ova jednačina, pretpostavlja se da je $\alpha\beta t \gg t$ i kada se primene granični uslovi $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t=q_t$ za $t=t$, tada jednačina (1.15) postaje:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1.16)$$

Na osnovu nagiba i odsečka dijagrama zavisnosti $q_t - \ln(t)$ se mogu odrediti parametri β i α , redom.

2.2.3.4 Weber-Morisson-ov model unutarčestične difuzije

Model unutarčestčne difuzije se koristi za određivanje mehanizma sorpcije. Ovaj model se zasniva na činjenici da ukoliko je unutarčestična difuzija kontrolisana reakcija u sistemu, onda kapacitet adsorpcije q_t zavisi od kvadratnog korena od vremena t^{51} . Weber-Morrisson-ova jednačina se opisuje sledećom jednačinom:

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (1.17)$$

gde je k_p brzina unutarčestične difuzije ($\text{mg/g h}^{1/2}$), a C (mg/g) odsečak na osnovu koji može ukazati na debljinu graničnog sloja. Što je veća vrednost odsečka to je bolji efekat graničnog sloja⁵².

Ukoliko je dijagram zavisnosti $q_t \cdot t^{1/2}$ linearan, i prava prolazi kroz koordinatni početak, onda je unutarčestična difuzija kontrolni stupanj u procesu sorpcije. Ukoliko dijagram ne prolazi kroz koordinatni početak, to ukazuje na kontrolu graničnog sloja, odnosno da unutarčestična difuzija nije jedini kontrolni stupanj u sistemu, već se proces sorpcije odigrava u više koraka⁵³.

2.3 Adsorbenti

Najčešće ispitivani adsorbent za uklanjanje različitih vrsta boja je aktivni ugalj, koji poseduje veliku aktivnu površinu i kapacitet adsorpcije^{54,55,56}. Međutim, aktivni ugalj je veoma skup i posle procesa adsorpcije mora da se regeneriše, što smanjuje njegovu komercijalnu upotrebu⁵². Sve veća pažnja se poklanja ispitivanju adsorbenata koji potiču iz obnovljivih izvora energije i koji su biodegradabilni, zbog ekoloških i ekonomskih uslova. U literaturi se može naći veliki broj adsorbenata za uklanjanje boja na bazi prirodnih materijala^{57, 58,59,60,61,62,63}, a među njima i polisaharida i njihovih derivata^{64,65,66}.

2.3.1 Pektin

Pektin predstavlja smešu polisaharida i u poslednjih nekoliko godina dobija sve više na važnosti. Zajedno sa celulozom i hemicelulozom učestvuje u izgradnji ćelijskog zida biljaka. Najveći prirodni izvor pektina je voće. Zbog sposobnosti formiranja gela u kiseloj sredini, pektin se odavno upotrebljava kao dodatak hrani i potpuno je biodegradabilan jer se razlaže pod dejstvom pektinaza mikrobiološkog porekla u crevima^{67,68}. Takodje, pektin ima

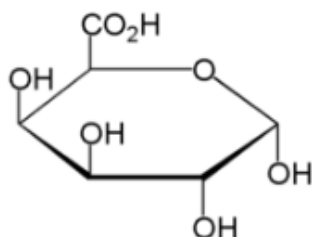
sposobnost geliranja u prisustvu dvovalentnih i trovalentnih jona metala, pa se u literaturi mogu naći brojni radovi za uklanjanje metala iz otpadnih voda pomoću pektina^{69,70,71}. Pektin se zbog svoje neobične hemijske strukture i netoksičnosti sve više ispituje za farmaceutske potrebe kao nosač za otpuštanje lekova^{72,73}. Amidovani pektin je takodje našao veliku primenu u farmaceutskoj industriji^{74,75,76,77}.

2.3.1.1 Hemija pektina

Pektin je linearan polisaharid, koji se sastoji pretežno od D-galakturonske kiseline.

D-galakturonska kiselina čini oko 70% pektina. Jedinice D-galakturonske kiseline se u lanac vezuju putem α -(1-4) glikozidnih veza⁷⁸. Pektin (slika 1.4) može sadržati tri glavna polisaharidna tipa:

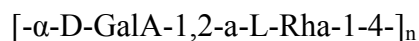
1. Homogalakturonan, HG
2. Ramnogalakturonan I, RGI
3. Ramnogalakturonan II, RGII^{79,80,81}.



Slika 1.4 D-galakturonska kiselina (GalA)

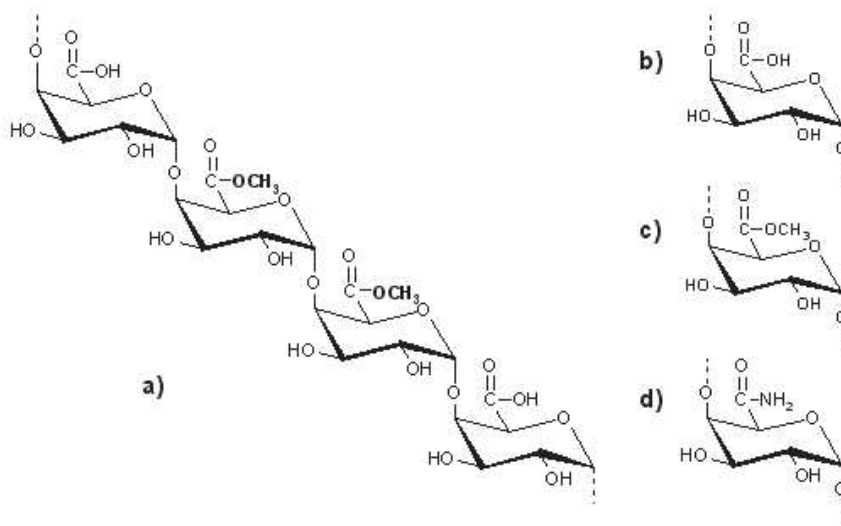
Najzastupljeniji polisaharidni tip u pektinskoj strukturi je HG (65%) i predstavlja linearni homopolimer α -(1-4) D-galakturonske kiseline. HG je metilesterifikovan na C-6 atomu, a može biti acetilovan na O-2 i O-3 atomu⁸², ili sadržati umrežene estre nepoznate strukture^{83,84}.

RGI je sadržan od 20-35% u strukturi pektina. RGI je sastavljen od L-ramnoze i D-galakturonske kiseline. Umetanje ramanoze dovodi do uvijanja lanca galakturonske kiseline usled uspostavljanja veze:



RGII je strukturno najkompleksniji deo u pektinu i sadržan je u pektinskoj strukturi oko 10%. Njegova struktura se sastoji od HG s najmanje 8 α - (1-4) D-GalA jedinica sa bočnim granama koje sadrže preko 12 različitih vrsta šećera. RGII postoji u zidovima ćelija, kao i RGII dimer koji nastaje povezivanjem dva RGII monomera preko 1:2 borat diol estara. Dimerizacija RGII je od ključnog značaja za rast i razvoj biljaka⁸⁵. Mutacije koje izazivaju minimalne modifikacije u RGII strukturi dovode do smanjenja nastanka dimera, što nepovoljno utiče na biljke.

Galakturonska kiselina u pektinu poseduje karboksilne grupe, od kojih su neke metilovane a ostale se mogu tretirati amonijakom čime nastaju amidne grupe i takav pektin se naziva amidovani pektin, što je prikazano na slici 1.5.



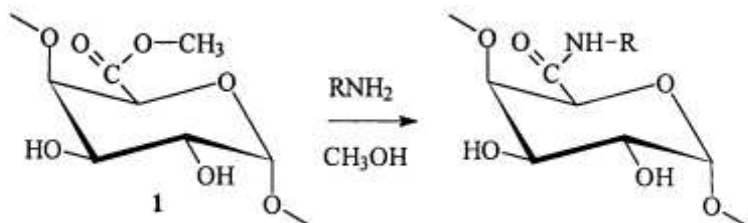
Slika 1.5. a) Deo lanca poligalakturonske kiseline i funkcionalne grupe, b) karboksilna, c) estarska, d) amidna grupa u pektinskom lancu

Glavna karakteristika svih pektina je stepen esterifikacije (DE), koji predstavlja odnos esterifikovanih GalA grupa i ukupnog broja GalA grupa. Na osnovu stepena esterifikacije (DE), pektini se dele na:

- a) visoko metilovane pektine (HM), to su pektini kod kojih je više od 50% GalA esterifikovano metanolom,
- b) nisko metilovane pektine (LM), to su pektini kod kojih je manje od 50% GalA esterifikovano metanolom.

2.3.1.2 Amidovani pektin

Amidovani pektin spada u grupu nisko-metilovanih pektina. Proces za dobijanje amidovanog pektina je aminoliza metil-esterifikovanih grupa HM pektina u heterogenoj reakciji u prisustvu amina i metanola. Na slici 1.6 je prikazana opšta šema dobijanja amidovanog pektina.



Slika 1.6 Proces dobijanja amidovanog pektina

Prednosti amidovanog pektina naspram konvencionalog pektina su sledeće:

- Niža pH osetljivost,
- Amidacija karboksilnih grupa smanjuje hidrofilnost pektina,
- Brže formiranje gela u prisustvu jona metala,
- Formiranje gela pri mnogo nižim koncentracijama jona metala,
- Ovako dobijeni gelovi su termoreverzibilni⁸⁶.

2.3.1.3 Sorpcione karakteristike amidovanog pektina i konvencionalnih pektina

Pektini poseduju dobre sorpcione karakteristike za uklanjanje jona metala i molekula boja zbog prisustva velikog broja karboksilnih grupa u svojoj strukturi.

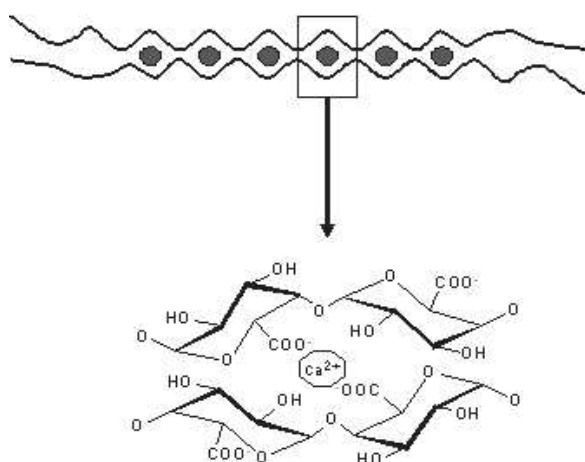
Pektini spadaju u jake kiseline (pK_a je u opsegu 3.5-4.2 u zavisnosti od stepena deesterifikacije) i rastvaraju se u vodi⁸⁷.

U rastvorima, pektini se ponašaju kao anjonski polielektroliti, pa su sposobni da stupe u interakciju sa katjonskim bojama. Karboksilne grupe iz pektina i amidovanog pektina su sposobne da stupe u interakciju sa alkil-amonijum grupama iz katjonskih azo boja.

Na sorpciju utiče stepen esterifikovanja i važi pravilo da što je niži stepen esterifikovanja to je veći kapacitet adsorpcije⁸⁸.

2.3.1.4 Mehanizam vezivanja jona metala za pektin i amidovani pektin

Mehanizam vezivanja jona metala na pektin se može opisati “egg-box” modelom⁸⁹. Taj mehanizam podrazumeva intermolekulsko povezivanje GalA jedinica, u paralelnim ili susednim lancima, putem elektrostatičkog i jonskog vezivanja preko karboksilnih grupa (slika 1.7)⁹⁰.



Slika 1.7 Šematski prikaz “egg-box” modela

Kod amidovanih pektina vezivanje metala ne podleže uvek “egg-box” mehanizmu, jer se blokovi amidnih grupa duž lanca grupišu vodoničnim vezama⁹¹.

U literaturi nije dat nijedan predlog mehanizma adsorpcije boje na pektin.

2.3.1.5 Primena pektina za uklanjanje boja iz vodenih rastvora

U literaturi je ispitivano uklanjanje boja pomoću pektina i njegovih derivata samo od Roohan Rakhshae et al i grupe autora Rukhsana Satar et al. U tabeli 1.6 je dat literaturni pregled do sada ispitivanih sorbenata na bazi pektina za uklanjanje boja iz vodenih rastvora.

Tabela 1.6 Pregled do sada ispitivanih sorbenata na bazi pektina za uklanjanje boja iz vodenih rastvora

Sorbent	Boja	Kapacitet adsorpcije, mg/g	Referenca
Kalcijum-alginat-pektin	Disperse red 17	60	⁹²
Pektin-Fe ₃ O ₄ nano čestice	Methylene blue	190	⁹³
Pektin-Fe ₃ O ₄ nano čestice	Methyl orange	230	⁹⁴
Pektin-Fe ₃ O ₄ nano čestice	Acid yellow 17	-	⁹⁵

U ovom radu biće ispitivane sorpcione karakteristike kompleksa amidovani pektin/montmorilonit i amidovan pektin/poli(itakonska kiselina) za uklanjanje boje Basic Yellow 28. U literaturi se može naći veoma malo radova koji su se bavili uklanjanjem ove boje iz vodenih rastvora i otpadnih voda.

Na osnovu dosadašnjih saznanja boja Basic Yellow nije uklanjana na polimernim kompleksima, niti su kompleksi amidovani pektin/montmorilonit i amidovani pektin/poli(itakonska kiselina) bili predmet ranijih istraživanja.

2.3.2 Hitozan

Hitozan spada u grupu prirodnih polimera i potiče iz obnovljivih izvora energije. Hitozan je glavni derivat hitina, koji predstavlja osnovnu komponentu oklopa zglavkara (krabe, jastozi) i insekata (mravi, leptiri)^{96,97}. Ovaj biopolimer je privukao posebnu pažnju za istraživanje zbog

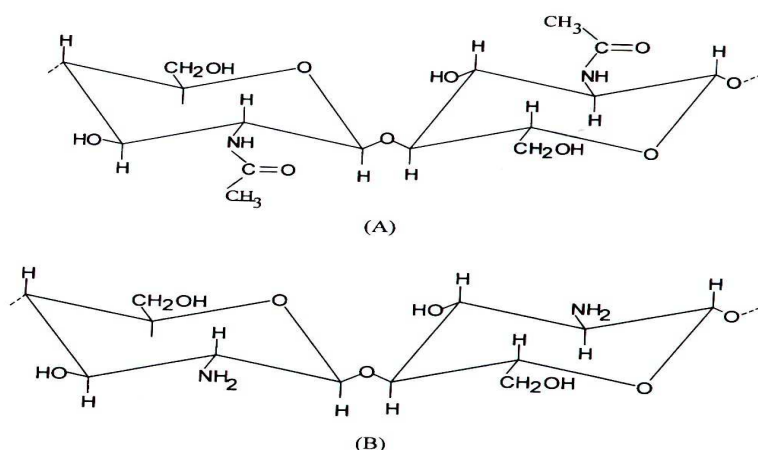
niske cene, netoksičnosti i hemijske strukture koja pokazuje visok potencijal za široku primenu u medicini, farmaciji, biotehnologiji i u oblasti uklanjanja jona metala i boja iz otpadnih voda^{98, 99, 100,101}.

2.3.2.1 Hemija hitina i hitozana

Hitin je najzastupljeniji amino-polisaharid u prirodi. Po hemijskoj formuli predstavlja polisaharid, koji se sastoji od monomera, 2-acetamido-2-dezoksi- β -D-glukoze, povezanih β (1-4) vezom.

Struktura hitina je vrlo slična celulozi, sem što je na C-2 atomu OH-grupa zamenjena acetamidnom grupom (-NHCOCH₃). Slično celulozi, hemijski je slabo reaktivan i slabo rastvorljiv.

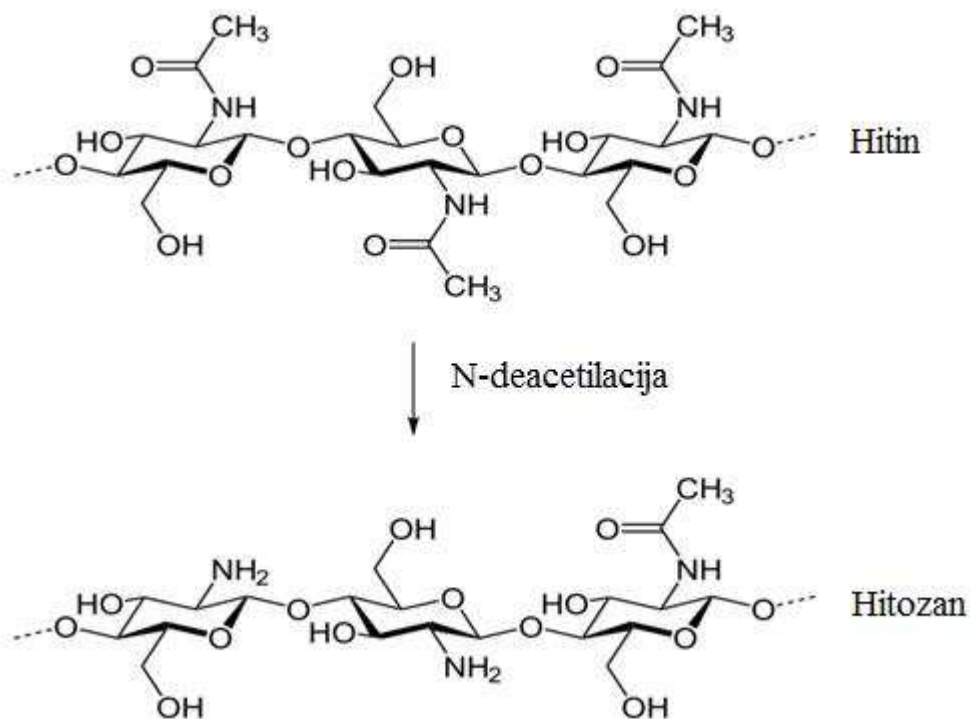
Hitozan je najvažniji derivat hitina. Može se posmatrati ili kao kopolimer β -[1 \rightarrow 4]-vezane 2-acetamido-2-deoksi-D-glukopiranoze i 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoze, ili kao celuloza sa amino grupom (-NH₂) umesto hidroksilne grupe na atomu C-2. Za razliku od hitina u prirodi je retko zastupljen. Strukturna formula hitina i hitozana je data na slici 1.8.



Slika 1.8 Strukturna formula a) hitina, b) hitozana

Hitozan se dobija iz hitina reakcijom N-deacetilacije, uz korišćenje vodenog rastvora alkalija, obično natrijum-hidroksida (NaOH). Trajanje reakcije je ograničeno različitim faktorima: koncentracijom alkalija, temperaturom, veličinom čestica hitina itd. Reakcija deacetilacije se nikada ne izvodi u potpunosti i najčešće se vodi dok N-deacetilisani hitin ne

postane rastvorljiv u razblaženim vodenim rastvorima mravlje, sirćetne ili itakonske kiseline. Reakcija deacetilacije pomoću koje se dobija hitozan je prikazana na slici 1.9.



Slika 1.9 Dobijanje hitozana

Hitozan ima krutu, kristalnu strukturu, usled obrazovanja inter- i intramolekulskih vodoničnih veza. Kod hitozana mogu, u širokim granicama, da variraju stepen deacetilovanja (40-98%) i molska masa (50.000-200.000 g/mol). Ova dva parametra znatno utiču na fizičko-hemijska svojstva hitozana, a time i na njegovu primenu kao biomaterijala.

2.3.2.2 Sorpcione karakteristike hitozana

Hitozan poseduje odlične sorpcione karakteristike za uklanjanje jona metala i boja iz otpadnih voda zbog prisustva više funkcionalnih grupa u svojoj strukturi (amino-, primarne i sekundarne hidroksilne grupe) i velike hemijske reaktivnosti ovih grupa.

Hitozan je slaba baza ($pK_a \sim 6,5$) pa je nerastvoran u vodi i organskim rastvaračima. Međutim, u kiseloj sredini slobodne amino grupe su protonovane, i polimer postaje potpuno rastvorljiv pri pH nižem od 5.

U kiselim rastvorima, hitozan se ponaša kao katjonski polielektrolit, zahvaljujući protonovanju amino grupa, pa je prema tome sposoban da stupi u interakciju sa odgovarajućim anjonskim bojama. Amino grupe hitozana su sposobne da stupe u interakciju sa karboksilnim i sulfatnim grupama iz anjonskih azo boja, dok su hidroksilne i estarske grupe hitozana zaštićene solvatizovanom vodom, i na taj način inaktivirane za interakciju. Afinitet hitozana prema azo bojama, raste sa povećanjem broja aromatičnih prstenova u strukturi boje, a opada sa povećanjem broja sulfonskih grupa u boji. Razlog za ovakvo ponašanje su verovatno sterne smetnje, pošto je samo prva sulfonska grupa sposobna za interakciju sa katjonskim mestima u hitozanu¹⁰².

Na adsorpciju boja na hitozan, takodje veliki uticaj imaju stepen deacetilovanja (DE) i molska masa hitozana. Molska masa hitozana utiče na rastvorljivost i viskoznost ovog polimera u rastvoru. Sa porastom stepena deacetilovanja kapacitet adsorpcije je veći¹⁰³. U zavisnosti od molske mase i stepena deacetilovanja, hitozan se u rastvoru može ponašati kao amfifilna jedinjenja (jedinjenja koja poseduju aktivnu i hidrofilnu i hidrofobnu grupu), pa samim tim imaju bolje sorpcione karakteristike.

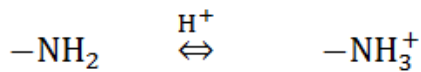
2.3.2.3 Mehanizam adsorpcije azo boje na hitozan

Mehanizam adsorpcije azo boja na hitozan je predmet debate mnogih naučnika, s obzirom da su različita ispitivanja dovela do različitih zaključaka. Neki od predloženih mehanizama adsorpcije boje na hitozan su sledeći:

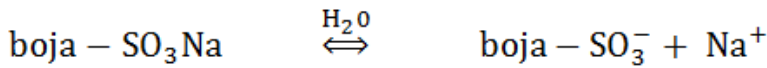
- a) Hemisorpcija,
- b) Površinska adsorpcija (fizisorpcija),
- c) Difuzija ,
- d) Kompleksacija između boje i hitozana.

Potpuno razumevanje mehanizma adsorpcije azo boja na hitozan otežavaju različite vrste interakcija koje se mogu odigravati, kao što su: proces jonske izmene, Van der Vals-ove sile, agregacija, interakcija boja-boja...

