

УНИВЕРЗИТЕТ МЕТРОПОЛИТАН
**ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИМЕЊЕНУ ЕКОЛОГИЈУ
„ФУТУРА”**

Ali Abdussalam Almazoug

**МУЛТИФУНКЦИОНАЛНИ АДСОРБЕНТИ
ЗАСНОВАНИ НА РЕЦИКЛИРАНОМ
ЕКСПИАНДИРАНОМ СТАКЛУ ЗА УКЛАЊЊЕ
ЗАГАЂЕЊА**

Докторска дисертација

Београд, 2025

METROPOLITAN UNIVERSITY
FACULTY OF APPLIED ECOLOGY "FUTURE"

Ali Abdussalam Almazoug

**MULTIFUNCTIONAL ADSORBENTS BASED ON
RECYCLED EXPANDED GLASS FOR POLLUTION
REMOVAL**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

МЕНТОРИ:

Проф. др Мирјана Бартула, Ванредни професор,
Универзитет Метрополитан, Факултет за примењену
екологију „Футура“

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Др Мирјана Цвијовић, ванредни професор,
Универзитет Метрополитан
Факултет за примењену екологију "Футура", члан

Др Александар Маринковић, редовни
професор, Технолошко – металуршки факултет,
Универзитета у Београду, члан

ДАТУМ ОДБРАНЕ: _____

МУЛТИФУНКЦИОНАЛНИ АДСОРБЕНТИ ЗАСНОВАНИ НА РЕЦИКЛИРАНОМ ЕКСПАНДИРАНОМ СТАКЛУ ЗА УКЛАЊЕ ЗАГАЂЕЊА

Извод - РЕЗИМЕ

Предмет истраживања ове докторске дисертације се односи на припрему и карактеризацију експандираних стаклених сфера које су обложене гетитом EGS@APTES-GT (енгл. EGS@APTES-GT) као и њихова примена за уклањање арсна (As(V)) и фунгицида ипродион-а.

Истраживања су показала да постоји све већи еколошки и економски интерес за рециклажу стакленог отпада, при чему се стакло може бескрајно рециклирати а да при томе не изгуби свој квалитет и чистоћу. Због стабилног садржаја силиката (SiO_2) и глинице (Al_2O_3), рециклажа стакла тешко мења његова физичко-хемијска својства. Рециклирано стакло, као адсорбент може се користити за уклањање загађивача из отпадних вода, уља и органских материја, као и патогених бактерија и мириса. Због ових опасних загађивача потребно је развити материјал који може боље да апсорбује или елиминише тешке загађиваче.

Као полазни материјал користиле су се немодификоване експандиране стаклене сфере, са расподелом пречника од 1,0 до 2,0 μm . За припрему површинске модификације експандираних стаклених честица, прво је извршен предтретман са мешавином раствора водоник пероксида и воденим раствором сумпорне киселине током 120 минута а затим је материјал третиран са воденим раствором флуороводоничне киселине да би се припремио за даље кораке модификације. Даљи кораци модификације су извршени да би се добио хибридни адсорбент велике ефикасности. Процес модификације се извршио у неколико корака при чему је површина стаклених сфера третирана са 3-(аминопропил) триетоксисилан (APTES) а након тога је уследило таложење са гвожђе оксихидроксином (GT), при чему је добијен материјал EGS@APTES-GT.

Одређена је pH вредност у тачки нултог наелектрисања (pH_{PZC}) узорка EGS@APTES-GT, односно pH изнад којег је укупна површина узорака негативно наелектрисана.

Морфолошка својства EGS@APTES-GT честица испитана су скенирајућом електронском микроскопијом са емисионим пољем (FESEM, енгл. Field Emission

Scanning Electron Microscopy). Хемијски састав присутних елемената на спољној површини честица као и на њиховом попречном пресеку одређен је енергетском дисперзионом спектроскопијом (EDS *енгл.* Energy Dispersive Spectroscopy). Структурни састав минералних фаза у честицама одређен је дифракцијом X-зрака (XRD, *енгл.* X-ray diffraction). Инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR, *енгл.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy) утврђено је присуство молекулских веза у испитиваним узорцима. На добијеним сферама израчуната је и порозност узорка.