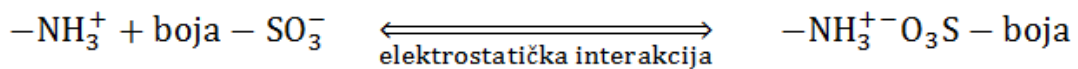
Na slici 1.10 je prikazana uopštena šema mehanizma adsorpcije boje na hitozan²⁹



Hitozan protonovanje



disocijacija



Slika 1.10 Uopšten mehanizam adsorpcije azo boje na hitozan

2.3.2.4 Primena hitozana za uklanjanje azo boja iz vodenih rastvora

Pored navedenih svojstava i karakteristika hitozana, on poseduje i odredjene nedostatke za upotrebu u prečišćavanju otpadnih voda. Glavni nedostatak hitozana kao adsorbenta je njegova pH osetljivost i efikasnost samo u kiseloj sredini. Stabilnost hitozana je niža zbog pH osetljivosti i velike hidrofilitnosti koju ovaj polimer poseduje usled prisustva velikog broja hidroksilnih grupa u svojoj strukturi. Takodje, hitozan poseduje loša fizičko-hemijska svojstva kao što su slaba poroznost i mala površina¹⁰⁴. S obzirom na nedostatke hitozana, javila se potreba za modifikacijom ovog polimera u cilju poboljšanja sorpcionih karakteristika. Najčešće su ispitivani kompoziti hitozana, zatim umrežavanje hitozana radi poboljšanja sorpcionih karakteristika i kalemljenje hitozana s drugim polimerima. U tabeli 1.8 je prikazan pregled najvažnijih adsorbenata hitozana i hitozanskih derivata za uklanjanje boja.

Tabela 1.8 Pregled literature-hitozan i njegovi derivati za uklanjanje boja

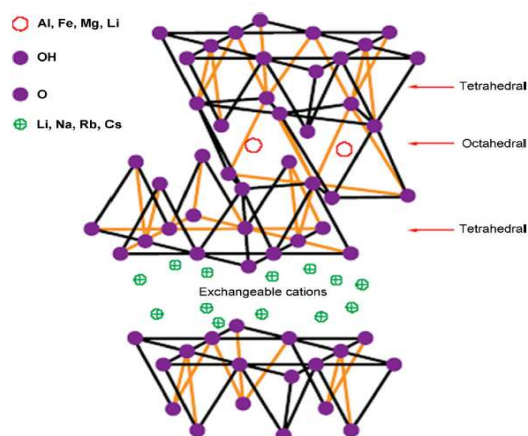
Sorbent	Boja	Kapacitet adsorpcije, mg/g	Referenca
Hitozan	Remazol black 13	116	¹⁰⁵
Hitozan	Acid blue 9	226	¹⁰⁶
Hitozan umrežen sa glutaralhidom	Acid red 37	166	¹⁰⁷
Hitozan umrežen sa H ₂ SO ₄	Acid red 37	139	102
Hitozan umrežen ćilibarnom kiselinom	Methylene blue	289	¹⁰⁸
β-ciklodekstrin-hitozan modifikovan sa Fe ₃ O ₄	Methyl blue	2480	¹⁰⁹
Hitozan-Fe (III) hidrogel	Acid red 73	86	¹¹⁰
Hitozan-poli(uretan)	Acid violet 48	30	¹¹¹
Hitozan-bentonit	Tartrazin	294	¹¹²
Hitozan-aktivirana glina	Methylene blue	330	¹¹³
Hitozan-montmorilonit	Kongo red	54	¹¹⁴
Hitozan-ZnO nano-čestice	Acid black 26	52	¹¹⁵
Silika-hitozan	Yellow GR	7	¹¹⁶
Hitozan modifikovan sa tetraetilenpentamin	Eosin Y	320	¹¹⁷
Hitozan-graft-poli(metakrilna kiselina)	Reactive blue H5G	178	¹¹⁸
Hitozan-graft- poli(akrilamid)	Remazol brilliant violet	1420	¹¹⁹
Hitozan/poli(vinil alkohol) pena	Malachite green	380	¹²⁰

U ovom radu biće ispitivani kompleksi hitozan/montmorilonit i hitozan/poli(itakonska kiselina) za uklanjanje boje Reactive Orange 16. U literaturi se može naći veoma malo radova koji su se bavili uklanjanjem ove boje iz vodenih rastvora i otpadnih voda.

Na osnovu dosadašnjih saznanja boja Reactive Orange 16 nije uklanjana pomoću polimernih kompleksa, kao i da hitozan/montmorilonit i hitozan/poli(itakonska kiselina) nisu bili predmet ranijih istraživanja za uklanjanje ove boje.

2.4 Montmorilonit

Montmorilonit je mineral koji spada u grupu smektita. Hemijska formula montmorilonita je $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Montmorilonit poseduje izomorfnu 2:1 slojnu strukturu, što znači da ima dva tetraedarna sloja izmedju kojih se nalazi centralni oktaedarni sloj (slika 1.11). Čestice su u obliku ploče sa prosečnim prečnikom od približno 1 μm . Postoje dve prirodne vrste montmorilonita: natrijum montmorilonit, koji ima veliki kapacitet bubrenja u vodi i kalcijum montmorilonit sa manjim kapacitetom bubrenja. Mogućnost zamene katjona u medjuslojnom prostoru određuje sposobnost apsorpcije vode. Medjusloj može biti punjen sa neorganskim jonima aminima, aminokiselinama, katjonskim tenzidima i nejonskim tenzidima¹²¹.



Slika 1.11. Struktura montmorilonita

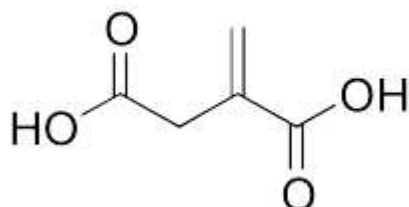
Montmorilonit je danas jedan od najvažnijih materijala među glinama koji se koristi kao punilac u nanokompozitima radi poboljšanja mehaničkih svojstva polimera. Takođe, montmorilonit poseduje veliku sposobnost za uklanjanja toksina, jona metala iz vodenih rastvora, pa je zbog toga veoma značajan u kontroli životne sredine i u redukciji herbicida^{122, 123, 124}. Montmorilonit ima i veliku primenu u medicini i farmakologiji¹²⁵. Za unutrašnju upotrebu, efikasan je u tretiranju sindroma upale creva, i za prevenciju alfatoksikoze. Modifikovana verzija montmorilonita podstiče crevnu apsorpciju holesterola i pomaže u apsorbovanju mokraćne kiseline¹²⁶.

2.5 Poli(itakonska kiselina)

Itakonska kiselina, po IUPAC nomenklaturi 2-propen-1,2-dikarboksilna kiselina, se takođe naziva i metilenčilibarna ili propilendikarboksilna kiselina.

Po svojoj strukturi je slična akrilnoj i metakrilnoj kiselini, od kojih se razlikuje prvenstveno po tome što ima dve jonizabilne karboksilne grupe. To omogućava veću raznolikost proizvoda koji se mogu dobiti polazeći od nje, a istovremeno i veću koncentraciju funkcionalnih grupa. Zbog posedovanja karboksilnih grupa poli(itakonska kiselina) može da stupi u interakciju s amino grupama iz hitozana, ili amidnim grupama iz pektina formirajući polimerne komplekse.

Strukturna formula itakonske kiseline je prikazana na slici 1.12.



Slika 1.12. Strukturna formula itakonske kiseline

Osnovne karakteristike itakonske kiseline prikazane su u tabeli 1.10.

Tabela 1.10 Osnovna svojstva itakonske kiseline

Formula	C ₅ H ₆ O ₄
Molska masa	130.1
Tačka topljenja	167-168 °C
Tačka ključanja	268 °C
Rastvorljivost u vodi	83.1 g/l
Gustina na 20 °C	1.63 g/l
pH (80 mg/l)	2
pKa	3.84; 5.55

Što se tiče zastupljenosti itakonske kiseline u prirodi, derivati itakonske kiseline su proizvodi metabolizma nekih biljnih vrsta¹²⁷, a sama itakonska kiselina se relativno lako dobija iz prirodnih izvora, fermentacijom iz melase uz dejstvo gljivica *Aspergillus itaconicus*¹²⁸ i *Aspergillus Terreus*¹²⁹ (što danas predstavlja glavni industrijski način dobijanja itakonske kiseline), kao i nekih vrsta *Candide*¹³⁰, kao i *Ustilago*¹³¹ sojeva, a moguće je i dobijanje ovog proizvoda direktnom enzimskom konverzijom limunske kiseline¹³².

Činjenica da za dobijanje itakonske kiseline nije potrebno koristiti petrohemijske izvore sirovina predstavlja veliku prednost u odnosu na akrilnu i metakrilnu kiselinu i njihove derivate. Ona se zbog toga još tokom sedamdesetih godina XX veka smatrala zanimljivom sirovinom za tehnologije održivog razvoja i iz tog vremena potiče prvi detaljni pregled njenih svojstava i reakcija¹³³. Itakonska kiselina i njeni derivati se duže vreme koriste za različite primene, od industrije boja gde se koristi za poboljšanje svojstava premaza¹³⁴, preko proizvodnje membrana¹³⁵ do medicine. Odnedavno javlja se i mogućnost njene upotrebe u oblasti veštačkog stakla¹³⁶, kao i u oblasti elektronike gde se itakonski kopolimeri koriste kao fotootporni materijali za mikrolitografiju¹³⁷, koja se koristi za proizvodnju integrisanih kola veličine između 0.13 i 0.18 μm.

U medicini itakonski polimeri su materijali od kojih se, između ostalog, proizvode kontaktna sočiva¹³⁸, prave privremene krunice u stomatologiji, modifikuju pomoćni materijali¹³⁹ kao što su adhezivi u stomatologiji. Itakonska kiselina se koristi i kao sredstvo za imobilizaciju nekih enzima¹⁴⁰ osnova za proizvode za selektivne enzimatske transformacije¹⁴¹ dok sama kiselina i njeni estri imaju antiinflamatorna i analgetička svojstva¹⁴². Detaljni pregled primene itakonske kiseline može se naći u literaturi¹⁴³.

Upotreba itakonske kiseline se povećava, a podaci Svetske zdravstvene organizacije publikovani na njihovom internet sajtu procenjuju ukupnu godišnju potrošnju itakonske kiseline u svetu u 2001. godini na 15 000 tona.

3. Eksperimentalni deo

3.1 Reaktanti

a) Amidovani pektin LA 110 (Danisco, Denmark)- (AP)

- bruto formula $C_{19}O_{10}H_5N$
- $\overline{M}_w = 15kDa$
- Stepen metilovanja (DM)=35,9%
- Stepen amidovanja (DA)=15,9%
- Udeo slobodne galakturonske kiseline=48%
- Deo amidovanog pektina se nalazi u obliku Na-soli pektina (pektinati)

b) Poli(itakonska kiselina)-(PIA)

Poli(itakonska kiselina) je dobijena polimerizacijom itakonske kiseline u rastvoru 0.1M HCl.

Kalijum persulfat je korišćen kao inicijator, a dimetil etano amin kao aktivator reakcije.

Itakonska kiselina (IK), (2-propen-1,2-dikarbonska kiselina), je nezasićena dikarbonska kiselina. To je bela, kristalna supstanca rastvorna u vodi.

Prilikom sinteze korišćena je itakonska kiselina (Fluka). Osnovne karakteristike itakonske kiseline su sledeće:

- Molska masa: 130,10 g/mol
- Bruto formula: $C_5H_6O_4$
- Temperatura topljenja: 177,94°C
- Čistoća: 99%.

Molarna masa dobijene poli(itakonske kiseline) je određivana metodom graničnog viskozitetnog broja i iznosi 48kDa.

c) Kalijum persulfat- $K_2S_2O_8$ (Sigma Aldrich)

d) Dimetil etanolamin-DMEA (Fluka)

e) Aluminijum nitrat- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Kemika)

f) Glutaraldehyd- (GA), (Pentan-1,5-dial) je bezbojna tečna supstanca rastvorna u vodi.

- Molska masa: 100,11 g/mol
- Bruto formula: $C_5H_8O_2$
- Gustina: 1,06 g/cm³
- Temperatura topljenja: -6°C
- Temperatura ključanja: 101°C
- Čistoća: p.a.

g) Kalaj(II)-hlorid- $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck)

h) Prirodni Na-montmorilonit- (MMT)

komercijalni naziv- Cloisite Na⁺ (Southern Clay Products Inc. ,USA)

i) Sirćetna kiselina- CH_3COOH (La chema)

j) Hitozan- Acros Organic

- Bruto formula: $(C_6O_4NH_{11})_n$
- Molska masa- 100 000-300 000 g/mol
- Step en deacetilovanja (DE)=80%

k) Mravlja kiselina- $HCOOH$ (Merck)

l) Reactive Orange 16 (Bezema)

m) Basic Yellow 28 (Bezema)

3.2 Postupak dobijanja adsorbenata

3.2.1 Postupak dobijanja kompleksa amidovani pektin/poli(itakonska kiselina)

Kompleksi AP/PIA su pripremani mešanjem rastvora amidovanog pektina i PIA u različitim odnosima. Ispitivan je udeo poli(itakonske kiseline) od 10-90% u kompleksu. Poli(itakonska kiselina) je dobijena polimerizacijom u vodenom rastvoru.

Procedura sintetisanja PIA je sledeća:

Itakonska kiselina (0.115 mol) je rastvorena u 150 ml 0.1 M HCl. Potom je dodato 0.75 g $K_2S_2O_8$, koji ima ulogu inicijatora. DMEA je dodat u količini molski ekvivalentnoj inicijatoru (0.00338 mol). Reakciona smeša je 30 minuta prođuvavana azotom da bi potom bila ostavljena 4 dana na 40 °C. Polimer je pretaložen iz acetona i izopropanola.

Procedura dobijanja kompleksa AP/PIA je sledeća:

Amidovani pektin (1 mas%) je rastvaran u destilovanoj vodi uz konstantno mešanje pri temperaturi 80 °C. PIA (1 mas%) je rastvaran u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi. Rastvor PIA je potom mešan sa rastvorom amidovanog pektina pri temperaturi 80 °C do homogenog rastvora. Radi bolje viskoznosti dodavana je mravlja kiselina (1% po masi pektina). Dodavanje mravlje kiseline snižava pH rastvora i neutrališe slobodne nevezane COO^- grupe iz amidovanog pektina. Rastvor je izlivan u kalupe i sušen u sušnici na 50 °C do konstantne mase kompleksa. U tabeli 2.1 je prikazana receptura za pravljenje kompleksa amidovani pektin/PIA.

Tabela 2.1 Receptura za dobijanje kompleksa AP/PIA

Odnos AP/PIA	AP(g) + voda (ml)	PIA(g) + voda (ml)
10/90	0,2+20	1,8+180
20/80		0,8+80
30/70		0,47 + 47
40/60		0,3 + 30
50/50		0,2 + 20
60/40		0,13 + 13
70/30		0,085 + 8,5
80/20		0,05 + 5
90/10		0,02+2

Ovi kompleksi su naknadno hemijski umrežavani jonima aluminjuma i kalaja, kao i glutaralhidom. Postupak umrežavanja kompleksa jonima aluminijuma i jonima kalaja je identičan. Kompleksi su potapani u vodeni rastvor soli metala, pri koncentraciji rastvora 1, 3 i 5 g/l. Ispitivan je uticaj vremena umrežavanja na sorpcione karakteristike kompleksa, pa su kompleksi bili izlagani u rastvorima soli metala 10 minuta, 1h, 4h i 24h.

Za umrežavanje kompleksa glutaralhidom, korišćeno je 100ml 0.2M sirćetne kiseline i 5ml »% glutaralhida. Uzorci su držani u ovom rastvoru 10 minuta, 1h, 4h i 24h.

3.2.2 Postupak dobijanja kompleksa amidovani pektin/montmorilonit

Kompleksi AP/MMT su pripremani mešanjem rastvora amidovanog pektina i montmorilonita u različitim odnosima. Ispitivan je udeo montmorilonita od 10-50% u kompleksu. Amidovani pektin (1 mas%) je rastvaran u destilovanoj vodi uz konstantno mešanje pri temperaturi 80 °C. Montmorilonit je dispergovan u 0.2M sirćetnoj kiselini na temperaturi 80 °C do homogenog dispergovanja montmorilonita u kiselini. Disperzija montmorilonita je potom mešan sa rastvorom amidovanog pektina pri temperaturi 80 °C do uspostavljanja homogenosti disperzije. Rastvor je izlivan u kalupe i sušen u sušnici na 50 °C do potpune osušenosti kompleksa. U tabeli 2.2 je prikazana receptura pravljenja kompleksa amidovani pektin/montmorilonit.

Tabela 2.2 Receptura za dobijanje kompleksa AP/MMT

Udeo MMT u kompleksu	AP (g)+voda (ml)	MMT(g)+0.2M sirćetne kiseline (ml)
10%	0,2+20	0,02+ 2
20%		0,04+4
30%		0,06+6
40%		0,08+8
50%		0,1 + 10

Kao referentni uzorak za poredjenje sorpcionih karakteristika korišćen je film amidovanog pektina. Film amidovanog pektina je dobijen rastvaranjem 0.2g AP u 20 ml vode, a potom izlivanjem rastvora u kalupe i sušenjem u sušnici na 50°C.

3.2.3 Postupak dobijanja kompleksa hitozan/poli(itakonska kiselina)

Kompleksi hitozan/PIA su pripremani mešanjem rastvora hitozana i PIA u različitim odnosima. Ispitivan je udeo poli(itakonske kiseline) od 10-90% u kompleksu. Hitozan (1 mas%) je rastvaran u 0.2M mravljoj kiselini uz konstantno mešanje pri temperaturi 80°C.

PIA (1 mas%) je rastvaran u destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi. Rastvor PIA je potom mešan sa rastvorom hitozana pri temperaturi 80°C do postizanja homogenizacije rastvora. Rastvor je izlivan u kalupe i sušen u sušnici na 50°C do konstantne mase. Odnos reaktanata je bio isti kao pri dobijanju kompleksa AP/PIA (Tabela 2.1.)

Kao referentni uzorak za poredjenje sorpcionih karakteristika korišćen je hitozanski film. Hitozanski film je dobijen rastvaranjem 0.2g hitozana u 0.2M mravljoj kiselini, izlivanjem rastvora u kalupe i sušenjem u sušnici na 50°C do konstantne mase.

3.2.4 Postupak dobijanja kompleksa hitozan/monmorilonit

Kompleksi hitozan/montmorilonit su pripremani mešanjem rastvora hitozana i montmorilonita u različitim odnosima. Ispitivan je udeo montmorilonita od 10-50% u kompleksu. Hitozan (1 mas%) je rastvaran u 0.2M sirćetnoj kiselini uz konstantno mešanje pri temperaturi 80°C. Montmorilonit je dispergovan u 0.2M sirćetnoj kiselini pri temperaturi 80°C do homogenog dispergovanja montmorilonita u kiselini. Disperzija montmorilonita je potom mešan sa rastvorom hitozana pri temperaturi 80°C do uspostavljanja homogene disperzije. Rastvor je izlivan u kalupe i sušen u sušnici na 50°C do konstantne mase. Odnos reaktanata je bio isti kao pri dobijanju kompleksa AP/PIA (Tabela 2.2.)

3.3 Karakterizacija adsorbenata

3.3.1 Fourier transformisana infracrvena spektroskopija (FTIR)

FTIR spektri su snimani radi potvrde kompleksacije, utvrđivanja sastava kompleksa i potvrde adsorpcije boja na njima. FTIR spektri kompleksa su u obliku KBr pastila snimani na Bomem MB 100 FTIR spektrofotometru.

3.3.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM uređaj je korišćen radi određivanja morfologije kompleksa. SEM mikroskopijom snimani su kompleksi pre i posle adsorpcije. Snimanja su izvedena na uređaju JEOL JSM-5800.

3.3.3 Termogravimetrija

Termogravimetrija je izvođena radi određivanja temperature stabilnosti i degradacije ovih kompleksa. Termogravimetrija je izvođena na uređaju SDT Q600 . Termogravimetrijske analize su izvođene u struji azota pri protoku 100 cm³/min. Brzina promene temperature je bila 10 °C/min. Termijska stabilnost je ispitivana u temperaturnom opsegu od 25-600 °C.

3.3.3.4 Elementarna analiza

Elementarna analiza (C, H, N, S, O) je izvođena na Elemental analyzer Vario El III uređaju.

3.4 Adsorpcija

U ovom istraživanju ispitana je mogućnost primene dobijenih kompleksa kao adsorbenata za uklanjanje azo boja iz vodenih rastvora. Kao model boje korišćeni su :

- a) Katjonska boja - Basic Yellow 28 na komplekse amidovani pektin/poli(itakonska kiselina) i amidovani pektin/montmorilonit
- b) Anjonska boja - Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/poli(itakonska kiselina) i hitozan/montmorilonit.

Ispitivan je uticaj sledećih parametara na adsorpciju boja na pomenutim sistemima:

- a) uticaj početne koncentracije boje (30, 50 i 80 mg/l),
- b) uticaj temperature (8°C, 20°C, 37°C i 55°C),
- c) uticaj pH vrednosti rastvora (pH = 2, 4, 5, 6 i 7.4)
- d) uticaj udela montmorilonita i poli(itakonske kiseline) u kompleksima.

3.4.1 Ispitivanje adsorpcije

Adsorpcija boje iz vodenog rastvora praćena je putem UV-Vis spektroskopije. Ova tehnika je zasnovana na Lamber-Berovom zakonu, po kome je apsorbance rastvora direktno proporcionalna koncentraciji supstance koja apsorbuje u rastvoru. Za određenu talasnu dužinu, UV/Vis spektroskopija može da se koristi za određivanje koncentracije boje u rastvoru. Promena apsorbance sa koncentracijom je prvobitno određena kalibracionom krivom.

Promena koncentracije boje je praćena na UV/VIS Shimadzu 1700 spektrofotometru. Uzorci su unošeni u uređaj u kvarcnim kivetama zapremine 3 ml. Ovaj uređaj je povezan sa računatom i softverskim paketom "UV Probe". Propuššana svetlost je za obe boje bila u opsegu od 300 do 600nm. U programu su praćeni spektri adsorpcije (dijagrama zavisnosti vrednosti apsorbance od talasne dužine propuššene svetlosti) i oćitavana je vrednost apsorbance, na talasnoj dužini od 439 nm za boju Basic Yellow 28, i 494 nm za boju Reactive Orange 16. Na osnovu vrednosti apsorbanci na kalibracionom dijagramu se oćitava proena koncentracije boje u rastvoru.

Preliminarni rezultati su pokazali da je optimalna masa adsorbenta za ispitivanje adsorpcije azo boja na dobijenim kompleksima 15 mg. U staklene ćaše je sipano 50 ml rastvora boje i dodato 15 mg adsorbenta. Adsorpcija je praćena u razlićitim vremenskim intervalima pri ispitivanju razlićutih uticaja, sve do uspostavljanja ravnoteže.