Адсорпциона својства добијених хибридних EGS@APTES-GT честица испитана су у шаржном и проточном систему. Кинетика адсорпција је описана моделима заснованим на брзини хемијске реакције. Међу моделима, модел псеудо другог реда, показао се најбољим реакционим моделом. Из модела псеудо другог реда, корелацијом добијених података, одређене су енергије активације адсорпционих процеса, вредности промене активационе енталпије, ентропије и Гибсове енергије. При описивању кинетике адсорпције дифузионим моделима, експериментални подаци су веома добро поклопили са моделом унутарчестичне дифузије (Weber-Morris модел), што је указало на двостепену дифузију адсорбата (како кроз гранични дифузиони слој тако и унутар честица адсорбената). Равнотежна адсорпција полутанта је описана са Langmuir-овом и Freundlich-овом адсорпционом изотермом. Капацитет адсорпције, према Langmuir-у, је износио 51,01 mg g⁻¹ за As(V) и 94,28 mg g⁻¹ за ипродион на 25 °C. Кинетичка анализа је открила ниску отпорност на дифузију унутар честица. Доминантни механизми уклањања су физиосрпција за ипродион и површинско комплексирање за As(V).

Поред експеримената шаржне адсорпције, испитивана је ефикасност десорпције честица EGS@APTES-GT, одлагање отпадних вода и третман исцрпљеног адсорбента. Својства адсорбента се могу смањити током употребе па је од велике важности да се направи правилан избор агенаса за десорпцију као и параметри процеса адсорпције-десорпције. С обзиром да је хибридни адсорбент заснован на биоразградивом рециклираном стаклу, са економске и еколошке тачке гледишта, веома је важно утврдити његову способност регенерације. Резултати ових испитивања показала су да припремљене честице имају регенеративну

способност и да се могу користити до пет пута након чега морају бити замењени свежим адсорбентима.

Истрошени EGS@APTES-GT адсорбент је самлевен и коришћен као пунилац у композитном материјалу који је направљен од комерцијалне незасићене полиестарске смоле као матрице. Добијени су композитни материјали са различитим уделом честица (2.5, 5, 7 и 10 мас.%), којима су испитивана механичка својства. Повечањем удела честица доводи до побољшања механичких својстава и то до повећања затезне чврстоће од 25,9% за композите који садрже 10 мас.% млевоног адсорбента у поређењу са чистом матрицом.

Приказани резултати ове докторске дисертације указују да добијени адсорбенти могу имати ширу примену у третману отпадних вода, а да се након употребе могу користити као пуниоци у композитним материјалима и на тај начин обезбеђују безбедно депоновање истрошених адсорбената.

Циљ рада је развој технологија које се баве развојем напредних технолошких процеса. Интеграцијом метода пречишћавања отпадних вода са производњом потенцијално тржишних композита, студија је постигла и смањен утицај на животну средину и базиран на принципима циркуларне економије.

Кључне речи: гетит; експандирано стакло; одлагање десорбованих загађивача, адсорпција, композитни материјали, механичка својства

Научна област: Инжењерство заштите животне средине

UDK број:

MULTIFUNCTIONAL ADSORBENTS BASED ON RECYCLED EXPANDED GLASS FOR POLLUTION REMOVAL

ABSTRACT

The subject of this doctoral dissertation concerns the preparation and characterization of expanded glass spheres coated with goethite, EGS@APTES-GT, as well as their application for the removal of arsenic (As(V)) and the fungicide iprodione.

Research has shown that there is growing environmental and economic interest in recycling glass waste, as glass can be infinitely recycled without losing its quality or purity. Due to its stable content of silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3), glass recycling hardly alters its physico-chemical properties. Recycled glass can be used as an adsorbent for removing pollutants from wastewater, oils, and organic substances, as well as pathogenic bacteria and odors. Because of these hazardous pollutants, it is necessary to develop a material that can better adsorb or eliminate heavy pollutants.