Kapacitet adsorpcije se izraćunava na osnovu sledeće jednaćine:

$$q_e = (c_0 - c_e) \times \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

gde je c_0 -poćetna koncentracija rastvora (mg/l), c_e -koncentracija rastvora u ravnoteži (mg/l), V-zapremina rastvora (l), m-masa adsorbenta (g).

3.4.2 Kinetika adsorpcije i adsorpcione izoterme

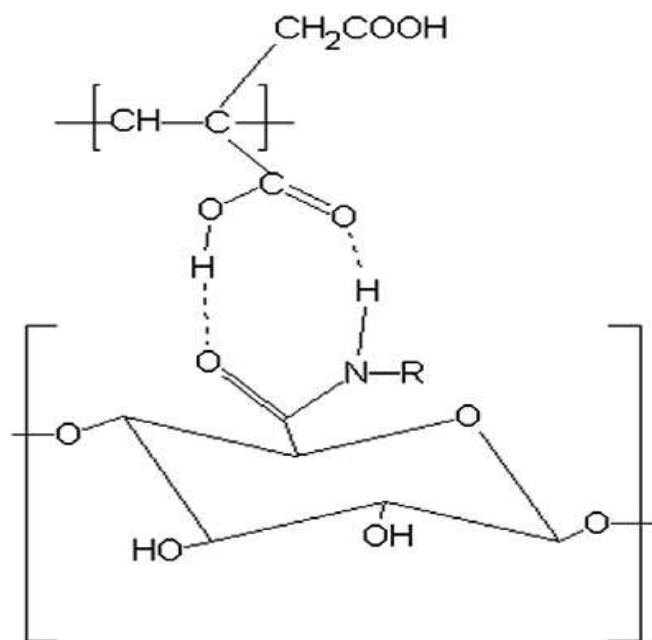
Kinetika adsorpcije je ispitivana pri poćetnim koncentracijama od 30-80 mg/l, masi adsorbenta 15 mg i zapremini rastvora 50 ml. Pri istim uslovima su ispitivane i adsorpcione izoterme na temperaturi 20 °C.

Radi odredjivanja kinetike adsorpcije korišćeno su 4 razlićita kinetićka modela opisana u poglavlju 2.2.3, dok su ispitivane adsorpcione izoterme opisane u poglavlju 2.2.2.

4. Rezultati i diskusija

4.1 Kompleksi amidovani pektin/poli(itakonska kiselina)

Sintetisani su kompleksi amidovani pektin/poli(itakonska kiselina) pri udelima PIA od 10-90% u kompleksu. Rezultati su pokazali da se ovi kompleksi mogu dobiti u svim odnosima. Dobijeni kompleksi su u vidu transparentnog, krto i lako lomljivog filma. Na slici 4.1.1 je prikazan jedan od mogućih načina formiranja kompleksa između AP i PIA, koji nastaje reakcijom amidnih grupe iz amidovanog pektina sa karboksilnim grupama iz poli(itakonske kiseline) formirajući kompleks.



Slika 4.1.1 Kompleks amidovanog pektina i poli(itakonske kiseline)

4.1.1 Karakterizacija kompleksa amidovani pektin/poli(itakonska kiselina)

4.1.1.1 Elementarna analiza

Elementarna analiza je korišćena za potvrdu sastava kompleksa amidovanog pektina i poli(itakonske kiseline). U tabeli 4.1.1 je prikazan procentualni sadržaj azota (Mn), ugljenika (Mc), vodonika (Mh), sumpora (Ms) i kiseonika (Mo) za amidovan pektin, poli(itakonsku

kiselinu) i komplekse AP/PIA pri udelima PIA od 10-90% u kompleksu. Teorijske vrednosti procentualnog sadržaja za amidovani pektin nisu date, jer je pektin smeša polisaharida i svaki uzorak je različit.

Tabela 4.1.1 Elementarna analiza amidovanog pektina, poli(itakonske kiseline) i njihovih kompleksa

	Mn	Mc	Mh	Ms	Mo
Amidovan pektin	2,17	35,45	6,26	0,44	55,68
Poli(itakonska kiselina)	/	39,11	5,18	1,61	54,10
AP/PIA 10/90	0,44	38,29	5,07	1,45	54,75
AP/PIA 20/80	0,76	38,45	5,06	1,14	54,59
AP/PIA 30/70	0,93	38,70	5,32	0,89	54,16
AP/PIA 40/60	1,54	39,34	5,84	0,55	52,73
AP/PIA 50/50	1,63	39,54	5,99	0,52	52,32
AP/PIA 60/40	1,77	38,42	5,97	0,52	53,32
AP/PIA 70/30	1,90	37,77	5,35	0,37	54,68
AP/PIA 80/20	1,99	37,94	6,30	0,32	53,45
AP/PIA 90/10	2,05	37,76	6,46	0,28	53,45

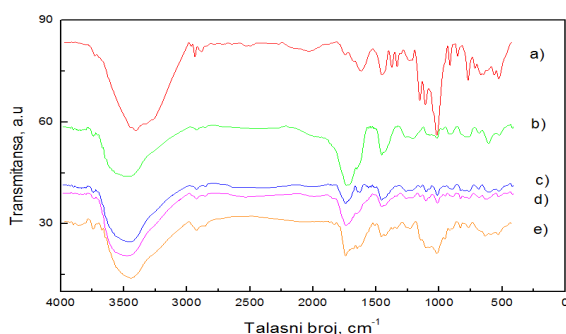
Prema rezultatima elementarne analize, sadržaj azota raste, a sadržaj sumpora opada sa porastom udela AP u kompleksu. Iako je količina azota u kompleksima neznatno veća od očekivanih vrednosti za date odnose komponenti udeo azota pravilno raste sa porastom udela amidovanog pektina u kompleksu. Veća količina azota od očekivanog se može objasniti činjenicom da deo amina koji se koristi kao aktivator pri sintezi poli(itakonske kiseline) ostaje vezan u samoj strukturi PIA¹⁴⁴. Iz tabele 3.1 se može videti da poli(itakonska kiselina)

sadrži određenu količinu sumpora. Sumpor potiče od inicijatora, $K_2S_2O_8$, i može biti pokazatelj prisustva i količine poli(itakonske kiseline) u kompleksima. Rezultati elementarne analize su pokazale da i amidovani pektin takodje sadrži određeni udeo sumpora. Sadržaj sumpora u kompleksima gde je udeo AP veći od 70%, je niži nego u čistom amidovanom pektinu. Ovakav rezultat ukazuje da sumpor u amidovanom pektinu verovatno zaostaje od SO_2 , s obzirom da se SO_2 koristi za separaciju i prečišćavanje pektina, pa deo SO_2 ostane u vezanom obliku¹⁵¹. Deo SO_2 isparava prilikom formiranja kompleksa tj. rastvaranje amidovanog pektina na povišenoj temperaturi, što dovodi do opadanja sadržaja sumpora u kompleksima pri većem udelu AP. Iako postoji neznatna količina sumpora u amidovanom pektinu, sadržaj sumpora opada sa smanjenjem udela poli(itakonske kiseline) u kompleksima, što se može koristiti kao pokazatelj PIA u kompleksima.

Detaljna analiza rezultata pokazuje da je sadržaj sumpora i kiseonika ispod stehiometrijske vrednosti, dok je sadržaj azota i ugljenika veći. To može da ukazuje na razgradnju krajnjih grupa lanca PIA na kojima se nalazi sumpor.

4.1.1.2 FTIR spektroskopija

FTIR spektri amidovanog pektina i kompleksa AP/PIA su prikazani na slici 3.1.2, a karakteristični pikovi za amidovani pektin, PIA i komplekse su prikazani u tabeli 4.1.2. Formiranje vodoničnih veza se može identifikovati pomerajem pika ka nižim vrednostima frekvenci na FTIR spektrima, što je u literaturi objašnjeno na nekim jednostavnijim sistemima^{145,146} i to predstavlja glavnu potvrdu nastanka kompleksa, uz ostale dokaze, što će detaljnije biti objašnjeno u tekstu.



Slika 4.1.2 FTIR spektri AP, AP/PIA 10/90, AP/PIA 30/70, AP/PIA 50/50, AP/PIA 80/20

Na FTIR spektru amidovanog pektina može se uočiti veliki pik na 3394 cm^{-1} , koji predstavlja -OH vibracije istezanja. Ove -OH vibracije istezanja uključuju veze istezanja slobodne karboksilne grupe i -OH grupe iz amidovanog pektina. Pikovi na 2937 cm^{-1} i 2883 cm^{-1} predstavljaju -CH vibracije istezanja. Pik na 1757 cm^{-1} predstavlja -C=O vibracije istezanja, dok se amidni pik nalazi na 1678 cm^{-1} . Amidni pik uključuje -C=O i -CN vibracije istezanja^{147,148}. Karakteristični „finger“ pikovi koji su veoma intenzivni i predstavljaju C-O-C vibracije istezanja se nalaze u opsegu od $1000\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$. Ovi pikovi ukazuju na prisustvo jonskih grupa, kao i da je deo amidovanog pektina u obliku pektinata¹⁴⁹. Intenzivan pik na 1620 cm^{-1} predstavlja antisimetrične vibracije istezanja karboksilatne grupe.

FTIR spektri AP/PIA kompleksa ukazuju da se nakon stupanja amidovanog pektina u interakciju s PIA karakteristične -OH vibracije istezanja iz amidovanog pektina i iz PIA (3406 cm^{-1}) pomeraju ka višim frekvencijama dok se amidni pik pomera ka nižim frekvencijama (sa 1678 na 1644 cm^{-1}). Prisustvo pikova u opsegu od $1738\text{-}1746\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisustvo karboksimetil grupa (-COOCH_3) iz amidovanog pektina i -C=O grupe iz PIA u kompleksu. Vibracije istezanja veze -C=O dimera iz PIA se nalaze u opsegu od $1702\text{-}1722\text{ cm}^{-1}$, i intenzitet ovog pika opada sa opadanjem udela PIA u kompleksu. Takođe, s porastom udela amidovanog pektina u kompleksu, raste i intenzitet amidnog pika. Na svim spektrima AP/PIA se pojavljuje novi pik na 1560 cm^{-1} , koji ukazuje na prisustvo NH_3^+ grupa. Prisustvo novo NH_3^+ pika se javlja i u kompleksu hitozan/poli(akrilna kiselina)¹⁵⁰. Svi navedeni rezultati potvrđuju da je došlo do kompleksacije između amidovanog pektina i poli(itakonske kiseline).

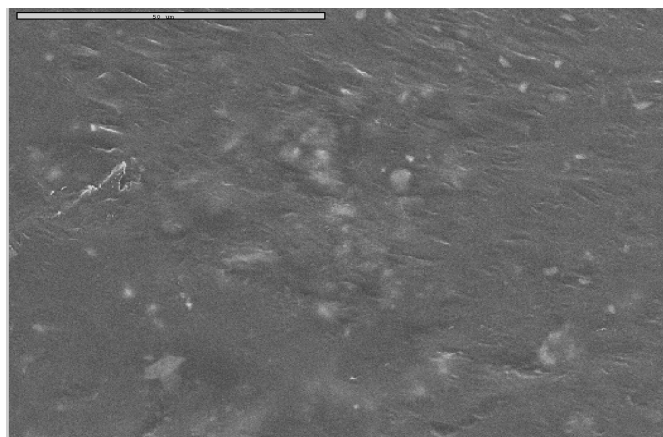
Tabela 4.1.2 Karakteristični pikovi za amidovani pektin, PIA i komplekse AP/PIA

Veze	AP	PIA	AP/PIA 10/90	AP/PIA 20/80	AP/PIA 30/70	AP/PIA 40/60	AP/PIA 50/50	AP/PIA 60/40	AP/PIA 70/30	AP/PIA 80/20	AP/PIA 90/10
Istezanje O-H grupe	3394	3441	3441	3441	3442	3442	3437	3445	3444	3426	3444
Istezanje C=O monomera	1757	1732	1738	1738	1741	1741	1740	1741	1742	1741	1746
Istezanje amidne grupe	1678	-	1653	1652	1644	1650	1656	1653	1653	1648	1644
Metal karboksilat	-	-	1560	1560	1561	1561	1565	1564	1565	1564	1564
So COO-	1018	-	1018	1014	1013	1014	1013	1015	1014	1016	1011

4.1.1.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija

SEM spektroskopija je korišćena za utvrđivanje morfologije kompleksa.

Na slici 4.1.3 je prikazan SEM kompleksa AP/PIA pri odnosu komponenti 50/50.



Slika 4.1.3 SEM kompleksa AP/PIA 50/50, uvećanje 1000, veličina bara 50μm

U svim ispitivanim odnosima komponenti se uočava uniformna površina filma. Sa slike 3.1.3 se može uočiti da je površina bez izolovanih pektinskih granula. Ova uniformnost filmova takodje potvrđuje kompleksaciju između AP i PIA.

4.1.1.4 Termogravimetrija

Iz literature je poznato da je amidovani pektin manje termički stabilan od čistog pektina, kao i da s povećanjem stepena amidacije opada termička stabilnost AP¹⁶⁷. Na termogramima neamidovanih pektina javljaju se 2 pika:

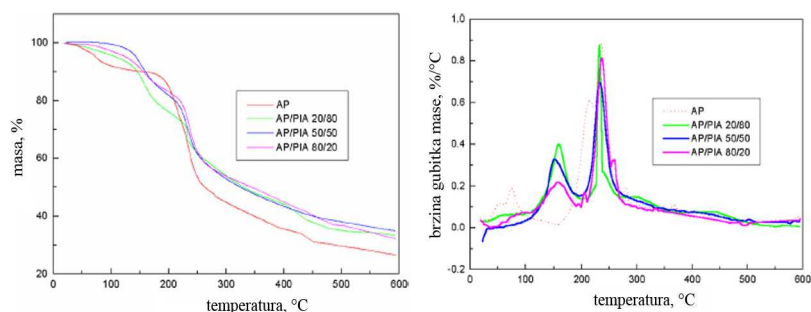
- 1) Isparavanje vode oko 100°C,
- 2) Degradacija pektina u opsegu od 180-270°C¹⁵¹,

dok degradacija AP započinje kasnije, ali se završava pri nižim temperaturama nego kod neamidovanih pektina^{152,153}.

Poli(itakonska kiselina) ima manju termijsku stabilnost od pektina. Poznato je da se degradacija PIA odigrava u sledećim koracima:

- 1) Isparavanje vode i formiranje polianhidrida,
- 2) Dekarboksilacija, koja počinje oko 120°C i dostiže maksimum oko 185°C,
- 3) Raskidanje kovalentnih C-C veza u osnovnom lancu¹⁵⁴.

Termogrami amidovanog pektina i kompleksa AP/PIA, kao i diferencijalni termogrami (DTG) su prikazani na slici 4.1.4.



Slika 4.1.4 a) termogrami amidovanog pektina, AP/PIA 20/80, AP/PIA 50/50, AP/PIA 80/20

b) DTA amidovanog pektina, AP/PIA 20/80, AP/PIA 50/50, AP/PIA 80/20.

Iz termograma amidovanog pektina može se uočiti da se degradacija odvija u dva stupnja. Prvi gubitak mase se javlja u opsegu od 65-85 °C, što je posledica gubitka apsorbirane vlage u uzorku. U drugom stupnju su uočena dva pika degradacije, jedan na 177°C i drugi na 277°C. Ranija istraživanja su pokazala da amidovani pektin ima samo jedan pik oko 250°C, i da se ne pominje prisustvo dva pika¹⁷¹. Pretpostavlja se da je pojava pika na 177°C posledica prisustva pektinata u lancu polimera. U literaturi ne postoje podaci o termičkoj razgradnji pektinata.

S obzirom da analiza degradacije pektinata nije nadjena u literaturi, dobijeni rezultati su poredjeni sa rezultatima termičke degradacije hitozana koji je po strukturi sličan pektinu. Hitozan u poredjenju sa svojim solima pokazuje slično termičko ponašanje uočeno u ovom radu pektina, tj dok čist hitozan poseduje jedan degradacioni proces, njegove soli poseduju 2 degradaciona procesa¹⁵⁵. S obzirom da su FTIR spektroskopija i elementarna analiza potvrdili prisustvo pektinata u amidovanom pektinu, može se zaključiti da prvi degradacioni pik potiče od degradacije pektinata. Na temperaturi iznad 400°C dolazi do karbonizacije preostalog amidovanog pektina. Ugljenisan ostatak iznosi 28% na 600°C.

Na termogramima AP/PIA kompleksa uočavaju se tri koraka degradacije. Prvi gubitak mase počinje oko 65 °C i potiče od isparavanja vlage. Drugi gubitak mase u opsegu od 150-175°C je posledica dehidratacije PIA i formiranje anhidrida. Treći gubitak mase je u opsegu od 210-260°C i predstavlja degradaciju amidovanog pektina i dekarboksilaciju PIA. Pri nižim udelima PIA u kompleksu javljaju se oba degradaciona pektinska pika oko 200°C i 250°C, ali s porastom udela PIA u kompleksu gubi se prvi degradacioni pektinski pik, verovatno zbog malog sadržaja pektinatskih grupa. Ugljenični ostatak je u opsegu od 30-35% za sve komplekse na temperaturi 600°C.

Poredjenje termograma AP/PIA kompleksa pri različitim udelima AP u kompleksu, uočeno je da termijska stabilnost raste sa porastom udela AP u kompleksu, na šta ukazuje pomeraj drugog degradacionog pika ka višim temperaturama.

Ukoliko se posmatra gubitak mase drugog degradacionog stupnja koji počinje oko 150°C, i predstavlja degradaciju PIA, može se uočiti da je najmanji gubitak mase kod kompleksa AP/PIA 50/50. Ovo ukazuje da kompleksacija između AP i PIA remeti formiranje anhidrida na pomenutoj temperaturi zbog potrebe za dodatnom energijom kojom bi se raskinule veze uspostavljene prilikom kompleksacije. Ovi rezultati takodje potvrđuju kompleksaciju između AP i PIA.

4.1.2 Adsorpcija

Adsorpcija boje Basic Yellow 28 je prvobitno ispitana na komplekse AP/PIA, pri udelu PIA u kompleksu 30, 50, 70 i 90%. Takodje, ispitivana je adsorpcija boje Basic Yellow 28 na naknadno umrežene komplekse AP/PIA. Ispitivan je uticaj različitih parametara (koncentracija, pH, temperatura) na adsorpciju.

Rezultati su pokazali da AP/PIA kompleksi ne adsorbuju boju Basic Yellow 28. Ovi kompleksi nisu dovoljno stabilni i delimično se rastvaraju u vodenom rastvoru Basic Yellow 28 boje, pa je verovatno ovo razlog izostanka procesa adsorpcije.

S druge strane, primećeno je da ovi kompleksi postaju veoma stabilni, i dobijaju bolja mehanička svojstva u prisustvu vodenih rastvora soli metala. Vizuelno se uočava promena kompleksa već posle par minuta izlaganja ovih kompleksa u vodenim rastvorima soli metala, što ukazuje na to da ovi kompleksi imaju veći afinitet ka vezivanju jona metala, nego molekula boje. S obzirom da je poznato da joni metala deluju kao umreživači pektina, pa i ovih kompleksa, i da umreženi kompleksi postaju stabilniji u vodenom rastvoru boje, ispitivana je adsorpcija boje Basic Yellow 28 na naknadno umrežene komplekse.

Kompleksi AP/PIA umrežavani su na tri različita načina:

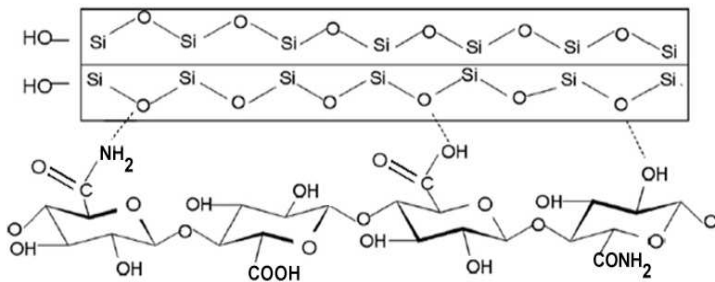
- 1) Izlaganjem kompleksa u vodenom rastvoru jona Al^{3+} ,
- 2) Izlaganjem kompleksa u vodenom rastvoru Sn^{2+} ,
- 3) Izlaganjem kompleksa u vodenom kupatilu-sirćetna kiselina/glutaraldehid,

pri različitim koncentracijama umreživača i različitim vremenskim intervalima izlaganja u rastvorima umreživača.

Nakon sušenja ovako umreženih kompleksa, ispitivana je adsorpcija boje Basic Yellow 28. Ustanovljeno je da dolazi do obojenja ovih kompleksa u vodenom rastvoru boje, ali je adsorpcija veoma niska (ispod 5% uklonjenje boje).

4.2 Kompleksi amidovani pektin/montmorilonit

Sintetisani su kompleksi amidovani pektin/montmorilonit pri udelu MMT od 10, 30 i 50% u kompleksu. Dobiveni filmovi su elastični i transparentni. Na slici 4.2.1 je prikazano nekoliko mogućih načina formiranja kompleksa između amidovanog pektina i montmorilonita.



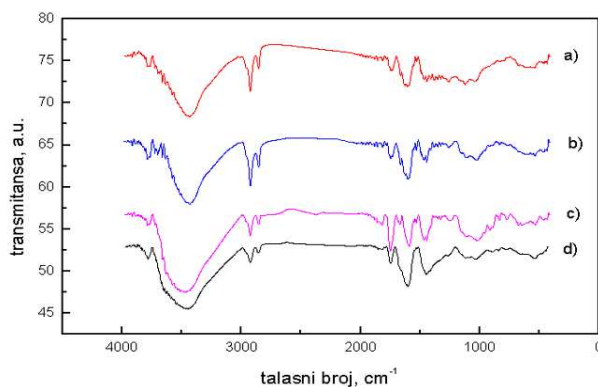
Slika 4.2.1 Komplex izmedju amidovanog pektina i montmorilonita

Karboksilne i hidroksilne grupe iz amidovanog pektina grade vodonične veze sa Si-O-Si grupama iz montmorilonita. Amidne grupe iz amidovanog pektina takodje mogu graditi veze sa silikatnim grupama iz montmorilonita.

4.2.1 Karakterizacija kompleksa amidovani pektin/montmorilonit

4.2.1.1 FTIR spektroskopija

Na slici 4.2.1.2 su prikazani FTIR spektri amidovanog pektina, montmorilonita, i kompleksa AP/MMT. Karakteristični pikovi ovih komponenti i kompleksa su dati u tabeli 4.2.1.1.



Slika 4.2.1.2 FTIR spektri: a) AP/MMT 10%, b) AP/MMT 30%, c) AP/MMT 50%, d) AP/MMT 50% nakon adsorpcije boje

Na FTIR spektru montmorilonita mogu se uočiti pikovi na 3631cm^{-1} i 3425cm^{-1} , koji predstavljaju postojeću vodu u glini i veze istezanja hidroksilnih grupa. Postoje tri vibracije savijanja hidroksilnih grupa: AlAlOH na 911cm^{-1} , AlFeOH na 880cm^{-1} i AlMgOH na 846cm^{-1} . Prisustvo ovih pikova potvrđuje oktaedarsku strukturu montmorilonita. Pik koji se nalazi na 1650cm^{-1} predstavlja vibracije savijanja hidroksilnih grupa iz molekula vode. Intenzivan pik koji se nalazi u opsegu od $1160\text{-}1045\text{cm}^{-1}$ predstavlja Si-O-Si vibracije istezanja dok se savijanje tih veza nalazi na 530cm^{-1} . Analizirani karakteristični pikovi montmorilonita su potvrđeni i u literaturi^{156,157}.

Na svim FTIR spektrima kompleksa AP/MMT mogu se uočiti vibracije istezanja estarskih grupa koje se nalaze oko 1750cm^{-1} . Pikovi estarskih grupa se sa porastom udela montmorilonita u kompleksu pravilno pomeraju ka višim frekvencama. Amidna grupa iz AP se nalazi oko 1670cm^{-1} , dok se hidroksilna grupa koja potiče iz AP i MMT nalazi oko 3450cm^{-1} . Vibracije istezanja Si-O-Si grupa se nalazi oko 1022cm^{-1} . Pikovi silikatnih grupa se pravilno pomeraju ka nižim frekvencama sa porastom udela MMT u kompleksu, a intenzitet ovih pikova takodje raste sa porastom udela MMT u kompleksu. Poredeći FTIR spektre amidovanog pektina i montmorilonita sa spektrima kompleksa AP/MMT, može se uočiti da je došlo do značajnog pomeranja pikova hidroksilne grupe ka višim vrednostima frekvenci, dok se pikovi estarske, amidne i silikatne grupe pomeraju ka nižim vrednostima frekvenci. Takodje, na svim FTIR spektrima kompleksa javlja se intenzivan novi pik oko 1590cm^{-1} , koji predstavlja slobodne NH_3^+ grupe koje intereaguju sa negativno naelektrisanim grupama iz montmorilonita. Ovi rezultati nesumnjivo potvrđuju kompleksaciju između AP i MMT.

Poredjenjem spektara kompleksa AP/MMT 50% pre i posle adsorpcije boje Basic Yellow, ne uočavaju se neki novi pikovi. Dolazi do pomeranja hidroksilnih, amidnih, estarskih i silikatnih grupa, što ukazuje da su ove grupe aktivno uključene u procesu adsorpcije.

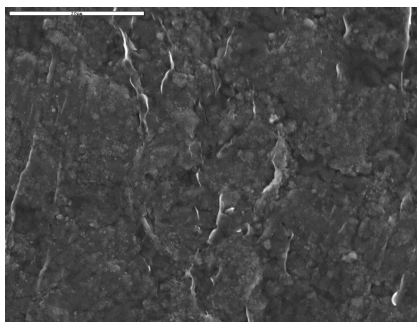
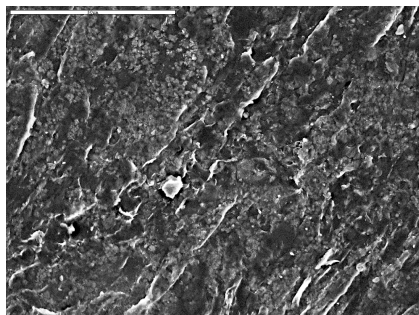
Tabela 4.2.1. Karakteristični pikovi na FTIR spektrima za AP, MMT i komplekse AP/MMT

Veze	AP	MMT	AP/MMT 10%	AP/MMT 30%	AP/MMT 50%
Vibracije istezanja –OH grupe	3394	3418	3433	3477	3458
Istezanje C=O monomera	1757	1647	1738	1744	1750
Istezanje amidne grupe	1678		1661	1688	Pokriven pik
Simetrična NH ₃ ⁺ veza			1599	1586	1592
Istezanje Si-O-Si grupe		1039	1019	1022	1026

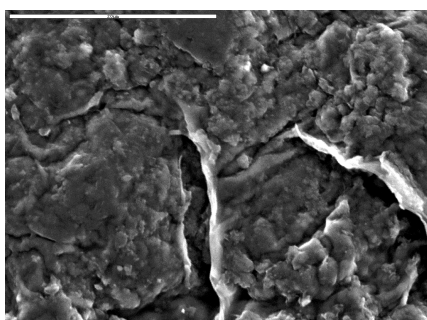
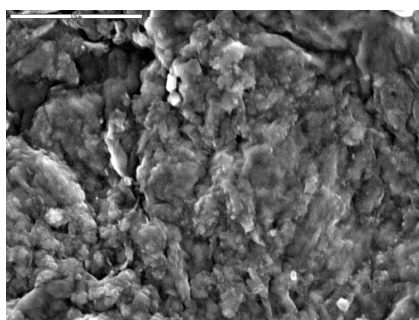
4.2.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena radi potvrde kompleksacije između AP i MMT, kao i radi ispitivanja morfologije ovih kompleksa i promene nastale nakon adsorpcije boje. Na slici 4.2.1.3 je prikazana morfologija kompleksa AP/MMT 10%, AP/MMT 50% i kompleksa AP/MMT 50% nakon adsorpcije boje.

a)



b)



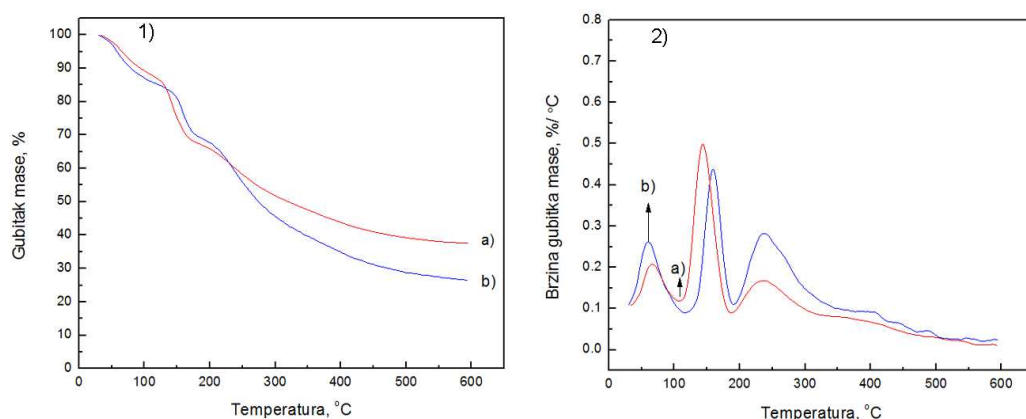
Slika 4.2.1.3 SEM mikrografi: a) AP/MMT 10% (veličina bara 50 μm), i AP/MMT 50% (veličina bara 20 μm), redom, uvećanje 1000 i b) AP/MMT 50% posle adsorpcije boje, uvećanje 3000 (veličina bara 50 μm) i 4000 (veličina bara 20 μm), redom

Na osnovu priloženih mikrografa, može se uočiti da je MMT ravnomerno raspoređen u kompleksu. Na površini kompleksa AP/MMT 10% nalazi se mali broj ispupčenja i aglomerata. Pri povećanju udela MMT u kompleksu javlja se veći broj aglomerata i neravnina na površini. Nakon adsorpcije boje javlja se svetli sloj po površini, za koji se pretpostavlja da predstavlja adsorbovanu boju. Takođe, primećuje se povećan broj aglomerata nakon adsorpcije.

4.2.1.3 Termogravimetrija

Na osnovu prethodnih istraživanja u ovom radu, ustanovljeno je da se amidovani pektin degradira u 2 stupnja. Prvi korak je gubitak mase koji se javlja u opsegu od 65-85 $^{\circ}\text{C}$, što je povezano sa gubitkom adsorbovane vlage u uzorku. U drugom koraku degradacije uzorka se javljaju dva pika, jedan na 177 $^{\circ}\text{C}$ koji predstavlja degradaciju pektinata iz amidovanog pektina, i drugi pik na 277 $^{\circ}\text{C}$ koji predstavlja degradaciju amidovanog pektina.

Poznato je iz literature da iako MMT povećava stabilnost nanokompozita hitozan/MMT, ovaj efekat je najizraženiji pri niskim udelima MMT u sistemu, dok pri višim udelima MMT degradacija počinje na nižim temperaturama¹⁵⁸. Ovo je rezultat formiranja paralelnih multislojeva MMT koji mogu stupiti u interakcije s hitozanom. Veći udeo MMT u sistemu smanjuje pravilnost strukture kompleksa, pa se samim tim smanjuje i stabilnost kompleksa. Na slici 4.2.1.4 je prikazan TG i DTG za komplekse AP/MMT 10% i AP/MMT 50%.



Slika 4.2.1.4 TG i DTG za komplekse: a) AP/MMT 50%, b) AP/MMT 10%.

Na osnovu slike 4.2.1.4 može se uočiti da postoje tri degradaciona pika za komplekse AP/MMT. Prvi degradacioni pik se javlja oko 60 °C i predstavlja isparavanje vode. Drugi i treći degradacioni pikovi za kompleks AP/MMT 50% koji predstavlja pirolitičku dekompoziciju pektinata i pektina¹⁵⁹, nalaze se na nižoj temperaturi nego degradacioni pikovi za kompleks AP/MMT 10% (Tabela 4.1.4.2). Ostatak na 600°C za uzorak AP/MMT 10% iznosi 26%, što ukazuje na prisustvo ugljeničnog ostatka organske faze. U uzorku gde je udeo MMT 50% ostatak na 600°C je 38% što ukazuje da je kompletna organska faza dekomponovana. U ranijim istraživanjima je pokazano da kod termičke degradacije pektina, ugljenični ostatak na 600°C iznosi oko 65%¹⁷⁹.

Tabela 4.1.4.2 TG parametri za komplekse AP/MMT

Uzorak	1.Gubitak mase, %	2. Gubitak mase,%	3.Gubitak mase, %	Tg, °C
Amidovani pektin	3.4	11.6	-	250
AP/MMT 10%	3.5	17.5	34	240
AP/MMT 50%	3.2	12.5	35.5	234

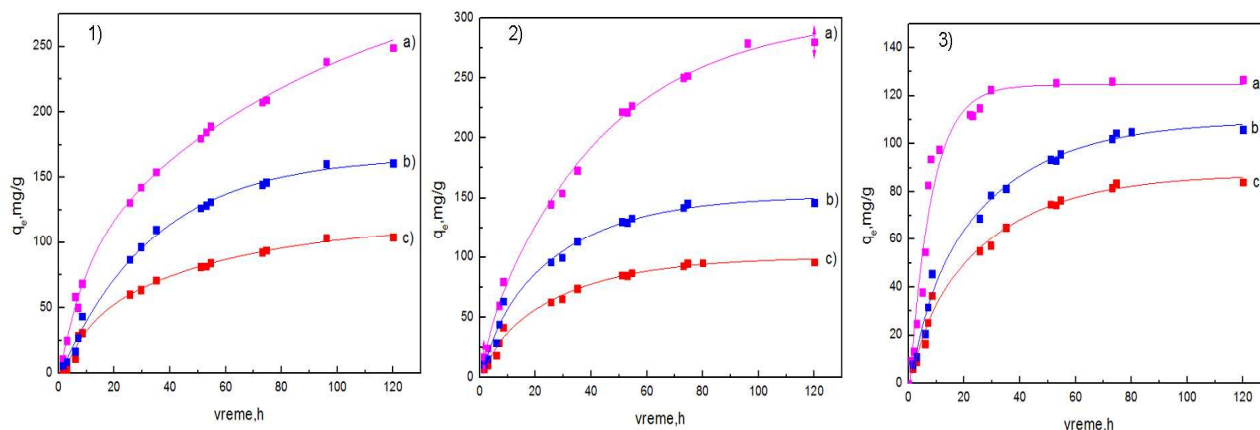
4.2.1 Adsorpcija

4.2.2.1 Uticaj početne koncentracije boje

Ispitivana je adsorpcija Basic Yelow 28 na amidovani pektin/montmorilonit komplekse. Udeo MMT u kompleksu je bio 10, 30 i 50% u kompleksu. Ispitivana je kinetika adsorpcije na filmu amidovanog pektina, kako bi se utvrdio uticaj prisutne količine MMT na sorpcione karakteristike kompleksa. Ustanovljeno je da se filmovi amidovanog pektina rastvaraju u rastvorima boja .

Vreme potrebno da se uspostavi ravnoteža za adsorpciju boje na komplekse iznosi od 3-4 dana. Preliminarni rezultati su pokazali da se kapacitet adsorpcije smanjuje sa porastom mase adsorbenta. Takodje, ustanovljeno je da su ovi kompleksi stabilni pri pH vrednostima nižim od pKa (pH<3.5), pa je uticaj koncentracije ispitivan pri pH2. Proces adsorpcije se najbrže odvija na kompleksima amidovani pektin/MMT 10%.

Na slici 4.2.2.1 su prikazane krive adsorpcije boje Basic Yellow 28 na komplekse AP/MMT pri početnoj koncentraciji boje 30, 50 i 80 mg/l.



Slika 4.2.2.1 Uticaj početne koncentracije boje Basic Yellow na komplekse AP/MMT 10, 30 i 50%: a) 30 mg/l, b) 50 mg/l, c) 80 mg/l. Početni uslovi: masa adsorbenta 15 ± 2 mg, pH2, $t = 20$ °C.

Sa porastom početne koncentracije rastvora boje raste kapacitet adsorpcije na kompleksima pri istom udelu MMT. Udeo montmorilonita u kompleksu ima veliki uticaj na kapacitet adsorpcije. Sa slike 3.2.2.1 se može uočiti da kapacitet adsorpcije raste sa porastom MMT u kompleksu do 30%, dok pri daljem porastu MMT u kompleksu, kapacitet adsorpcije opada. Pretpostavlja se da stabilnost kompleksa opada pri udelu MMT većem od 30% u kompleksu, na šta takodje ukazuju i rezultati termogravimetrijske analize. Pretpodstavlja se da kapacitet adsorpcije opada pri udelu MMT 50% zbog lošije stabilnosti ovog kompleksa.

4.2.2.2 Kinetika adsorpcije

Radi utvrđivanja kinetike i mehanizma adsorpcije boje Basic Yellow 28 na komplekse AP/MMT ispitivana su četiri kinetička modela: model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, Jelovičeva jednačina i model unutarčestične difuzije. U tabeli 3.2.2.1 su prikazani kinetički parametri izračunati na osnovu modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.

Tabela 4.2.2.1 Kinetički parametri modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za komplekse AP/MMT.

Uzorak	Co, mg/l	Qexp, mg/g	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red		
			R ²	k ₁ , h ⁻¹	q _{max} ,mg/g	R ²	k ₂ ,g/mg h	q _{max} ,mg/g
AP/MMT 10%	30	85	0.97	0.0205	91	0.99	0.000561	99
	50	104	0.97	0.0145	108	0.99	0.000779	118
	80	126	0.98	0.0471	134	0.97	0.000311	141
AP/MMT 30%	30	95	0.98	0.0298	95	0.99	0.000737	114
	50	148	0.98	0.0294	145	0.99	0.000323	172
	80	280	0.99	0.0303	281	0.98	7.74E-05	367
AP/MMT 50%	30	99	0.99	0.0302	101	0.99	0.000275	129
	50	161	0.99	0.0317	165	0.99	0.000142	210
	80	243	0.97	0.0256	245	0.98	9.03E-05	316

Vrednosti korelacionih koeficijenata su bliže jedinici za model pseudo-drugog reda, međutim eksperimentalno dobijene vrednosti kapaciteta adsorpcije se bolje poklapaju sa vrednostima kapaciteta adsorpcije izračunatim pomoću modela pseudo-prvog reda. S obzirom da je bolje poklapanje eksperimentalnih vrednosti sa teorijski izračunatim parametrima za model pseudo-prvog reda, može se zaključiti da se kinetika adsorpcije Basic Yellow 28 boje na komplekse AP/MMT odvija po modelu pseudo-prvog reda.

U tabeli 4.2.2.2 su prikazani kinetički parametri za Jelovičevu jednačinu i model unutarčestične difuzije.

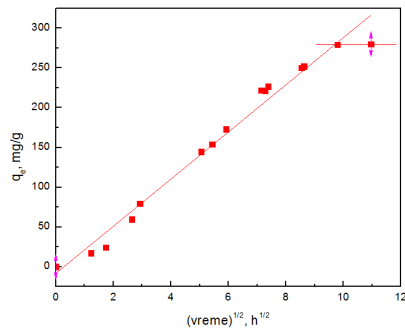
Tabela 4.2.2.2 Kinetički parametri izračunati na osnovu Jelovičevog modela i modela unutarčestične difuzije

Uzorak	Koncentracija, mg/l	Jelovič			Unutarčestična difuzija	
		R ²	α , mg/ g h	β , g/mg	R ²	k _p ,mg/gh ^{1/2}
AP/MMT 10%	30	0.98	10.2	0.0419	0.96	10.7
	50	0.98	12.9	0.0335	0.96	13.4
	80	0.91	29.9	0.0240	0.95	24.3
AP/MMT 30%	30	0.97	13.7	0.0402	0.97	11.7
	50	0.98	17.8	0.0241	0.96	18.6
	80	0.97	26.0	0.0132	0.97	29.6
AP/MMT 50%	30	0.98	9.1	0.0331	0.95	11.3
	50	0.99	12.4	0.0202	0.96	17.8
	80	0.96	27.7	0.0173	0.98	25.3

Na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata prikazanih u tabeli 4.2.2 može se zaključiti da se eksperimentalni podaci dobro slažu sa Jelovičevim modelom, što ukazuje da se odigrava hemisorpcija boje Basic Yellow 28 na komplekse AP/MMT. Sa porastom početne koncentracije rastvora boje, i sa porastom udela MMT od 10-30% u kompleksu raste vrednost parametra α , koji predstavlja stepen hemisorpcije, dok vrednost parametra β opada.

Vrednosti korelacionih koeficijenta za model unutarčestične difuzije ukazuju da dolazi do unutarčestične difuzije. Na slici 4.2.2.2 je prikazana zavisnost $q_e-t^{1/2}$ samo za kompleks AP/MMT 30%, radi preglednosti. Proces sorpcije se odigrava u 2 koraka. U prvom koraku dolazi do spoljnog prenosa mase i difuzije unutar pora, a drugi korak predstavlja uspostavljanje ravnoteže. S obzirom da prava ne prolazi kroz koordinatni početak,

unutarčestična difuzija nije jedini stupanj koji kontroliše u procesu sorpcije. Na osnovu vrednosti k_p može se uočiti da brzina difuzije raste sa porastom koncentracije rastvora boje i s porastom udela MMT.



Slika 4.2.2.2 Model unutarčestične difuzije za kompleks AP/MMT 30%. Početni uslovi: masa adsorbenta 15 ± 2 mg, pH2, kocentracija rastvora 80 mg/l, $t=20$ °C.

4.2.2.3 Uticaj pH

Ispitivan je uticaj pH rastvora na kapacitet adsorpcije Basic Yellow 28 boje na komplekse AP/MMT pri pH2, pH4 i pH7. Ustanovljeno je da se kompleksi pri izlaganju u vodenim rastvorima boje na pH2, pH4 i pH7 posle 2 dana raspadaju na manje delove, pa je sam proces adsorpcije bilo teže pratiti. S obzirom da je pKa pektina izmedju 3.5-4.2 u zavisnosti od stepena esterifikacije pektina, ovi kompleksi su stabilni samo u rastvorima za vrednosti niže od pKa. Pri vrednostima $\text{pH} > 4$ dolazi do jonizacije karboksilnih grupa iz amidovanog pektina, a posledica toga je raspadanje kompleksa.

U tabeli 4.2.2.3 su prikazani kapaciteti adsorpcije nakon izlaganja kompleksa 4 dana u vodenom rastvoru boje pri pH 2 i kapaciteti adsorpcije nakon izlaganja kompleksa 2 dana pri svim višim vrednostima pH (pH 6 i pH 7).

Tabela 4.2.2.3 Uticaj pH rastvora boje Basic Yellow 28 na komplekse AP/MMT pri različitim pH rastvora boje

Uzorak	pH2	pH4	pH7
AP/MMT 10%	85	90	118
AP/MMT 30%	95	120	153
AP/MMT 50%	99	150	204

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli može se uočiti da kapacitet adsorpcije raste sa porastom pH rastvora za komplekse AP/MMT. S porastom udela MMT u kompleksu, raste i kapacitet adsorpcije. Ovakav rezultat je očekivan, s obzirom da s porastom pH raste broj nedisosovanih karboksilnih grupa koje učestvuju u procesu adsorpcije boje Basic Yellow 28.

4.2.2.4 Uticaj temperature

Ispitivan je uticaj temperature na kinetiku adsorpcije Basic Yellow 28 boje na komplekse AP/MMT na sledećim temperaturama: 8°C, 20°C, 37° i 55° pri početnoj koncentraciji 30 i 80 mg/l. Rezultati su pokazali da ne postoji pravilna zavisnost kapaciteta adsorpcije s temperaturom pri početnoj koncentraciji 80 mg/l. U tabeli 4.2.2.4 su prikazane ravnotežne vrednosti kapaciteta adsorpcije pri pomenutim temperaturama za komplekse AP/MMT pri početnoj koncentraciji 80 mg/l. Pretpostavlja se da se različiti mehanizmi adsorpcije odigravaju pri različitim temperaturama i da zbog toga ne postoji pravilna temperaturna zavisnost. S druge strane, pri porastu temperature rastvora boje koncentracije 30 mg/l ne dolazi ni do kakve promene u kapacitetu adsorpcije Basic Yellow 28 boje na komplekse AP/MMT.

Tabela 4.2.4 kapacitet adsorpcije (mg/g) pri različitim temperaturama. Početna koncentracija je bila 80 mg/l, pH2, masa adsorbenta 15±2 mg.

Uzorak	8°C	20°C	37°C	55°C
AP/MMT 10%	42	93	70	147
AP/MMT 30%	165	239	140	206
AP/MMT 50%	205	264	206	223

4.2.2.5 Adsorpcione izoterme

Ispitivana su tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova izoterma. Parametri za ove modele su prikazani u tabeli 3.2.2.5.