The starting material consisted of unmodified expanded glass spheres with a diameter distribution ranging from 1.0 to 2.0 mm. For the surface modification of the expanded glass particles, a pretreatment was first conducted using a mixture of hydrogen peroxide solution and aqueous sulfuric acid for 120 minutes. The material was then treated with an aqueous hydrofluoric acid solution to prepare it for further modification steps. Additional modification steps were carried out to obtain a high-efficiency hybrid adsorbent. The modification process was performed in several steps, during which the surface of the glass spheres was treated with 3-(aminopropyl)triethoxysilane (APTES), followed by the deposition of iron oxyhydroxide (GT), resulting in the material EGS@APTES-GT.

The pH at the point of zero charge (pHPZC) was determined for the EGS@APTES-GT sample, i.e., the pH above which the overall surface of the sample is negatively charged.

The morphological properties of the EGS@APTES-GT particles were examined using field emission scanning electron microscopy (FESEM). The chemical composition

of the elements present on the outer surface of the particles and their cross-section was determined using energy-dispersive spectroscopy (EDS). The structural composition of the mineral phases in the particles was determined by X-ray diffraction (XRD). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the presence of molecular bonds in the examined samples. The porosity of the obtained spheres was also calculated.

The adsorption properties of the obtained hybrid EGS@APTES-GT particles were investigated in both batch and flow-through systems. The adsorption kinetics were described using models based on the rate of chemical reactions. Among the models, the pseudo-second-order model proved to be the best fit for the reaction kinetics. From this model, through correlation of the obtained data, the activation energies of the adsorption processes were determined, along with the values for changes in activation enthalpy, entropy, and Gibbs free energy. When describing the adsorption kinetics using diffusion models, the experimental data showed a very good fit with the intraparticle diffusion model (Weber–Morris model), indicating a two-step diffusion process of the adsorbate (both through the boundary diffusion layer and within the adsorbent particles). Equilibrium adsorption of the pollutants was described using the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. According to the Langmuir model, the adsorption capacity was 51.01 mg g⁻¹ for As(V) and 94.28 mg g⁻¹ for iprodione at 25 °C. Kinetic analysis revealed low resistance to diffusion within the particles. The dominant removal mechanisms were physisorption for iprodione and surface complexation for As(V).

In addition to batch adsorption experiments, the desorption efficiency of EGS@APTES-GT particles, wastewater disposal, and the treatment of the exhausted adsorbent were also investigated. The adsorbent's properties may degrade during use, so it is of great importance to select appropriate desorption agents and optimize the parameters of the adsorption-desorption process. Since the hybrid adsorbent is based on biodegradable recycled glass, it is crucial from both an economic and environmental standpoint to determine its regeneration capability. The results of these investigations showed that the prepared particles possess regenerative ability and can be reused up to five times, after which they must be replaced with fresh adsorbents.

The spent EGS@APTES-GT adsorbent was ground and used as a filler in a composite material made from commercial unsaturated polyester resin as the matrix. Composite materials were obtained with different particle contents (2.5, 5, 7, and 10

wt.%), and their mechanical properties were examined. Increasing the particle content led to improved mechanical properties, specifically a 25.9% increase in tensile strength for composites containing 10 wt.% of ground adsorbents compared to the pure matrix.

The results presented in this doctoral dissertation indicate that the obtained adsorbents can have broader applications in wastewater treatment and, after use, can be employed as fillers in composite materials, thereby ensuring the safe disposal of spent adsorbents.

The goal of the work is to develop technologies that deal with the development of advanced technological processes. By integrating wastewater purification methods with the production of potentially marketable composites, the study has achieved both a reduced environmental impact and based on principles of a circular economy.