Tabela 4.2.2.5 Parametri za adsorpcione izoterme kojiopisuju adsorpciju boje basic Yellow 28 na komplekse AP/MMT

Uzorak	Langmuir				Freundlich			Temkin		
	R ²	K _l , l/mg	Q _{max} ,mg/g	R _l , l/mg	R ²	k _f , mg/g	n	R	K _o ,l/g	ΔH, J/mol
AP/MMT 10%	0.98	0.262	135.3	0.979	0.95	64.8	5.81	0.92	1.05	-137
AP/MMT 30%	0.99	0.131	574.7	0.989	0.99	73.6	1.46	0.98	1.00	-20
AP/MMT 50%	0.98	1.28	267.3	0.907	0.99	139.0	3.52	0.96	1.02	-53

Na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata prikazanih u tabeli 4.2.2.5 može se zaključiti da Langmuir-ov model bolje opisuje eksperimentalne podatke. Ovakav rezultat ukazuje da

dolazi do formiranja monosloja na površini AP/MMT prilikom adsorpcije boje, i da je površina adsorbenta energetski homogena. Toplota adsorpcije se smanjuje sa porastom udela MMT u kompleksu do 30%, a pri udelu MMT 50% opet raste. Ovi rezultati su u skladu sa prethodnim analizama kinetičkih modela i termogravimetrije, i potvrđuju da je kompleks AP/MMT 50% nestabilniji od kompleksa AP/MMT sa manjim udelom MMT.

U tabeli 4.2.2.6 se nalazi literaturni pregled do sada ispitivanih sorbenata za uklanjanje boje Basic Yellow 28.

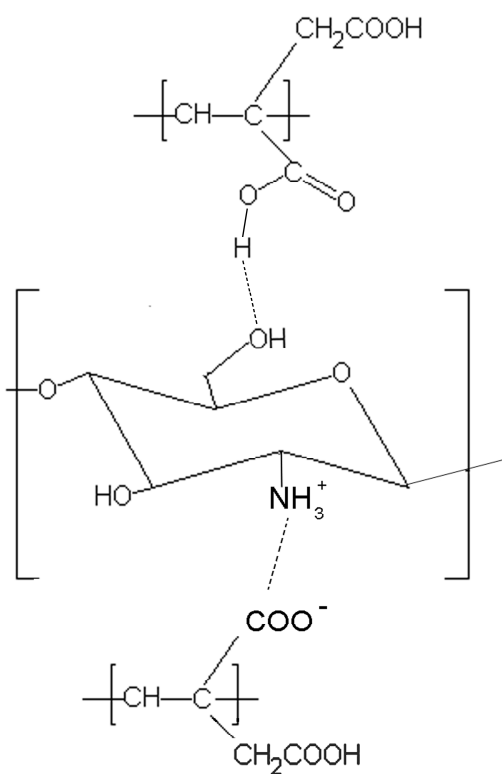
Tabela 4.2.2.6 Literaturni pregled do sada ispitivanih sorbenata za uklanjanje boje Basic Yellow 28

Sorbent	Kapacitet adsorpcije, mg/g	Referenca
Montmorilonit	13	¹⁶⁰
Klinoptilolit	57	¹⁶¹
Otpad iz industrije prerade bora	75	¹⁶²
Bentonit	256	¹⁶³
Granulirana glina	514	¹⁶⁴
Persijski kaolin	16	¹⁶⁵
Zelena alga <i>Caulerpa scalpelliformis</i>	27	¹⁶⁶
Zelena makroalga <i>Caulerpa lentillifera</i>	35	¹⁶⁷
AP/MMT	281	ovo istraživanje

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 4.2.2.6 može se uočiti da adsorbent AP/MMT pokazuje bolje sorpcione karakteristike od montmorilonita, kao i od većine ostalih sorbenata ispitivanih za uklanjanje boje Basic Yellow 28. Granulirana glina poseduje veći kapacitet adsorpcije od kompleksa AP/MMT, ali je ekonomski neisplativa.

4.3 Kompleksi hitozan/poli(itakonska kiselina)

Sintetisani su kompleksi hitozan/PIA pri udelima PIA od 10-90% u kompleksu. Dobijeni su beli, transparentni i elastični filmovi. Uočeno je da pri udelu PIA većem od 60% u kompleksu, filmovi postaju kruti i lako lomljivi. Na slici 4.3.1 je prikazana šema kompleksiranja između hitozana i PIA.



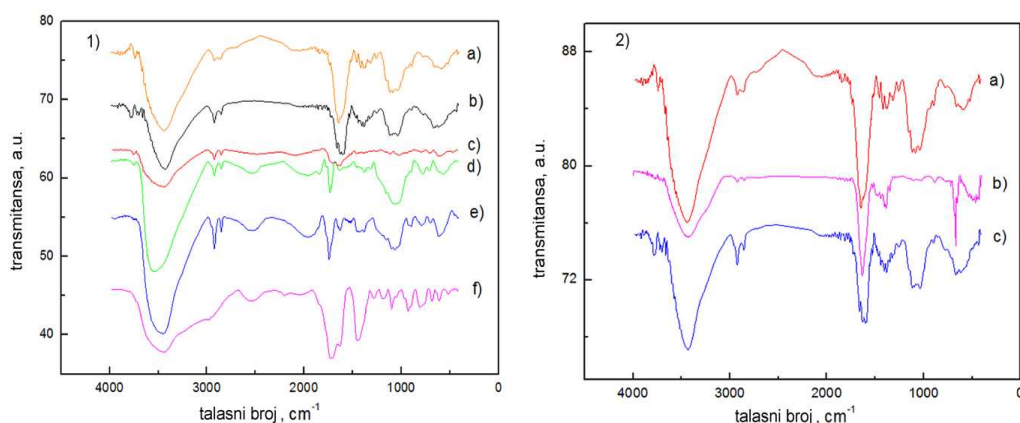
Slika 4.3.1 Formiranje kompleksa između hitozana i PIA

Amino grupe iz hitozana formiraju vodonične veze sa karboksilnim grupama iz PIA i daju stabilne komplekse u širokom opsegu pH (2-7).

4.3.1 Karakterizacija kompleksa hitozan/poli(itakonska kiselina)

4.3.1.1 FTIR spektroskopija

Na slici 4.3.1.2 su prikazani spektri hitozana i kompleksa hitozan/poli(itakonska kiselina) pre i posle adsorpcije boje Reactive Orange 16, a u tabeli 4.3.1.1 su prikazani karakteristični pikovi za PIA, hitozan i komplekse hitozan/PIA.



Slika 4.3.1.2 FTIR spektri: 1 a) hitozan, b) hitozan/PIA 90/10, c) hitozan/PIA 70/30, d) hitozan/PIA 50/50, e) hitozan/PIA 30/70, f) PIA, 2 a) hitozan, b) hitozan/PIA 90/10 nakon adsorpcije, c) hitozan/PIA 90/10 pre adsorpcije

FTIR spektar hitozana pokazuje veliki pik na 3441cm^{-1} koji predstavlja vibracije istezanja hidroksilnih grupa. Pik na 1678cm^{-1} je amidna traka koja potiče od $-\text{CONH}-$ vibracija istezanja. Vibracije istezanja estarske grupe se nalazi na 1757cm^{-1} . Karakteristične $-\text{CN}$ grupe se nalaze u opsegu od 1150 do 1020cm^{-1} .

Tabela.4.3.1.1 Karakteristični pikovi za hitozan, PIA i komplekse hitozan/PIA.

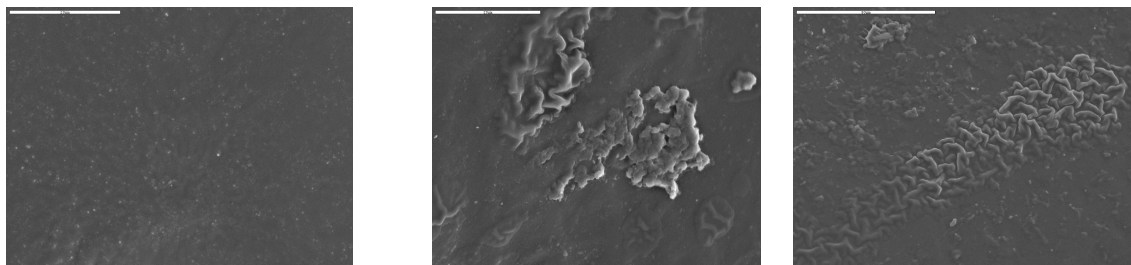
Veze	Hitozan	PIA	Hitozan/PIA 30/70	Hitozan/PIA 50/50	Hitozan/PIA 70/30	Hitozan/PIA 90/10
Istezanje O-H grupe	3394	3441	3454	3539	3461	3433
Istezanje C=O monomera	1757	1732	1726	1734	1741	1720
Istezanje amidne grupe	1678	-	Pokriven pik	1635	1684	1661

FTIR spektri hitozan/PIA kompleksa ukazuju da se nakon stupanja hitozana u interakciju s PIA karakteristične –OH vibracije istezanja iz hitozana i iz PIA pomeraju ka višim vrednostima frekvenci dok se amidni pik pomera ka nižim frekvencijama. Prisustvo pika oko 1735 cm^{-1} ukazuje na prisustvo karboksimetil grupa ($-\text{COOCH}_3$) iz hitozana i $-\text{C}=\text{O}$ grupe iz PIA u kompleksu. Vibracije istezanja veze $-\text{C}=\text{O}$ dimera iz PIA se nalaze oko 1800 cm^{-1} , i intenzitet ovog pika raste sa porastom udela PIA u kompleksu. Formiranje novog pika oko 1580 cm^{-1} u kompleksima predstavlja simetričnu $-\text{NH}_3^+$ vezu koja ukazuje na kompleksaciju između hitozana i poli(itakonske kiseline).

Poredjenjem FTIR spektara za komplekse pre i posle adsorpcije može se uočiti da se pikovi hidroksilne, amidne i amino grupe pomeraju ka nižim vrednostima frekvenci, ukazujući na to da su ove grupe direktno uključene u adsorpciju azo boje. Odsustvo intenzivnog pika u opsegu od $1150\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CN}$ pik), takodje potvrđuje da su protonovane amino grupe uključene u proces adsorpcije. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturom^{168,169,170}.

4.3.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Ispitivana je morfologija uzorka hitozan/PIA 90/10 pre i posle adsorpcije boje Reactive Orange 16, što je prikazano na slici 4.3.1.3.



Slika 4.3.1.3 Morfologija sledećih uzoraka a) hitozan/PIA 90/10, uvećanje 2000, veličina bara 20 μm , b) hitozan/PIA 90/10 nakon adsorpcije boje, uvećanje 2000, veličina bara, c) hitozan/PIA 90/10 nakon adsorpcije boje 20 μm , uvećanje 1000, veličina bara 50 μm .

Na osnovu priloženih mikrografa može se uočiti da je površina kompleksa hitozan/PIA uniformna i glatka. Nakon adsorpcije boje dolazi do formiranja neravnomerno raspoređenih aglomerata i ispupčenja po površini uzorka. Takođe, može se uočiti svetli sloj koji verovatno predstavlja boju adsorbovanu na površini uzorka.

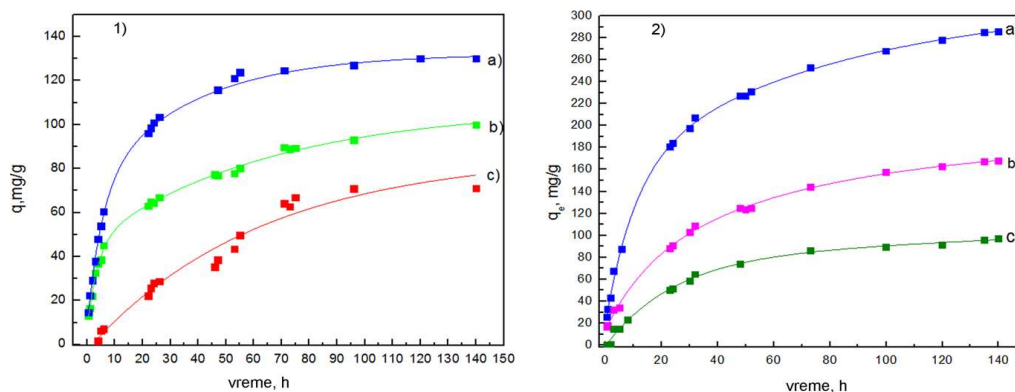
4.3.2 Adsorpcija

4.3.2.1 Uticaj početne koncentracije boje

Kinetika adsorpcije Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/PIA je ispitivana pri početnim koncentracijama od 30, 50 i 80 mg/l. Ispitivan je uticaj udela PIA u kompleksu na kapacitet adsorpcije, tako da su ispitivani sledeći odnosi hitozan/PIA: 30/70, 50/50, 70/30, 90/10. Kao referent za poredjenje ispitivan je i uticaj početne koncentracije na čist hitozanski film.

Preliminarni rezultati su pokazali da se kapacitet adsorpcije smanjuje sa porastom mase adsorbenta pri konstantnom pH i koncentraciji boje. Takođe, ustanovljeno je da je kapacitet adsorpcije najveći pri pH6, pa se uticaj različitih parametara ispitivao pri konstantnom pH6. Utvrđeno je da se na sobnoj temperaturi adsorpcija Reactive Orange 16 boje odvija samo na kompleksima hitozan/PIA 70/30 i 90/10. Čist hitozanski film momentalno gelira u vodenom rastvoru boje i posle nekog vremena se potpuno rastvori.

Na slici 4.3.2.1 je prikazan efekat početne koncentracije na kapacitet adsorpcije za ove komplekse.



Slika 4.3.2.1 Kinetika adsorpcije Reactive Orange 16 boje na komplekse hitozan/PIA 70/30 i 90/10, pri početnoj koncentraciji boje: a) 80 mg/l, b) 50 mg/l, c) 30 mg/l. početni uslovi: masa adsorbenta 15 ± 2 mg, pH6, $t=20$ °C.

Na osnovu slike 4.3.2.1. se može uočiti da kapacitet adsorpcije raste sa porastom početne koncentracije rastvora boje, kao i sa porastom udela PIA u kompleksu. Pri udelu PIA u kompleksu većem od 30% ne dolazi do adsorpcije, jer nema dovoljno slobodnih amino grupa koje bi stupile u interakciju s anjonskom grupom iz azo boje. Ovaj rezultat je potvrda kompleksacije između hitozana i PIA, i stabilne veze koju grade.

4.3.2.2 Kinetika adsorpcije

Da bi se utvrdila kinetika i mehanizam adsorpcije Reactive Orange 16 boje na komplekse hitozan/PIA korišćeni su sledeći modeli: model pseudo-prvog reda, model-pseudo drugog reda, Jelovič-eva jednačina i model unutarčestične difuzije.

Kinetički parametri ovih modela su prikazani u tabeli 4.3.2.1 i 4.3.2.2. Na osnovu kinetičkih parametara iz tabele može se zaključiti da model pseudo-drugog reda reakcije najbolje opisuje kinetiku adsorpcije za ovaj sistem. Korelacioni koeficijenti za Jelovič-ovu jednačinu su nešto niži od onih za model pseudo-drugog reda, ali i dalje potvrđuju hemijsku reakciju između aktivnih mesta na kompleksu hitozan/PIA i azo boje. Rezultati takodje pokazuju da parametri α i β zavise od početne koncentracije boje.

Tabela 4.3.2.1 Kinetički parametri pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za adsorpciju Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/PIA.

a) Kinetički parametri za kompleks hitozan/PIA 70/30

Co, mg/l	Qexp, mg/g	Pseudo-prvi model			Pseudo-drugi model		
		R ²	k ₁ , g/mgh	Qmax,mg/g	R ²	k ₂ ,g/mgh	Qmax,mg/g
30	71	0.96	0.01376	123.3	0.98	0.0137	123.3
50	100	0.97	0.908	100.3	0.98	0.908	100.3
80	130	0.93	0.73899	113.1	0.99	4.738	113.1

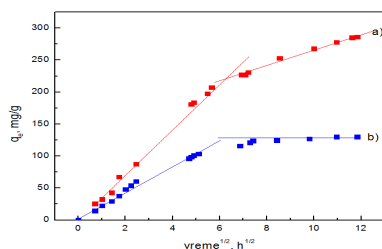
b) Kinetički parametri za kompleks hitozan/PIA 90/10

Co, mg/l	Qexp, mg/g	Pseudo-prvi model			Pseudo-drugi model		
		R ²	k ₁ , g/mgh	Qmax,mg/g	R ²	k ₂ ,g/mgh	Qmax,mg/g
30	99	0.94	0.227	97.8	0.99	0.227	97.8
50	169	0.93	0.527	163.9	0.99	0.527	163.9
80	288	0.93	0.693	288.1	0.99	0.693	288.2

Tabela 4.3.2.2 Kinetički parametri izračunati na osnovu Jelovičevog modela i modela unutarčestične difuzije

Uzorak	Co, mg/l	Jelovič			Unutarčestična difuzija		
		R ²	α, mg/ g h	β, g/mg	R ²	k _{p1} ,mg/gh ^{1/2}	k _{p2} , mg/gh ^{1/2}
Hitozan/PIA 70/30	30	0.98	30.8	0.0335	0.96	8.97	1.25
	50	0.98	17.3	0.0610	0.96	9.53	1.60
	80	0.91	20.9	0.0502	0.95	18.2	1.89
Hitozan/PIA 90/10	30	0.98	24.2	0.0431	0.97	13.6	4.23
	50	0.96	34.4	0.0299	0.96	18.9	9.37
	80	0.97	50.3	0.0202	0.97	37.5	12.3

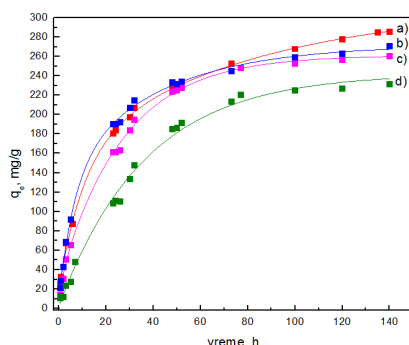
Da bi se objasnio mehanizam adsorpcije korišćen je model unutarčestične difuzije. Sorpcioni proces se odvija u 2 koraka. Prvi korak predstavlja spoljni prenos mase i unutarčestičnu difuziju, dok drugi korak predstavlja uspostavljanje ravnoteže (slika 4.3.2.2). Na osnovu kinetičkih parametara izračunatih na osnovu modela unutarčestične difuzije, može se zaključiti da je prvi korak sorpcije brži nego drugi. Na početku se odvija adsorpcija molekula boje na površini kompleksa. Sa povećanjem početne koncentracije boje raste brzina adsorpcije.



Slika 4.3.2.2 Model unutarčestične difuzije za komplekse: a) hitozan/PIA 90/10, b)PIA 70/30.

4.3.2.3 Uticaj pH

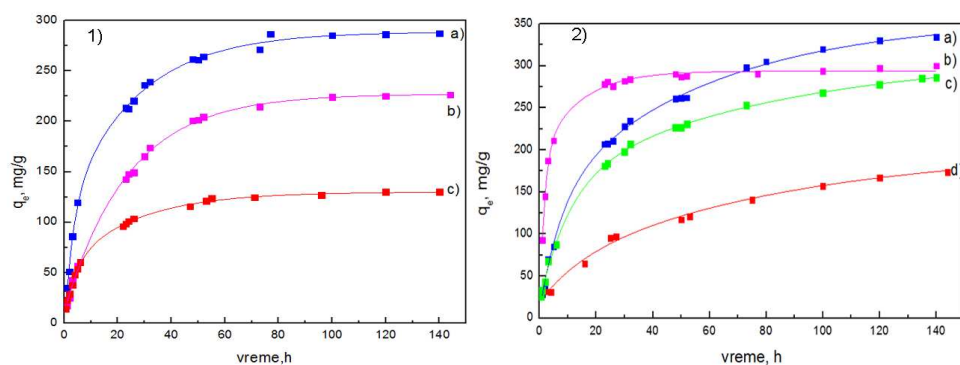
Uticaj pH na kapacitet adsorpcije Reactive Orange 16 boje na hitozan/PIA 90/10 je prikazan na slici 4.3.2.3. Može se uočiti da su vrednosti kapaciteta adsorpcije približno slični za različite pH rastvore, ali se ipak uočava određena pravilnost. Kapacitet adsorpcije raste pri porastu pH od 4-6, a u slabo alkalnoj sredini opada. Ovi rezultati su očekivani s obzirom da je pKa hitozana 6.5 tako da pri nižim vrednostima pH dolazi do protonovanja amino grupa iz hitozana. Amino grupe reaguju sa sulfonskim grupama iz azo boje, formirajući $\text{NH}_3^+ \text{O}_3\text{SR}$ kompleks^{112,171}. Kapacitet adsorpcije opada u slabo alkalnoj sredini jer dolazi do deprotonovanja amino grupa. Isto ponašanje se javlja i pri adsorpciji boje na kompleks hitozan/PIA 70/30.



Slika 4.3.2.3 Kapacitet adsorpcije boje Reactive Orange 16 na kompleks hitozan/PIA 90/10 pri različitim pH: a) 6, b) 5, c) 4, d) 7.4. Početni uslovi: masa adsorbenta $15 \pm$ mg, koncentracija 80 mg/l.

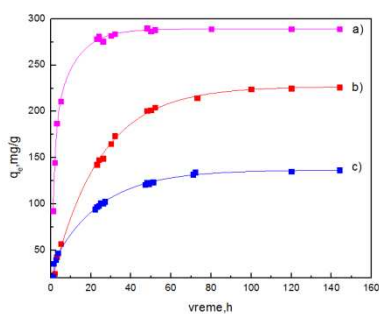
4.3.2.4 Uticaj temperature

Ispitivan je uticaj temperature na proces adsorpcije Reactive Orange 16 boje na komplekse hitozan PIA 50/50, 70/30 i 90/10. Ustanovljeno je da se boja Reactive Orange 16 adsorbuje na kompleksu hitozan/PIA 50/50 samo na temperaturi od 50°C. Na slici 3.3.2.4 su prikazani kapaciteti adsorpcije Reactive Orange boje na ovim kompleksima pri temperaturi od 8°C, 20°C, 37°C i 55°C. Za kompleks hitozan/PIA 70/30 nije prikazana adsorpcija na 8°C, jer pri toj temperaturi dolazi do raspadanja kompleksa.



Slika 4.3.2.4 Krive adsorpcije Reactive Orange 16 na hitozan/PIA 70/30 i 90/10 komplekse pri različitim temperaturama: a) 37°C, b) 55°C, c) 20°C, d) 8°C. Početni uslovi: masa adsorbenta 15 ± 2 mg, pH6, koncentracija 80 mg/l.

Na osnovu slike 4.3.2.4 može se zaključiti da kapacitet adsorpcije raste sa porastom temperature od 8-37°C, a potom opada na temperaturi od 55°C. Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže je kraće kod adsorpcije na 55°C. Razlog za ovo je verovatno smanjena površinska aktivnost adsorbenta, kao i smanjena pokretljivost molekula boje pri temperaturi 55°C. Takodje se može uočiti da sa opadanjem udela PIA u kompleksu, raste kapacitet adsorpcije (slika 4.3.2.5).



Slika 4.3.2.5 Adsorpcija Reactive orange na hitozan/PIA komplekse na temperaturi 55°C. a) hitozan/PIA 90/10, b) hitozan/PIA 70/30, c) hitozan/PIA 50/50. Početni uslovi: masa adsorbenta 15 ± 2 mg, pH6, koncentracija 80 mg/l.

4.3.2.5 Adsorpcione izoterme

U tabeli 4.3.2.3 su prikazani parametri izračunati za adsorpcione izoterme.

Tabela.4.3.2.3 Parametri za adsorpcione izoterme za model adsorpcije Reactive Orange 16 na hitozan/PIA komplekse

Uzorak	Langmuir				Freudlich			Temkin
	R ²	q _{max} , mg/g	K _l , l/mg	R _l , l/mg	R ²	n	k _f , g/mg	R ²
Hitozan/PIA 70/30	0.99	130	0.153	0.98	0.9	90	18392	0.83
Hitozan/PIA 90/10	0.95	423.7	0.332	0.97	0.98	1.619	97.1	0.88

Na osnovu tabele 4.3.2.3 može se zaključiti da Langmuir-ov model bolje opisuje adsorpciju boje na kompleksu hitozan/PIA 70/30, dok Freundlich-ov model bolje opisuje adsorpciju boje na kompleksu hitozan/PIA 90/10. Temkin-ov model ne koreliše dobro sa eksperimentalnim podacima. Ovi rezultati ukazuju da je površina kompleksa hitozan/PIA 70/30 homogenija i poseduje bolju raspodelu energije na površini adsorbenta.

U tabeli 4.3.2.4 je prikazan literaturni pregled do sada ispitivanih sorbenata za uklanjanje ove boje.

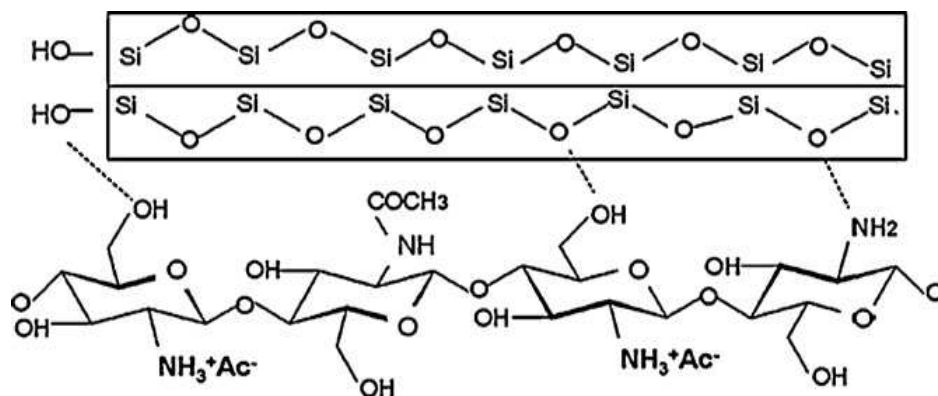
Tabela 4.3.2.4 Pregled sorbenata koji su do sada ispitivani za uklanjanje boje Reactive Orange 16.

Sorbent	Kapacitet adsorpcije, mg/g	Referenca
Aktivni ugalj dobijen iz ljuske <i>Araucaria angustifolia</i>	239	172
Kanalizacioni mulj	159	173
Biomasa <i>Corynebacterium glutamicum</i>	156	174
Pirinač modifikovan sa etilendiaminom	16	175
Aktivni ugalj	97	176
Tercijarna hitozanska so	1060	177
Hitozan čestice	30	178
Aktivni ugalj dobijen iz ljuske kafe	76	179
Organofunkcionalni kenait	33	180
Hitozan/PIA	288	ovo istraživanje

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 4.3.2.4 može se zaključiti da kompleks hitozan/PIA poseduje bolje sorpcione karakteristike od većine drugih ispitivanih sorbenata za uklanjanje boje Reactive Orange 16.

4.4 Kompleksi hitozan/montmorilonit

Sintetisani su kompleksi hitozan/montmorilonit pri udelu montmorilonita od 10-50% u kompleksu. Dobiveni su transparentni, elastični filmovi. Na slici 4.4.1 je prikazan način formiranja kompleksa između hitozana i montmorilonita.



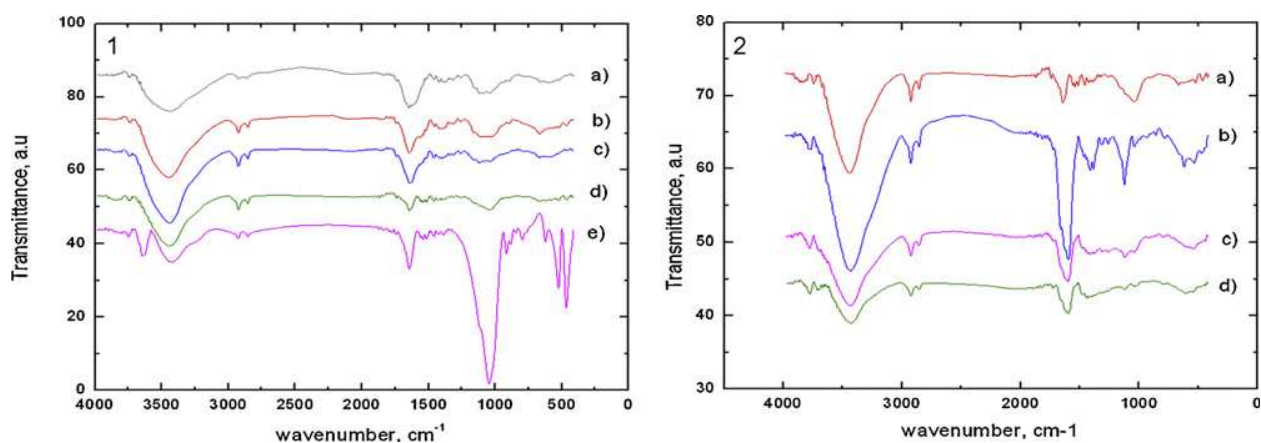
Slika 4.4.1.1 Formiranje kompleksa između hitozana i montmorilonita

Rastvaranje hitozana u sirćetnoj kiselini dovodi do interakcije između amino grupa iz hitozana i karboksilnih grupa iz sirćetne kiseline formirajući $\text{NH}_3^+\text{COO}^-$. Karboksilne grupe iz hitozana mogu graditi vodonične veze sa Si-O-Si grupama iz montmorilonita.

4.4.1 Karakterizacija kompleksa hitozan/montmorilonit

4.4.1.1 FTIR spektroskopija

Na slici 4.4.2. su prikazani FTIR spektri čistog hitozana, montmorilonita, kompleksa hitozana/montmorilonita pre i posle adsorpcije.



Slika 4.4.1.2. slika 1: a) hitozanski prah, b) hitozan/MMT 10%, c) hitozan/MMT 30%, d) hitozan/MMT 50%, e) MMT, Slika 2: a) hitozan/MMT 50%, b) hitozan/MMT 50% nakon

adsorpcije boje koncentracije 30 mg/l, c) hitozan/MMT 50% nakon adsorpcije boje 50 mg/l, d) hitozan/MMT 50% nakon adsorpcije boje 80 mg/l

Na FTIR spektru montmorilonita mogu se uočiti pikovi na 3631cm^{-1} i 3425cm^{-1} , koji predstavljaju postojeću vodu u glini i veze istezanja hidroksilnih grupa. Tri vibracije savijanja hidroksilnih grupa koje se nalaze na 911cm^{-1} (AlAlOH), 880cm^{-1} (AlFeOH) i 846cm^{-1} (AlMgOH) potvrđuju oktaedarsku strukturu montmorilonita. Pik koji se nalazi na 1650cm^{-1} predstavlja vibracije savijanja hidroksilnih grupa iz molekula vode. Intenzivan pik koji se nalazi u opsegu od $1160\text{-}1045\text{cm}^{-1}$ predstavlja Si-O-Si vibracije istezanja. Pik na 530cm^{-1} ukazuje na vibracije savijanja Si-O grupa. Ovi pikovi za montmorilonit su potvrđeni i u literaturi^{181,174}.

FTIR spektar hitozanskog praha poseduje karakteristične vibracije istezanja hidroksilne grupe na 3440cm^{-1} , i estarske grupe -C=O na 1740cm^{-1} . Vibracije savijanja -CH grupa su locirane na 2930cm^{-1} i 2845cm^{-1} ¹⁸². Pik na 1635cm^{-1} se odnosi na vibracije istezanja amidnih grupa, dok se pik na 1540cm^{-1} odnosi na vibracije istezanja amino grupe¹⁸³. Vibracije savijanja metilen i metil grupa se nalaze na 1380cm^{-1} i 1460cm^{-1} , redom. Pikovi u opsegu od $1150\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama istezanja -C-O grupa¹⁸⁴.

Karakteristični pikovi potrebni da bi se potvrdila kompleksacija između hitozana i MMT se pomeraju ka višim frekvencijama. Na FTIR spektrima kompleksa hitozan/MMT se može uočiti da su vibracije hidroksilne grupe iz MMT pomerene na 3742cm^{-1} , dok su vibracije hidroksilne grupe iz hitozana pomerene na 3445cm^{-1} . U opsegu od $1118\text{-}1040\text{cm}^{-1}$ se mogu uočiti na svim FTIR spektrima kompleksa vibracije istezanja Si-O-Si, i vibracije savijanja istih grupa na 523cm^{-1} . Karakteristična amidna grupa iz hitozana se takodje pomera ka višim frekvencijama i nalazi se na 1635cm^{-1} , dok se pik amino grupe pomera na 1560cm^{-1} . Pomeraj pikova amino grupe ukazuje da se sirćetna kiselina preko karboksilnih grupa vezala za amino grupe iz hitozana¹⁸⁵. Pomeraj pikova amidnih i amino grupa iz hitozana se može objasniti elektrostatičkom interakcijom između ovih grupa sa negativno naelektrisanim lancima u strukturi gline. Ovi rezultati potvrđuju kompleksaciju između hitozana i MMT^{173,186}.

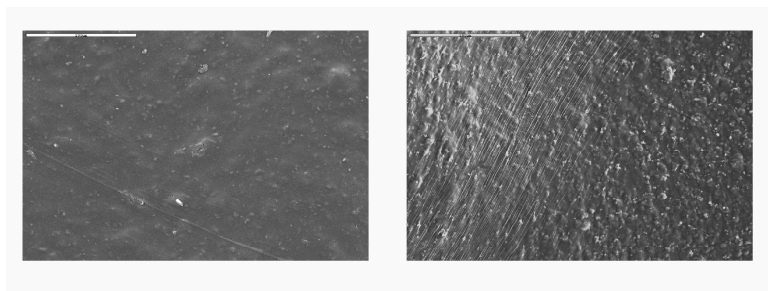
Promene na FTIR spektrima nakon adsorpcije boje su veoma izražene. Vibracije istezanja hidroksilnih grupa se sa 3445cm^{-1} nakon adsorpcije pomeraju na 3430cm^{-1} . Pomeraj amidnih i estarskih pikova koji potiču iz hitozana, kao i Si-O-Si grupe koje potiču iz MMT se takodje pomeraju ka nižim frekvencijama. Na svim spektrima se pojavljuje intenzivan novi

pik oko 1590 cm^{-1} koji ukazuje na prisustvo azo grupe u kompleksu¹⁸⁷. Ovi rezultati potvrđuju da su amidne i hidroksilne grupa iz hitozana, kao i silikatne grupa iz MMT direktno uključene u vezivanje azo boje.

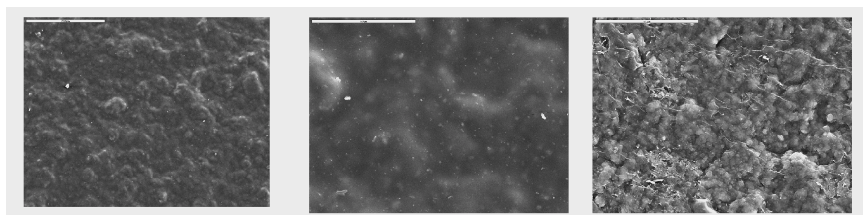
4.4.1.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Na SEM-u su snimani kompleksi hitozan/MMT pre i posle adsorpcije azo boje, što je prikazano na slici 4.4.1.3.

a)



b)



Slika 4.4.1.3 SEM mikrografi a) hitozan/MMT 10% pre i posle adsorpcije azo boje (uvećanje 1000, veličina bara $200\ \mu\text{m}$), b) hitozan/MMT 50% pre adsorpcije (uvećanje 1000, veličina bara $50\ \mu\text{m}$ i 2000, veličina bara $200\ \mu\text{m}$) i posle adsorpcije (uvećanje 1000, veličina bara $200\ \mu\text{m}$)

U ovom istraživanju, SEM je korišćen radi ispitivanja promena na površini kompleksa nakon adsorpcije azo boje. Na osnovu mikrografa se može uočiti da uzorak sa najnižim udelom

MMT u kompleksu poseduje uniformnu površinu, dok se nakon adsorpcije javlja neuniformni svetli sloj na površini i površina postaje hrapava. Sa povećanjem udela MMT u kompleksu površina postaje hrapavija i sa brojnim ispupčenim aglomeratima. Nakon adsorpcije se i u ovom slučaju javlja na površini svetli sloj, koji predstavlja adsorbovanu boju na površini uzorka.

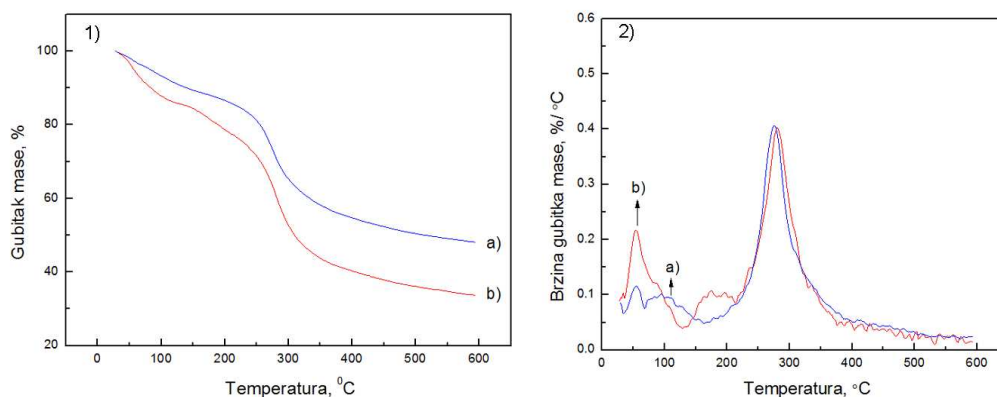
4.4.1.3 Termogravimetrija

Prethodna istraživanja su pokazala da se degradacija hitozana odvija kroz 2 procesa:

1. Isparavanje vode oko 60°C,
2. Degradacija hitozana koja počinje oko 220°C i dostiže maksimum oko 240°C¹⁷⁵

Poznato je iz literature da iako MMT povećava stabilnost nanokompozita hitozan/MMT, ovaj efekat je najizraženiji pri niskim udelima MMT u sistemu, dok pri višim udelima MMT degradacija počinje na nižim temperaturama¹⁹⁴. Ovo je rezultat formiranja paralelnih multislojeva MMT koji mogu stupiti u interakcije s hitozanom. Veći udeo MMT u sistemu smanjuje pravilnost strukture kompleksa, pa se samim tim smanjuje i stabilnost kompleksa.

U uzorcima ispitivanim u ovom radu je primećen isti trend (slika 4.4.1.4), tako da se glavni degradacioni pik za kompleks hitozan/MMT 50%, koji predstavlja degradaciju i deacetilaciju hitozana^{188,189}, nalazi na nižoj temperaturi nego degradacioni pik za kompleks hitozan/MMT 10% (Tabela 4.1.4.1). Takodje se može uočiti da se kod kompleksa hitozan/MMT 10% molekuli vode desorbuju na mnogo višoj temperaturi (150°), nego kod kompleksa hitozan/MMT 50% što je verovatno rezultat uniformnije strukture kompleksa sa nižim udelom MMT u sistemu. Ostatak na 600°C za uzorak hitozan/MMT 50% iznosi oko 50% što znači da je kompletna organska faza dekomponovana. U uzorku gde je udeo MMT 10%, ugljenični ostatak na 600°C iznosi preko 30% što ukazuje na prisustvo ugljeničnog ostatka organske faze U ranijim istraživanjima je pokazano da kod termičke degradacije hitozana, ugljenični ostatak na 600°C može iznositi oko 40%¹⁹⁶.



Slika 4.4.1.4 TG i DTG za komplekse hitozan/MMT pri udelu MMT u kompleksu a) 50%, b) 10%.

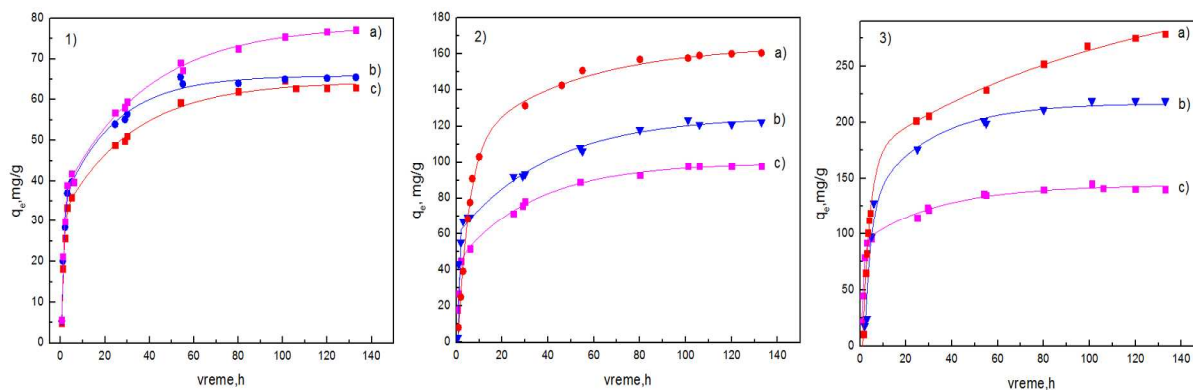
Tabela 4.4.1.1 TG parametri za hitozan/MMT komplekse

Uzorak	1.Gubitak mase, %	2. Gubitak mase,%	Tg, °C
Hitozan	5.4	93.0	240
Hitozan/MMT 10%	14.4	45.0	286
Hitozan/MMT 50%	12.0	40.0	275

4.4.2 Adsorpcija

4.4.2.1 Uticaj početne koncentracije boje

Kinetika adsorpcije boje Reactive Orange 16 na hitozan/MMT kompleksa je ispitivana pri tri različite koncentracije: 30, 50 i 80 mg/l. Vreme potrebno za dostizanje ravnoteže je 4 dana. Preliminarni rezultati su pokazali da se kapacitet adsorpcije smanjuje sa porastom mase. Takođe, ustanovljeno je da se maksimalni kapacitet adsorpcije postiže pri pH 6, pa je uticaj različitih parametara ispitivan pr ovom pH. Eksperimentalni rezultati koji pokazuju uticaj početne koncentracije na adsorpciju Reactive Orange 16 na hitozan/MMT komplekse su prikazani na slici 3.4.2.1.



Slika 4.4.2.1 Krive kinetike adsorpcije Reactive Orange 16 boje pri početnoj koncentraciji boje: 1) 30 mg/l, 2) 50 mg/l, 3) 80 mg/l na uzorke hitozan/MMT s udelom MMT u kompleksu: a) 40%, b) 30%, c) 10%. Početni uslovi: pH6, masa adsorbenta 15 ± 2 mg, $t = 20$ °C.

Na osnovu dijagrama se može uočiti da kapacitet adsorpcije raste sa porastom udela MMT u kompleksu. Zanimljivo je pomenuti, da je najveći kapacitet adsorpcije pri udelu MMT u kompleksu 40% (280 mg/g), i da je ovaj kapacitet adsorpcije veći od kapaciteta adsorpcije za kompleks hitozan/MMT 50% (242 mg/g). U literaturi se pominje da pri udelu MMT u polimernoj matrici većem od 50% ne može doći do formiranja stabilnog kompozita¹⁹⁰.

Sa porastom početne koncentracije rastvora boje raste kapacitet adsorpcije i dostiže svoj maksimum 280 mg/g pri početnoj koncentraciji 80 mg/l i uzorku hitozan/MMT 40%.

4.4.2.2 Kinetika adsorpcije

Kinetika adsorpcije je ispitivana pomoću 4 različita kinetička modela: pseudo-prvog reda reakcije, pseudo-drugog reda reakcije, Jelovičeve jednačine unutar-čestične difuzije.

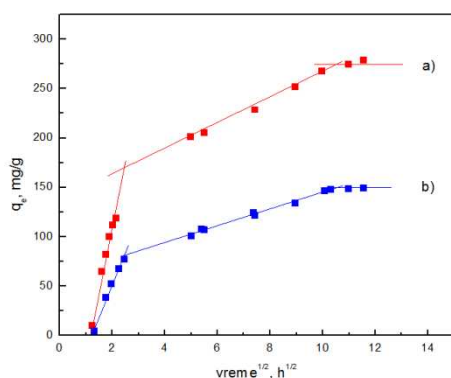
U tabeli 4.4.2.1 su prikazani kinetički parametri pseudo-prvog i pseudo-drugog reda reakcije i Jelovič-ev model za adsorpciju Reactive Orange 16 na hitozan/MMT komplekse. Na osnovu podataka iz tabele može se uočiti da su korelacioni koeficijenti bliži jedinici za model pseudo-drugog reda reakcije. Takođe, postoji odlično slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti za kapacitete adsorpcije sa izračunatim maksimalnim kapacitetom adsorpcije za model pseudo-drugog reda reakcije, pa se može zaključiti da ovaj model najbolje opisuje adsorpciju Reactive Orange na hitozan/MMT komplekse.