Keywords: goethite; expanded glass; disposal of desorbed pollutants; adsorption; composite materials; mechanical properties

Scientific field: Environmental Protection Engineering

UDC number:

САДРЖАЈ

УВОД	1
ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
1. Састав стакла и његова својства	5
1.1. Врсте стакла и отпадно стакло	5
1.2. Употреба стакла	6
1.2.1. Употреба отпадног стакла	8
2. Уклањање арсена из воде	9
2.1. Начини уклањања арсена	11
2.1.1. Адсорпција	12
2.2.2. Јонска измена	14
2.2.3. Мембранско филтрирање	16
2.2.4. Коагулација и флокулација	16
2.2.5. Биолошки приступ	17
3. Фунгициди (ипродион и азоксистробин)	17
4. Адсорпција	20
4.1. Механизам адсорпције	20
4.2. Фактори који утичу на процес адсорпције	21
4.3. Кинетика адсорпције	22
4.4. Адсорпционе изотерме	23
4.5. Термодинамика процеса адсорпције	25
5. Композитни материјали	26
5.1. Класификација полимерних композита према врсти матрице	27
5.2. Класификација композитних материјала према облику дисперговане фазе	28
6. Методе карактеризације	29
6.1. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)	29
6.2. Дифракција X-зрака	30
6.3. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом	32
6.4. Испитвање механичких својстава композита	34
6.4.1. Динамичко механичка анализа	38
7. ЦИЉ И ЗАДАТАК РАДА	42
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	43
8. Синтеза материјала	44
8.1. Материјали	44

8.2.	Синтеза хибридног адсорбента	45
8.2.1.	Модификација експандиране стаклене сфере са APTES -ом и гетитом	46
8.3.	Методe карактеризација	47
8.3.1.	Карактеризација EGS@APTES-GT хибридног адсорбента	47
8.4.	Студије шаржне адсорпције и кинетике	50
8.5.	Проточни систем	51
8.6.	Студије стабилизације и разградње десорпције, регенерације, исцрпљеног адсорбента и загађивача	53
8.6.1.	Десорпција и регенерација	53
8.6.2.	Стабилизације неорганских загађивача	53
8.6.3.	Фотокаталитичка деградација фунгицида	55
8.6.4.	Стабилизација истрошеног EGS@APTES-GT хибридног адсорбента у незасићеним полиестарским композитима	56
8.6.5.	Процедура испирања карактеристике токсичности (TCLP)	56
9.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	58
9.1.	Карактеризација хибридног адсорбента EGS@APTES-GT	58
9.1.1.	Порозност честица, садржај аминок група и pH_{PZC}	58
9.1.2.	Морфолошка карактеризација	58
9.1.3.	Карактеризација структуре (FTIR и XRD анализа)	63
9.2.	Својства серијске адсорпције EGS@APTES-GT	65
9.2.1.	Утицај pH раствора на ефикасност адсорбента	66
9.2.2.	Изотерме адсорпције	67
9.2.3.	Термодинамика	71
9.2.4.	Кинетика адсорпције	72
9.3.	Параметри адсорпције EGS@APTES-GT у колони са фикцим слојем 74	74
9.4.	Десорпција	75
9.5.	Развијене технологије за одлагање исцрпљеног адсорбента и десорпционог раствора	77
9.5.1.	Студија стабилизације арсената	78
9.5.2.	Фотокаталитичка деградација ипродиона	78
9.5.3.	Стабилизација исцрпљеног EGS@APTES-GT материјала у композитима на бази незасићених полиестарских смола	80
8.5.3.2.	Динамичко-механичка испитивања композитних материјала ...	82
10.	ЗАКЉУЧАК	87
11.	ЛИТЕРАТУРА	90

БИОГРАФИЈА АУТОРА.....	105
ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ.....	106
ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ	107

УВОД

У времену у којем живимо, околина је све више контаминирана загађивачима на микро и нано нивоу а међу њима су пластика, влакна, стакла, композити итд. Микро и нано загађивачи су далеко штетнији од макро загађивача због своје величине [1]. Честице нано димензија су јако ситне честице која имају изузетна својства али неке могу бити јако штетне када доспеју у животну средину. Честице мале величине могу лако dospети у околину, у воде и ланац хране.

Штетан утицај загађења чврстим отпадом и другим штетним супстанцама на природни екосистем, људске животе и целокупан квалитет живота представља озбиљан глобални проблем. Људске активности које испуштају контаминирани загађиваче у ваздух, воду и земљиште континуирано су погоршавале животну средину. Иако управљање таквим загађивачима остаје велики изазов, од суштинске је важности. Процењује се да годишња светска производња чврстог отпада износи око 2 милијарде тона, при чему 4-8% укупне запремине чини отпадно стакло [2]. Као чврст материјал са јединственим својствима и стабилном силикатним саставом, стакло се обично користи у различитим областима. На пример, почетком 2021. године у Кини је забележено око 23 милиона тона отпадног стакла, од чега је рециклирано око 10 милиона тона, што одговара стопи рециклирања од 44,2% [3].