Tabela 4.4.2.1 Kinetički parametri pseudo-prvog i pseudo-drugog modela i Jelovič-ev model za adsorpciju Reactive Orange 16 boje na hitozan/MMT komplekse

Uzorak	C ₀ , mg/l	Pseudo-prvi model	Pseudo-drugi model			Jelovič		
		R ²	R ²	k ₂ , g mg ⁻¹ h ⁻¹	Q _{max} , mg/g	R ²	β, g/mg	α, mg/g h
Hitozan/MMT 10%	30	0.99	0.99	0.00255	64	0.98	0.0945	46.2
	50	0.85	0.98	0.00183	90	0.95	0.0428	19.6
	80	0.84	0.99	0.00267	143	0.90	0.0805	213.3
Hitozan/MMT 20%	30	0.98	0.99	0.00249	66	0.92	0.0441	21.1
	50	0.58	0.97	0.00186	99	0.98	0.0913	48.7
	80	0.79	0.99	0.00120	155	0.91	0.0481	20.0
Hitozan/MMT 30%	30	0.93	0.99	0.00353	68	0.98	0.0856	51.4
	50	0.89	0.99	0.00119	127	0.95	0.0461	56.8
	80	0.84	0.99	0.000550	230	0.92	0.0171	36.1
Hitozan/MMT 40%	30	0.96	0.99	0.00217	77	0.98	0.0810	53.9
	50	0.62	0.99	0.000537	160	0.95	0.0300	29.4
	80	0.92	0.99	0.000457	280	0.95	0.0143	46.3
Hitozan/MMT 50%	30	0.99	0.99	0.00231	71	0.98	0.0875	49.9
	50	0.95	0.99	0.000168	152	0.92	0.0183	11.8
	80	0.91	0.99	0.000258	242	0.98	0.0125	38.4

Jelovič-ev model dobro se dobro slaže sa eksperimentalnim podacima što ukazuje na odigravanje hemisorpcije, tj da dolazi do formiranja hemijskih veza između boje i adsorbenta. Parametar α , koji predstavlja stepen hemisorpcije raste sa porastom udela MMT u kompleksu od 10-40%, dok za udeo MMT od 50% opada. Ovi rezultati još jednom potvrđuju da je kompleks hitozan/MMT 50% manje stabilan od onih s nižim udelom MMT u kompleksu. Takodje, koncentracija rastvora ima veliki uticaj na stepen hemisorpcije, tako što brzina sorpcije raste sa porastom koncentracije rastvora.

Zavisnost $q_t-t^{1/2}$ koja predstavlja model unutarčestične difuzije je prikazana na slici 4.4.2.2. na osnovu slike se mogu uočiti tri linearne prave, što ukazuje na tri koraka procesa adsorpcije. Slična multilinearnost se javlja i u drugim sistemima korišćenim za adsorpciju boje, npr na poroznom titanijum aerogelu⁴³, sepiolitu¹⁹¹, organskoj glini¹⁹², hitozanu¹⁹³, modifikovanom hitozanu s PVA⁴².



Slika 4.4.2.2 Model unutarčestične difuzije na hitozan/MMT 40% pri koncentraciji boje a) 80 mg/l, b) 50 mg/l.

Prvi linearni deo odnosi se na spoljni prenos mase (granični difuzioni sloj), a drugi linearni deo ukazuje na unutarčestičnu difuziju. S obzirom da nakon ekstrapolacije druga prava ne prolazi kroz koordinatni početak, može se reći da unutarčestična difuzija nije jedini kontrolni stupanj u procesu adsorpcije. Treći linearni deo predstavlja ravnotežni deo.

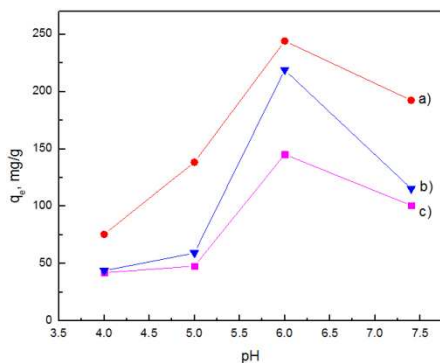
U tabeli 4.4.2.2 prikazane su konstante brzine k_{p1} i k_{p2} za model unutarčestične difuzije koje su određivane na osnovu nagiba prvog i drugog linearnog dela. Poredjenje k_p vrednosti ukazuje na to da je prvi korak u procesu adsorpcije brži od drugog i da brzina adsorpcije značajno raste sa porastom početne koncentracije boje.

Tabela 4.4.2.2 Kinetički parametri modela unutarčestične difuzije za adsorpciju Reactive Orange 16 na hitozan/MMT komplekse

Uzorak	Koncentracija boje, mg/l	R^2	$k_{p1}, \text{mg/g h}^{1/2}$	R^2	$k_{p2}, \text{mg/g h}^{1/2}$
Hitozan/MMT 10%	30	0.99	18.56	0.99	4.95
Hitozan/MMT 20%		0.99	18.94	0.99	5.31
Hitozan/MMT 30%		0.99	20.98	0.99	5.06
Hitozan/MMT 40%		0.99	22.10	0.99	4.45
Hitozan/MMT 50%		0.99	20.47	0.99	4.55
Hitozan/MMT 10%	50	0.99	32.40	0.98	6.65
Hitozan/MMT 20%		0.99	37.81	0.99	6.26
Hitozan/MMT 30%		0.99	38.69	0.99	7.14
Hitozan/MMT 40%		0.99	31.22	0.99	7.33
Hitozan/MMT 50%		0.94	53.50	0.99	23.54
Hitozan/MMT 10%	80	0.99	53.89	0.98	7.75
Hitozan/MMT 20%		0.97	97	0.98	7.22
Hitozan/MMT 30%		0.99	110.7	0.99	14.42
Hitozan/MMT 40%		0.95	115	0.97	27.42
Hitozan/MMT 50%		0.99	112	0.99	39.94

4.4.2.3 Uticaj pH

Uticaj pH na adsorpciju Reactive Orange 16 na hitozan/MMT je prikazan na slici 3.4.2.3



Slika 4.4.2.3 Uticaj pH na kapacitet adsorpcije za hitozan/MMT komplekse pri udelu MMT u kompleksu a) 50%, b) 30%, c) 10%. Početni uslovi: koncentracija 80 mg/l, masa adsorbenta=15±2 mg, t=20 °C.

Kapacitet adsorpcije raste sa porastom pH i dostiže svoj maksimum pri pH6 a potom kapacitet adsorpcije opada u slabo alkalnoj sredini. U kiseljoj sredini anjonske grupe elektrostatički intereaguju s protonovanim amino grupama iz hitozana, neutrališući anjonsko naelektrisanje boje. Kapacitet adsorpcije dostiže svoj maksimum prilikom potpune neutralizacije anjonskog naelektrisanja. U alkalnoj sredini dolazi do deprotonovanja amino grupa iz hitozana što rezultuje u smanjenom kapacitetu adsorpcije.

4.4.2.4 Uticaj temperature

Kapacitet adsorpcije se smanjuje sa porastom temperature rastvora za uzorke hitozan/MMT 30, 40 i 50% (tabela 4.4.2.4). Ovo se dešava usled slabije pokretljivosti molekula boje pri povišenoj temperaturi. S druge strane, porast temperature nema veliki uticaj na kapacitet adsorpcije za uzorke hitozan/MMT 10 i 20%.

Tabela 4.4.2.3 Uticaj temperature na adsorpciju Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/MMT

Uzorak	Qmax, mg/g			
	8 °C	20 °C	37 °C	55 °C
Hitozan/MMT 10%	144	143	154	141
Hitozan/MMT 20%	198	155	156	157
Hitozan/MMT 30%	245	230	221	167
Hitozan/MMT 40%	300	280	246	180
Hitozan/MMT 50%	280	242	232	171

4.4.2.5 Adsorpcione izoterme

Ispitivane su Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova adsorpciona izoterma.

U tabeli 4.4.2.5 su prikazani karakteristični parametri ovih izoterma. Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli, može se zaključiti da Freundlich-ova jednačina najbolje opisuje ovaj sistem. Parametar $1/n$ raste sa porastom udela MMT u kompleksu, što ukazuje na uniformniju strukturu kompleksa pri višim udelima MMT. Analiza paramtera dobijenih primenom Temkin-ovog modela ukazuje da dolazi do ravnomernog opadanja toplote adsorpcije sa porastom udela MMT u kompleksu od 10-40%.

Tabela 4.4.2.4 Parametri za adsorpcione izoterme koji opisuju adsorpciju Reactive orange 16 na hitozan/MMT komplekse

Uzorak	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	R ²	Qmax, mg/g	K _l , l/mg	R ²	1/n	k _f , mg/g	R ²	Ko, l/g	ΔH, J/mol
Hitozan/MMT 10%	0.92	106	0.210	0.99	0.321	34.1	0.95	1.02	-50.5
Hitozan/MMT 20%	0.93	128	0.159	0.99	0.293	37.8	0.97	1.01	-43.2
Hitozan/MMT 30%	0.91	277	0.0542	0.99	0.654	21.1	0.99	1.01	-42.7
Hitozan/MMT 40%	0.92	322	0.0749	0.99	0.639	30.8	0.98	1.01	-42.1
Hitozan/MMT 50%	0.88	740	0.0247	0.97	0.854	20.4	0.98	1.01	-42.3

Poredjenjem rezultata različitih sorbenata za uklanjanje boje Reactive Orange 16 (tabela 4.3.2.4), ustanovljeno je da kompleksi hitozan/MMT poseduju bolje sorpciokarakteristike od većine drugih sorbenata. Takođe poredjenjem rezultata dobijenih u ovom radu, utvrđeno je da kompleksi hitozan/PIA poseduju nešto veći kapacitet adsorpcije naspram kompleksa hitozan/MMT za uklanjanje boje Reactive Orange 16.

5. Zaključak

U ovom radu sintetisani su kompleksi na bazi prirodnih polisaharida-amidovanog pektina i hitozana. Sintetisana su četiri različita kompleksa:

- a) Amidovani pektin/poli(itakonska kiselina), pri udelu PIA od 10-90% u kompleksu
- b) Amidovani pektin/montmorilonit pri udelu montmorilonita 10,30 i 50% u kompleksu
- c) Hitozan/poli(itakonska kiselina) pri udelu PIA od 10-90%
- d) Hitozan/montmorilonit pri udelu MMT od 10-50%.

Ovi kompleksi su karakterisani sledećim metodama:

- a) Fourier transformisanom infracrvenom spektroskopijom,
- b) Skenirajućom elektronskom spektroskopijom,
- c) Termograviterijom.

Cilj istraživanja je bio da se ispita mogućnost primene kompleksa za uklanjanje azo boja iz vodenih rastvora. Ispitala se kinetika adsorpcije anjonske boje Reactive Orange 16 na komplekse hitozana, i katjonska boja Basic Yellow 28 na komplekse amidovanog pektina.

Ispitivani su uticaji različitih parametara na proces adsorpcije:

- a) Uticaj početne koncentracije,
- b) Uticaj pH,
- c) Uticaj temperature.

Radi utvrđivanja kinetike i mehanizma adsorpcije korišćeni su sledeći kinetički modeli: Lagargren-ov model pseudo-prvog reda, Ho-ov model pseudo-drugog reda, Jelovič-eva jednačina i Weber-Morisson model unutarčestične difuzije. Ispitivana su tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova adsorpciona izoterma.

Analiza dobijenih rezultata dovela je do sledećih zaključaka:

- FTIR spektroskopija je potvrdila obrazovanje kompleksa.
- SEM analiza je utvrdila sledeće :
 - a) Udeo montmorilonita veoma utiče na morfologiju kompleksa hitozana i amidovanog pektina,
 - b) Sa porastom udela MMT u kompleksu javljaju se aglomerati po površini uzorka,
 - c) Nakon adsorpcije boje, na mikrografija svih kompleksa se uočava svetli sloj koji ukazuje na adsorbovanu boju na površini uzorka.
- Analiza termogravimetrije je utvrdila sledeće:
 - a) Na termogramima AP/PIA kompleksa uočavaju se tri koraka degradacije ovih kompleksa: isparavanja vode, degradacija pektinata i degradacija pektinskih lanaca.
 - b) Poredjenjem termograma AP/PIA kompleksa pri različitim udelima AP u kompleksu, uočeno je da termijska stabilnost raste sa porastom udela AP u kompleksu, na šta ukazuje pomeraj drugog degradacionog procesa ka višim temperaturama.
 - c) Na termogramima AP/MMT i hitozan/MMT uočeno je da prisustvo MMT u kompleksu povećava stabilnost kompleksa pri niskim udelima MMT u sistemu, dok pri višim udelima MMT degradacija počinje na nižim temperaturama
- Analiza kinetike adsorpcije katjonske boje Basic Yellow 28 na komplekse amidovanog pektina je utvrdila sledeće:
 - a) Ne dolazi do adsorpcije boje Basic Yellow 28 na komplekse AP/PIA.
 - b) Kompleksi AP/PIA nisu dovoljno stabilni i delimično se rastvaraju u vodenom rastvoru Basic Yellow 28 boje, pa je verovatno ovo razlog izostanka procesa adsorpcije.

- c) Sa porastom početne koncentracije vodenog rastvora boje raste kapacitet adsorpcije na komplekse AP/MMT.
- d) Udeo montmorilonita u kompleksu, takodje, ima veliki uticaj na kapacitet adsorpcije tako što kapacitet adsorpcije raste sa porastom MMT u kompleksu do 30%, dok pri daljem porastu MMT u kompleksu, kapacitet adsorpcije opada.
- e) Kompleksi AP/MMT su stabilni samo u vodenim rastvorima pri pH2.
- Analiza kinetike adsorpcije anjonske boje Reactive Orange 16 na komplekse hitozana utvrdila je sledeće:
 - a) Utvrdjeno je da se na sobnoj temperaturi adsorpcija Reactive Orange 16 boje odvija samo na kompleksima hitozan/PIA 70/30 i 90/10.
 - b) Pri udelu PIA u kompleksu većem od 30% ne dolazi do adsorpcije, jer nema dovoljno slobodnih amino grupa koje bi stupile u interakciju s anjonskom grupom iz azo boje.
 - c) Kapacitet adsorpcije za komplekse hitozan/PIA i hitozan/MMT raste pri porastu pH od 4-6, a u slabo alkalnoj sredini opada zbog deprotonovanja amino grupa iz hitozana.
 - d) Kapacitet adsorpcije boje na komplekse hitozan/PIA raste sa porastom temperature od 8-37 °C, a potom opada na temperaturi od 55 °C.
 - e) Kapacitet adsorpcije boje na komplekse hitozan/MMT raste sa porastom početne koncentracije i sa porastom udela MMT u kompleksu od 10-40%, a pri daljem porastu udela MMT kapacitet adsorpcije opada.
 - f) Kapacitet adsorpcije boje na komplekse hitozan/MMT se smanjuje sa porastom temperature rastvora za uzorke hitozan/MMT 30, 40 i 50%, dok porast temperature nema veliki uticaj na kapacitet adsorpcije za uzorke hitozan/MMT 10 i 20%.
 - g) Maksimalni kapacitet adsorpcije boje Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/PIA je pri udelu PIA od 10%, pH6 i koncentraciji rastvora 80 mg/l, i iznosi 288 mg/g.

- h) Maksimalni kapacitet adsorpcije boje Reactive Orange 16 na komplekse hitozan/MMT je pri udelu MMT 40%, pH6 i koncentraciji 80 mg/g, i iznosi 280 mg/g.
- i) Poredjenje sorpcionih karakterisitika kompleksa hitozan/PIA i hitozan/MMT može se utvrditi da kompleks hitozan/PIA ima nešto veći kapacitet adsorpcije.
- j) Prednost kompleksa na bazi hitozana je njihova efikasnost u uklanjanju boja u slabo kiseloj sredini (pH 6), pa samim tim nije potrebna prethodna priprema otpadne vode i podešavanje određenog pH radi uspešne dekolorizacije.
- k) Maksimalni kapacitet adsorpcije boje Basic Yellow 28 na komplekse AP/MMT je pri udelu MMT 30%, pH2 i početnoj koncentraciji boje 80 mg/g, i iznosi 280 mg/g.
- l) Poredjenjem rezultata iz literature, utvrđeno je da kompleksi hitozan/MMT, hitozan/PIA i amidovani pektin/MMT poseduje bolje sorpcione karakteristike od većine ispitivanih adsorbenata.
- m) Prednost ovih kompleksa kao adsorbenata naspram ispitivanih je što su biodegradabilni, netoksični, ekonomski prihvatljivi, i lako primenljivi u industriji.

6. Literatura

-
- ¹K.Z. Elwakeel, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 383–392.
- ²G.M. Walker, L.R. Weatherley, Sep. Sci. Technol. 35 (2000) 1329–1341.
- ³ S. Raghu, C. Ahmed Basha, J. Hazard. Mater. 149 (2007) 324–330.
- ⁴O. Tunay, I. Kabdasli, D. Ohron, G. Cansever, Water Sci. Technol. 40 (1999) 237–244.
- ⁵ R.A. Masoud, A.A. Haroun, N.H. El-Sayed, J. Appl. Polym. Sci. 101 (2006) 174–179
- ⁶J. Liu, Paper Technol. 46 (2005) 31–36.
- ⁷A. Slampova, D. Smela, A. Vondrackova, I. Jancarova, V. Kuban, Chem. Listy 95 (2001) 163–168.
- ⁸ S. Chaudhuri, K. Ray, U.R. Chaudhuri, R. Chakraborty, J. Food Sci. Technol. 41 (2004) 1–8.
- ⁹ R.J. Turesky, J.P. Freeman, R.D. Holland, D.M. Nestorick, D.W. Miller, D.L. Ratnasinghe, F.F. Kadlubar, Chem. Res. Toxicol. 16 (2003) 1162–1173.
- ¹⁰ V.K. Gupta, R. Jain, S. Varshney, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 443–448.
- ¹¹R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate, Waste Manage. 27 (2007) 1129–1138.
- ¹²J. Easton, Soc Dyers and Colour (1995) 11.
- ¹³J.H. Weisburger, Mutat. Res. 506–507 (2002) 9–20.
- ¹⁴E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Environ. Int. 30(2004) 953–971.
- ¹⁵H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35(2005) 219–238.
- ¹⁶O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chang, Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 30(2000) 449–505.
- ¹⁷K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, J. Biores. Technol. 87 (2003) 129–132.

-
- ¹⁸A.R. Dinçer, Y. Günes, N. Karakaya, E. Günes, *J. Biores. Technol.* 98 (2007) 834–839.
- ¹⁹ D. Shen, J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, Q. Kang, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 99–107.
- ²⁰V.K. Gupta, Suhas, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
- ²¹G. Mishra, M. Tripathy, *Colourage* 40 (1993) 35–38.
- ²² S.M. Bamforth, I. Singleton, *J Chem Technol Biotechnol* 80(2005) 734-736.
- ²³E. Eren, B. Afsin, *J. Dyes Pig.* 73 (2007) 162–167.
- ²⁴E. Eren, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 88–93.
- ²⁵M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim, A. Idris, *Desalination* 280 (2011) 1–13
- ²⁶A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, *J Environ. Manage* 93 (2012) 154-168
- ²⁷ S.D. Faust, O.M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*, 2nd Edition, Lewis Publishers, Washington D.C., (1999) 127, 136-140, 217-218.
- ²⁸ G. Crini, P.M. Badot *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447
- ²⁹R.D. Park, Y.Y. Cho, K.Y. Kim, H.S. Bom, C.S. Oh, H.C. Lee, *Agric Chem Biotechnol* 38(1995) 447–452.
- ³⁰D. Knorr, *J Food Sci* 48(1983) 36–41.
- ³¹P.K. Dutta, B.K. Durga, N.Sharma, *Asian Textile J* 10(2001) 57–63.
- ³²E. Guibal, P. McCarrick, J.M. Tobin, *Sep Sci Technol* 38(2003) 3049–3073.
- ³³ S. Harry, *The theory of coloration of textiles*. In: Johnson A, editor. *Thermodynamics of dye adsorption*. 2nd ed. West Yorkshire, UK: Soc Dyers Color; (1989) 255.
- ³⁴I. Langmuir, *J Am Chem Soc* 40(1918) 1361–403.
- ³⁵S. Gojkovic, *Elektrohemijska kinetika, Skripta, Tehnolosko-metalurski fakultet*, 2007,
- ³⁶ H.M.F. Freundlich, *J Phys Chem* 57(1906) 385–471.
- ³⁷A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, M.H. Kunita, T.L. Silva, V.C. Almeida, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 722–730.
- ³⁸M.J. Temkin, V. Pyzhev, *Acta Physiol. Chem. U.S.S.R.* 12 (1940) 217–222.
- ³⁹ P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, *Desalination* 261 (2010) 52–60.

-
- ⁴⁰A.G. El-Said, N.A. Badaway, A.Y. Abdel-Aal , S.E. Garamon, *Ionics* 17 (2011) 263–270.
- ⁴¹ D. Kavitha, C. Namasivayam, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 453–461.
- ⁴² Z. Cheng, X. Liu, M. Han, W. Ma, *J Hazard. Mater.* 182 (2010) 408–415.
- ⁴³ L. Abramian, H. El-Rassy, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 403–410.
- ⁴⁴ A. Gurses, C. Dogar, M. Yalc, M. Acikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca, *J. Hazard. Mater. B* 131 (2006) 217–228.
- ⁴⁵S. Lagergren, *K Svenska Vetenskapsad Handl* 24(1898) 1-6.
- ⁴⁶Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem* 34(1999) 451-465.
- ⁴⁷M. J. D. Low *Chem. Rev.* 60(1960) 267-312.
- ⁴⁸ J. Zhang, R. Stanforth, *Langmuir* 21 (2005) 2895–2901.
- ⁴⁹R. Juang, M. Chen, *Ind. Eng Chem. Res.* 36(1997) 813-820.
- ⁵⁰ G. McKay, Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, *Sep Purif Methods* 28(1999) 87-125.
- ⁵¹W.J. Weber, J.C.Morris, *J Sanit Eng Div ASCE* 89(SA2)(1963) 31-59.
- ⁵²N. Kannan, M. Sundaram, *Dyes Pig.* 51(2001) 25-40.
- ⁵³M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, *Chem. Eng. J.* 139 (1) (2008) 2–10.
- ⁵⁴X.Y. Yang, B.Al-Duri, *Chem Eng J* 83 (2001) 15-23.
- ⁵⁵G McKay. *Chem. Eng. J.* 27 (1983) 187-196.
- ⁵⁶ F.Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, J. Martin-Villacorta, M. Otero, *Bioresour. Technol.* 87 (2003) 221–230.
- ⁵⁷ A.S. Ozcan, S. Tetik, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2) (2004) 301.
- ⁵⁸ R.G. Harris, J.D. Wells, B.B. Johnson, *Colloids Surf. A: Physicochem.Eng. Aspect* 180 (1–2) (2001) 131.
- ⁵⁹ C.C. Wang, L.C. Juang, T.C. Hsu, C.K. Lee, J.F. Lee, F.C.Huang, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (1) (2004) 80.
- ⁶⁰M. Ogawa, R. Kawai, K. Kuroda, *J. Phys. Chem.-U.S.* 100 (40) (1996) 16218.

-
- ⁶¹ R.L. Tseng, F.C. Wu, R.S. Juang, *Carbon* 41(2003) 487–495.
- ⁶² Y. Guo, S. Yang, W. Fu, J. Qi, R. Li, Z. Wang, H. Xu, *Dyes Pig.* 56(2003) 219–229.
- ⁶³ S. Karaca, A. Gurses, R. Bayrak, *Energy Convers. Manage.* 45(2004) 1693–1704.
- ⁶⁴ S. Xu, J. Wang, R. Wu, J. Wang, H. Li, *Chem. Eng. J.* 117 (2006) 161–167.
- ⁶⁵ Z. Wang, B. Xiang, R. Cheng, Y. Li, *J Hazard. Mater.* 183 (2010) 224–232.
- ⁶⁶ E.Y. Ozmen, M. Sezgin, Aydan Yilmaz, M. Yilmaz, *J. Biores. Technol.* 99 (2008) 526–531.
- ⁶⁷ B. R. Thakur, R. K. Singh, A. K. Handa, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 37(1997) 47–73.
- ⁶⁸ J. Cummings, D. Southgate, W. Branch, H. Wiggins, H. Houston, D. Jenkins, T. Jirraj, M. Hill, *British Nutr J*, 41 (1979) 477
- ⁶⁹ M. Kartel, L. Kupchik, B. Veisov, *Chemosphere*, 38(1999) 2591-2596.
- ⁷⁰ Y. Mata, M. Blázquez, A. Ballester, F. González, J. Muñoz, *Chem. Eng. J.*, 150(1999) 289–301.
- ⁷¹ S. Schiewer, A. Balaria, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 211–219.
- ⁷² T.F. Vandamme, A. Lenourry, C. Charrueau, J.C. Chaumeil, *Carbohydr Polym* 48(2002) 219–31.
- ⁷³ M. Ashford, J. Fell, D. Attwood, H. Sharma, P. Woodhead, *J Control Rel* 26(1993) 213–20.
- ⁷⁴ V.R. Sinha, R. Kumria, *Int J Pharm* 224(2001) 19–38.
- ⁷⁵ O. Munjeri, J.H. Collett, J.T. Fell, *Drug Delivery* 4(3) (1997) 207–211.
- ⁷⁶ O. Munjeri, J.H. Collett, J.T. Fell, *J Control Rel* 46(1997) 273–278.
- ⁷⁷ Z. Wakerly, J. Fell, D. Attwood, D. Parkins, *J Pharm Pharmacol* 49(1997) 622–625.
- ⁷⁸ P. Albersheim, A.G. Darvill, M.A. O’Neill, H.A. Schols, A.G.J. Voragen: An hypothesis: the same six polysaccharides are components of the primary cell walls of all higher plants. In *Pectins and Pectinases*. Edited by J. Visser, A.G.J. Voragen Amsterdam: Elsevier Sciences B.V., (1996) 47-53.
- ⁷⁹ J. K. C. Rose, M. A. O’Neil, P. Albersheim, A. Darwill. *The Primary Cell Wall of Higher Plants*. In *Carbohydrates in Chemistry and Biology* B. Ernst, G. W. Hart, and P. Sinay (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 4 (2000) 783-808.
- ⁸⁰ B. L. Ridley, M. A. O’Neil, D. Mohnen, *Phytochemistry* 57(2000) 929-967.

-
- ⁸¹S. Pérez, K. Mazeau, C. Hervé du Penhoat, *Plant Physiol. Biochem.* 38 (2000) 37-55.
- ⁸² M. O'Neill, P. Albersheim, A. Darvill: The pectic polysaccharides of primary cell walls. In *Methods in Plant Biochemistry*, 2. Edited by Dey PM. London: Academic Press, (1990) 415-441.
- ⁸³C.L. Jackson, T.M. Dreaden, L.K. Theobald, N.M. Tran, T.L. Beal, M. Eid, M.Y. Gao, R.B. Shirley, M.T. Stoffel, M.V. Kumar, D. Mohnen, *Glycobiology* 17(2007) 805-819.
- ⁸⁴I.M. MacKinnon, W.G. Jardine, N. O'Kennedy, C.M.G.C. Renard, M.C. Jarvis, *J Agric Food Chem* 50(2002) 342-346.
- ⁸⁵M.A. O'Neill, T. Ishii, P. Albersheim, A.G. Darvill, *Annu Rev Plant Biol* 55(2004) 109-139.
- ⁸⁶J.C.E. Reitsma, J.F. Thibault, W. Pilnik, *Food Hydrocoll.* 1(1986) 121-127.
- ⁸⁷ I.G. Plaschina, E.E. Braudo, V.B. Tolstoguzov, *Carbohydr Res* 60 (1978) 1-8.
- ⁸⁸ M.C. Ralet, V. Dronnet, H.C. Buchholt, J.F. Thibault, *Carbohydr Res* 336 (2001)117-125.
- ⁸⁹G.T. Grant, *FEBS Letters*, 32(1973) 195-198.
- ⁹⁰M.A.V. Axelos, J.F. Thibault, The chemistry of low-methoxyl pectin gelation. In *The chemistry and technology of pectin*, ed. R.H. Walter. (New York: Academic Press) (1991).
- ⁹¹E.Racape, *Biopolymers*, 28(1989). 1435-1439.
- ⁹²R. Satar, Q. Husain, *J Environ Sci* 23(7) (2011) 1135-1142.
- ⁹³R. Rakhshaeae, M. Panahandeh, *J Hazard. Mater.* 189 (2011) 158-166.
- ⁹⁴R. Rakhshaeae, M. Giahi, A. Pourahmad, *Chinese Chem Letters* 22 (2011) 501-504.
- ⁹⁵R. Rakhshaeae, *J Hazard. Mater.* 197 (2011) 144- 152.
- ⁹⁶M. Hamdine, M.C. Heuzey, A. Begin, *Int J Biol Macromol*, 37 (2005) 134-142.
- ⁹⁷W.S. Wan Ngah, I.M. Isa, *J Applied Polymer Sci*, 67 (1998) 1067-1070.
- ⁹⁸J. Synowiecki, N.A. Al-Khateeb, *Critical Rev Food Sci Nutr* 43(2003) 145-71.
- ⁹⁹M.N.V. Ravi Kumar, *React Funct Polym* 46(2000) 1-27.
- ¹⁰⁰S. Babel, T.A. Kurniawan, *J Hazard. Mater.* B97(2003) 219-43.

-
- ¹⁰¹A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, *Carbohydr Polym* 55(2004) 77–93.
- ¹⁰²C.H. Giles, A.S.A. Hassan, R.V.R. Subramanian, *J. Soc. Dyers Colour.* 74 (1958) 682-688.
- ¹⁰³T.K. Saha, S. Karmaker, H. Ichikawa, *J Colloid Int Sci* 286(2005) 433–439.
- ¹⁰⁴E. Guibal, *Sep Purif Technol* 38(2004) 43–74.
- ¹⁰⁵G. Annadurai, L.Y. Ling, J.F. Lee, *J Hazard. Mater.* 152 (2008) 337–346.
- ¹⁰⁶G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, *J Hazard. Mater.* 187 (2011) 164–170.
- ¹⁰⁷A. Kamari, W.S. Wan Ngah, M.Y. Chong, M.L. Cheah, *Desalination* 249 (2009) 1180–1189.
- ¹⁰⁸X.Y. Huang, H.T. Bu, G.B. Jiang, M.H. Zeng, *Int J Biolog Macromol* 49 (2011) 643– 651.
- ¹⁰⁹L. Fana, Y. Zhang, Ch. Luoa, F. Lua, H. Qiua, M. Sun, *Int J Biolog Macromol* 50 (2012) 444– 450.
- ¹¹⁰Ch. Shen, Y. Shen, Y. Wen, H. Wang, W. Liu, *Water Res* 45 (2 0 1 1) 5 2 0 0 -5 2 1 0
- ¹¹¹S.L. Won, H.C. Lee, Y.G. Jeong, B.G. Min, S.C. Lee, *Fib Polym*, 10(2009) 636–642.
- ¹¹²W.S. WanNgah, N.F. Ariff, M.A.K.M. Hanafiah, *Water, Air Soil Pollut*, 206 (2010) 225–236.
- ¹¹³M.Y. Chang, R.S. Juang, *J Colloid Int Sci*, 278(2004) 18–25.
- ¹¹⁴L. Wang, A. Wang, *J Hazard. Mater.*, 147(2007) 979–985.
- ¹¹⁵R. Salehi, M. Arami, N.M. Mahmoodi, H. Bahrami, Sh. Khorramfar, *Colloids and Surfaces B: Bioint.* 80 (2010) 86–93.
- ¹¹⁶A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.A. Pinto, E.C.N. Lopes, *J Colloid Int Sci* 292 (2005) 363–372.
- ¹¹⁷X.Y. Huang, X.Y. Mao, H.T. Bu, X.Y. Yu, G.B. Jiang, M.H. Zeng, *Carbohydr Res* 346 (2011) 1232–1240.
- ¹¹⁸V. Singh, A.K. Sharma, D.N. Tripathi, R. Sanghi, *J Hazard. Mater.* 161 (2009) 955–966.
- ¹¹⁹V. Singh, A.K. Sharma, R. Sanghi, *J Hazard. Mater.* 166 (2009) 327–335.
- ¹²⁰X. Li, Y. Li, S. Zhang, Zh. Ye, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 88– 97.
- ¹²¹M. Kozak, L. Domka, *J Phys Chem Solids* 65 (2004) 441–445.

-
- ¹²²X.L. Wu, D. Zhao, S.T. Yang, *Desalination* 269 (2011) 84–91.
- ¹²³R.M. Torres Sánchez, M.J. Genet, E.M. Gaigneaux, M. Santos Afonso, S. Yunes, *Appl Clay Sci* 53 (2011) 366–373.
- ¹²⁴J. Zhu, V. Cozzolino, M. Pigna, Q. Huang, A.G. Caporale, A. Violante, *Chemosphere* 84 (2011) 484–489.
- ¹²⁵R.I. Iliescu, E. Andronescu, G. Voicu, A. Ficai, C. I. Covaliu, *Appl Clay Sci* 52 (2011) 62–68.
- ¹²⁶J. Saary, R. Qureshi, V. Palda, J. DeKoven, M. Pratt, S. Skotnicki-Grant, L. Holness, *J Am Acad Dermatol.* 53(5) (2005) 845.
- ¹²⁷C.S. Tai, S. Uemoto, Y. Shoyama, I. Nishioka, *Phytochemistry* 20(1981) 2565.
- ¹²⁸T. Kobayashi, *Process. Biochem* (1978)15.
- ¹²⁹E. Riscaldati, M. Moresi, F. Federici, M. Petruccioli, *J Biotechnol* 83:3(2000) 219 .
- ¹³⁰T. Tabuchi, T. Sugisawa, T. Ishidori, T. Nakahara, J. Sugiyama, *Agric. Biol. Chem.*, 45(1981) 475.
- ¹³¹R.H. Haskins, J.A. Thorn, B. Boothroyd, *Can. J. Microbiol* 1(1955) 749.
- ¹³²E. Bressler, S. Braun, *J. Sol-Gel Sci. Tech* 7(1996) 129.
- ¹³³B.E. Tate, *High Polym* 24(1970) 205.
- ¹³⁴T. Sugama, M. Cook, *Prog. Org. Coat.*, 38(2000) 79.
- ¹³⁵E. Umaña, T. Ougizawa and T. Inoue, *J Membr Sci* 157(1999)85.
- ¹³⁶R. Kin, T. Sai, S. So, JP-Patent 10 293 331, 1998.
- ¹³⁷Eur Pat. 0 955 562, 1999
- ¹³⁸E.J. Ellis, A.P. Olson, J.R. Bonafini, WO-Patent, 9 423 314 (1994)
- ¹³⁹M.R. Yang, K.S. Chen, J.S. Tsai, C.C. Tseng, S.F. Lin, *Mater Sci Eng* 20(2002) 167.
- ¹⁴⁰L. Fischer, F. Peissker, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49(1998) 129.
- ¹⁴¹P. Ferraboschi, S. Casati, P. Grisenti, E. Santaniello, *Tetrahedron* 50 (1994) 3251.
- ¹⁴²G. Bagavant, S.R. Gole, W. Joshi, S.B. Soni, *Ind. J. Pharm. Sci* 56(1994) 80.
- ¹⁴³T. Wilke, K.D. Vorlop, *Appl. Microbiol. Biotechnol* 56(2001) 289.

-
- ¹⁴⁴ S.Velickovic, Doktorska disertacija, Tehnolosko-metalurski fakultet, 2005.
- ¹⁴⁵ T. Aoki, M.Kawashima, H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurai, *Macromolecules* 27(1994) 947–952.
- ¹⁴⁶ J.Zhang, N.A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.* 82(2001) 1077–1082.
- ¹⁴⁷ I.Šimkovic, A. Synytsya, I. Uhliarikova J. Copikova, *Carbohydr. Polym.* 76(2009) 602–606.
- ¹⁴⁸ A.Sinitsya, J. Copikova, V. Prutyaynov, S. Skoblya, V. Machovic, *Carbohydr. Polym.*, 42(2000) 359–368.
- ¹⁴⁹ A Assifaoui, C. Loupiac, O. Chamben, P. Cayot, *Carbohydr. Res.*, 345(2010) 929–933.
- ¹⁵⁰ S. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *Macromolecules*, 37(2004) 2233–2239.
- ¹⁵¹ D.Gloyna, H.Kunzek, *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 1998, 48, 55–60.
- ¹⁵² U. Einhorn-Stoll, H Kunzek, G.Dongowski, *Food Hydrocoll.* 21(2007) 1101–1112.
- ¹⁵³ U. Einhorn-Stoll, H Kunzek, *Food Hydrocoll.* 23(2009) 40–52.
- ¹⁵⁴ S. J. Velickovic, E.S. Dzunuzovic, P.C. Griffiths, I. Lacik, J. Filipovic, I.G. Popovic, *J. Appl. Polym. Sci.* 110(2008) 3275–3282.
- ¹⁵⁵ S.D. Li, C.H. Zhang, J.J. Dong, C.Ou, W.Y Qua, L.Yang, X.D. She, *Carbohydr. Polym.* 81(2010) 182–187.
- ¹⁵⁶ M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* 2003, 15, 3774–3780
- ¹⁵⁷ B. Tyagi, Ch. D. Chudasama, R.V. Jasra, *Spectrochim Acta Part A* 64 (2006) 273–278
- ¹⁵⁸ Y.S. Han , S. H. Lee , K.H. Choi , I. Park, *J Phys Chem Solids* 71 (2010) 464–467.
- ¹⁵⁹ P. Mangiacapra, G. Gorrasi, A. Sorrentino, V. Vittoria, *Carbohydr. Polym.* 64 (2006) 516–523
- ¹⁶⁰ F. Zermane , O. Bouras , M. Baudu , J.P. Basly, *J Colloid Int Sci* 350 (2010) 315–319.
- ¹⁶¹ J. Yener , T. Kopac , G. Dogu , T. Dogu, *J Colloid Int Sci* 294 (2006) 255–264.
- ¹⁶² A. Olgun, N. Atar, *J Hazard. Mater.* 161 (2009) 148–156.
- ¹⁶³ M. Turabik, *J Hazard. Mater.* 158 (2008) 52–64.
- ¹⁶⁴ B. Cheknane, O. Bouras, M. Baudu, J.P. Basly, A. Cherguielaine, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 528–534.

-
- ¹⁶⁵ A.R. Tehrani-Bagha, H. Nikkar, N.M. Mahmoodi, M. Markazi, F.M. Menger, *Desalination* 266(1-3) (2011) 274–280.
- ¹⁶⁶ R. Aravindhana, J. R. Rao, B. U. Nair, *J Hazard. Mater.*, 142(1-2) (2007) 68-76.
- ¹⁶⁷ P. Pimol, M. Khanidtha, P. Prasert, *J Environ Sci*, 20(6) (2008) 760-768.
- ¹⁶⁸ N. Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, *J Colloid Int Sci* 286 (2005) 36–42.
- ¹⁶⁹ P. M. de la Torre, Y. Enobakhare, G. Torrado, S. Torrado, *Biomater.* 24 (2003) 1499–1506.
- ¹⁷⁰ Ch. Hu, B. Li, R. Guo, H. Wu, Zh. Jiang, *Sep Purif Technol* 55 (2007) 327–334.
- ¹⁷¹ H. Yoshida, S. Fukuda, A. Okamoto, T. Kataoka *Water Sci. Technol.* 23 (1991) 1667–1676.
- ¹⁷² T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, J.C.P. Vaghetti, S.L.P. Dias, F.A. Pavan, *J Environ Manage* 91(2010) 1695-1706.
- ¹⁷³ S.W. Won, S.B. Choi, Y.S. Yun, *Biochem Eng J* 28 (2006) 208–214.
- ¹⁷⁴ S.W. Won, H.J. Yun, Y.S. Yun, *J Colloid Int Sci* 331 (2009) 83–89.
- ¹⁷⁵ S.T. Ong, C.K. Lee, Z. Zainal, *Biores Technol* 98 (2007) 2792–2799.
- ¹⁷⁶ F.R. Furlan, L.G. de Melo da Silva, A.F. Morgado, A.A.U. de Souza, Selene M.A.G. Ulson de Souza, *Resour Conserv Recycl* 54 (2010) 283–290.
- ¹⁷⁷ S. Rosa, M.C.M. Laranjeira, H.G. Riela, V.T. Favere, *J Hazard. Mater.* 155 (2008) 253–260.
- ¹⁷⁸ I.Y. Kimura, M.C.M. Laranjeira, V.T. Favere, L. Furlan, *Int. J. Polym. Mater.* 51 (2002) 759–768.
- ¹⁷⁹ M.A. Ahmad, N.K. Rahman, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 154–161.
- ¹⁸⁰ B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, V.S.O. Ruiz, T.R. Macedo, C. Airoidi, *J Colloid Int Sci* 336 (2009) 398–405.
- ¹⁸¹ P. Monvisade, P. Siriphannon, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 427–431.
- ¹⁸² T. Wang, M. Turhan, S. Gunasekaran, *Polym. Int.* 53 (2004) 911–918.
- ¹⁸³ R.H. Marchessault, F. Ravenelle, X.X. Zhu, *American Chemical Society*, 934(2006) 368.
- ¹⁸⁴ M.L. Duarte, M.C. Ferreira, M.R. Marvao, J. Rocha, *Int. J. Biol. Macromol.* 31 (2002) 1–8.

-
- ¹⁸⁵ S.S. Ray, K. Okamoto, M. Okamoto, *Macromolecules* 36 (2003) 2355–2367.
- ¹⁸⁶ C. Paluszkiewicz, E. Stodolak, M. Hasika, M. Blazewicz, *Spectrochim. Acta Part A* 79 (2010) 784–788.
- ¹⁸⁷ K.L. Shantha, P. Ravichandran, K. Panduranga Rao, *Biomater* 16 (17) (1995) 1313–1318.
- ¹⁸⁸ S.F. Wang, L. Chen, Y. Tong, *J. Polym. Sci. A* 44 (1) (2006) 686–696.
- ¹⁸⁹ S.F. Wang, L. Shen, Y.J. Tong, L. Chen, I.Y. Phang, P.Q. Lim, T.X. Liu, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 121–131.
- ¹⁹⁰ S. Kittinaovarat, P. Kansomwan, N. Jiratumnukul, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 87–91.
- ¹⁹¹ M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan, *Dyes Pig.* 75 (2007) 701–713.
- ¹⁹² V. Vimonsesa, Sh. Lei, B. Jina, Ch.W.K. Chowd, *Ch. Saintb Chem. Eng. J.* 148 (2009) 354–364.
- ¹⁹³ I. Uzun, *Dyes Pig.* 70 (2006) 76–83.

Biografija

Aleksandra Nešić je rođena 25.1.1985. godine u Beogradu. Završila je XIII beogradsku gimnaziju na prirodno-matematičkom smeru u Beogradu. Na Tehnološko-metalurški fakultet upisala se 2004. godine, na odsek za Neorgansku hemijsku tehnologiju. Diplomirala je juna 2009. godine, kao prvi student iz svoje generacije, na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju, sa radom na temu „Ispitivanje elektrohemijskog taloženja i korozione stabilnosti prevlaka legura cink-mangan“, sa ocenom 10. Srednja ocena tokom studija je 8,50.

Školske 2009/2010. se upisala na doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Položila je sve ispite na doktorskim studijama sa srednjom ocenom 9,91. Zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratorija za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Beograd, od 1.02.2011. godine. Zvanje istraživač saradnik je stekla 28.12.2011 godine. Trenutno je angažovana na projektu III-43009 „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“.

Rad u vrhunskom medjunaronom časopisu M21=8

1. Aleksandra R. Nesic , Snezana S. Trifunovic , Aleksandar S. Grujic , Sava J. Velickovic, Dusan G. Antonovic, Complexation of amidated pectin with poly(itaconic acid) as a polycarboxylic polymer model compound, Carbohydrate Research, 346 (2011) 2463-2468
ISSN: 0008-6215, IF: 2.072
2. Aleksandra Nesic, Sava Velickovic, Dusan Antonovic, Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye, Journal of Hazardous materials (2012)
ISSN: 0304-3894, IF: 4.14

Saopštenja sa naučnih skupova

Zbornici medjunarodnih naučnih skupova- M30

Saopštenje sa medjunarodnog skupa štampano u izvodu- M34

-
1. Aleksandra Nestic, „Poly(itaconic acid) /pectin blends as membrane materials”, Ninth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2010, Book of abstracts, V/5 (p. 40)
 2. Aleksandra Nestic, Sava Velickovic, Dusan Antonovic, „Hybrid membranes based on pectin and organoclay for removing cations from wastewater“, 9th Symposium „Novel Technologies and economic development“, Leskovac, Serbia, 2011, Book of Abstracts, p.108
 3. Aleksandra Nestic, Sava Velickovic, Dusan Antonovic, „The adsorption kinetics of Bezactiv Orange V-3R dye on chitosan/montmorillonite membranes”, Tenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, 2011, Book of abstracts, XI/4 (p.45)

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Некит Алексањра
број уписа 4023/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Карактеризација и примена комплекса на бази хиолина
и алиловатне мембране за уклањање азота из водених раствора

- 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 докторанта

У Београду, 20.03.2012.

Некит Алексањра

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Нешић Александра
Број уписа 402312009
Студијски програм Хемијско инжењерство
Наслов рада Карактеризација и примена композита на бази ксилозана и амидованог мешавине са
улазак у ово одељак из бојних расписова
Ментор проф. Душан Антићковић

Потписани Нешић Александра

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 докторанта

У Београду, 20.03.2022.

Нешић Александра

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Карактеризација и примена комплекса на бази хидазна и амидних деривата за уклањање азо боја из водених раствора

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 докторанта

У Београду, 20.03.2017.

Жељка Александра