Стакло се сматра једним од најстаријих материјала али његово порекло је до данас непознато. Сматра се да најстарији откривени предмети од стакла потичу из 7. века пре нове ере (као што је глазирана керамика). Када се говори о производњи предмета од стакла, мисли се на производњу стаклених перли и фигурица помоћу калупа (негде од 3500. године пре нове ере) [4]. Главне сировине које се користе у производњи стакла су песак (силицијум диоксид), пепео и кречњак, који генерално чине више од 85% смеше [4]. У 2016. години светска производња стакла износила је 140 милиона тона, од чега је 50% произведено у Кини, 15% у Европи, 10% у Северној Америци, 7% у југоисточној Азији, 5% у Јапану и 4 % у Јужној Америци [5].

Стакло има широку примену у грађевинарству, аутомобилској индустрији, амбалажној и другим индустријама [6], са глобалном годишњом производњом од око 300 милиона тона [7]. Сваке године се у САД произведе десетине милиона тона отпадног стакла, док се око 60% отпадног стакла одлаже на депонију [8]. Сходно виској примени стакла, количине отпадног стакла се гомилају, те је неопходна рециклажа стакла [9]. У

односу на друге врсте чврстог отпада као што су дрво и пластика, стакло је хемијски стабилно и уколико се налази у земљишту није биоразградиво током дужег времена [10]. Штавише, нека стакла као што је стакло катодне цеви садрже токсичне елементе као што су олово, кадмијум, берилијум и жива, који контаминирају подземне воде и земљиште [11].

Производња стакла троши много енергије, јер је потребна висока температура за топљење силицијума десетинама сати [12]. На пример, производња стаклених плоча од 1 кг троши око 17 MJ енергије фосилног горива и ослобађа око 0,6 кг угљеника диоксида [13]. Годишња потрошња енергије за производњу стакла је више од 350 ПЈ у Европи, што је око 20% укупне индустријске потрошње енергије [14]. Стога, ефикасно коришћење отпадног стакла привлачи све веће интересовање широм света.

Данас се јавља све већи еколошки и економски интерес за рециклажу стакленог отпада. Рециклажа је ефикасна метода за руковање отпадним стаклом, смањујући не само производњу енергије и потрошњу сировина [15], већ и спречавајући заузимање земљишних ресурса [16]. Стакло се може рециклирати а да при томе не изгуби свој квалитет и чистоћу, али његови главни проблеми су производња, транспорт, употреба, рециклажа и одлагање. За производњу стакла користи се посебна врста песка, као што су песак из речног корита и морског дна, а не пустињски песак [17]. Евидентирано је да се сваке године 50 милијарди тона морског или речног песка користи за производњу стакла широм света, што је двоструко више од количина које се преузимају из река [18]. Током транспорта стакло захтева мере опреза због своје ломљиве природе, што повећава цену транспорта у поређењу са пластиком. Америка рециклира око 33% стакла, али се из неколико разлога, годишње одложи 10 милиона тона стакла [19]. Свако стакло се не може рециклирати јер неки производи - чаше садрже опасне материје у својим компонентама које се не могу одвојити од стакла током рециклирања [20]. Порет тога, прозори и ватростално посуђе се не могу рециклирати јер су намењени за производе који треба да издрже високе температуре [21]. Процес рециклаже стакла је веома скуп. Из тог разлога дробљење стакла и његово коришћење у депоновању сматра се много јефтинијом опцијом. Међутим, стаклу може бити потребно милион година да се разгради, а при одлагању отпада ово трајање се може знатно продужити [22].

Рециклажа стакла тешко мења његова физичко-хемијска својства због стабилног садржаја силиката (SiO_2) и глинице (Al_2O_3). Ова два једињења су по саставу врло слична зеолиту, чиме се ствара могућност интеракције и формирања природних зеолита. Као адсорбент, зеолит може да се користити за уклањање штетних састојака као што су

загађивачи из отпадних вода, уља и органских материја, бактерија и мириса [2]. Током протеклих деценија повећала се потреба за адсорбентима, који могу ефикасно елиминисати опасне састојке из контаминираних вода. Пораст производње хране проузрокује деградацију природних вода због повећања нутритијената у водама [2]. Извори воде су често контаминирани неорганским загађивачима, металоидима, органским загађивачима и микроорганизмима [23]. Због велике индустријеске употребе, тешки метали (ТМ) попут олова (Pb), кадмијума (Cd) и бакра (Cu), итд. представљају озбиљну забринутост када се испуштају у траговима у отпадне воде. Тешки метали могу доспети у воде на разне начине или бити саставни део земљишта. Законске регулативе ограничавају стриктно концентрације метала у водама. Када неки индустријски субјект као легирајуће елементе користи олово (Pb), кадмијума (Cd), онда је у обавези да у водама исталожи, инактивира, елиминира високо токсичне метале, у противном и инспекцијским надзором се може наложити привремена забрана рада, ако би у воде испуштао токсичне метале [24,25]. Ови ТМ адсорпцијом и биодоступношћу могу проузроковати веома штетне последице на репродуктивним, неуролошким, хематопоезским, скелетним, неуролошким, кардиоваскуларним и бубрежним системима [2]. Имајући на уму токсична својства тешких метала, постоји потреба да се развије алтернативни композит који може боље да апсорбује или елиминира ове и сродне загађиваче.

Циљ овог истраживања се односи на испитивање могућности примене новог материјала, који је креиран, коришћењем експандираних стаклених сфера (ЕГС) из процеса рециклирања.

ТЕОРИЈСКИ ДЕО

1. Састав стакла и његова својства

Стакло се односи на било који аморфни транспарентни или провидни материјал који се састоји од мешавине силиката и који је инхерентно произведен фузијом и евентуалним очвршћавањем из растопљеног стања у одсуству кристализације. Главни састојак стакла је силикат (силицијум), а за комерцијалну производњу стакла, највише се користи песак (SiO_2). Обично се други оксиди додају током производње стакла као што су креч (CaO), сода пепео (Na_2O) и калијум оксид (K_2O) који помажу у смањењу кључних (и економских) фактора као што су тачка топљења SiO_2 и вискозитет. Остале сировине (укључујући рециклиране материјале) се додају из различитих разлога у зависности од жељеног готовог производа, као што је оловни оксид (PbO) за повећање рефракције, бор оксид (B_2O_3) за смањење топлотног ширења и стварање боросиликатног стакла. Алуминијум оксид (Al_2O_3) се такође користи за повећање трајности, као и различити агенси за бојење (или обезбојење), оксидациони (или редукциони) агенси итд [26].

1.1. Врсте стакла и отпадно стакло

Стакло је се може поделити у три категорије:

- *Натријум-кречно стакло* (Na_2O , CaO , 6SiO): Углавном је комбинација натријум силиката и калцијум силиката. Раствара се на ниској температури и нема боју. У мешовитом стању може да се дува или ефикасно заварени. Користи се као прозорска стакла, за лабораторијске цилиндри и инструменте [27];
- *Калијум-кречно стакло* (K_2O , CaO , 6SiO): То је првенствено мешавина калијум силиката и калцијум силиката. Још је познато као тврдо стакло. Раствара се на високој температури и користи се у производњи предмета од стакла који морају да издрже екстремне температуре [28];
- *Калијум-оловно стакло* (K_2O , PbO , 6SiO): Представља мешавину калијум силиката и оловног силиката. Задржава сјај и невероватну моћ преламања. Користи се у производњи синтетичких драгуља, електричних сијалица, фокалних сочива, кристала, призми и тако даље [29]. Стаклени отпад се састоји од стакла за контејнере, равног стакла (или од екрана осетљивог на додир) и преосталог стакла. Ово отпадно стакло може се користити као замена делова било као агрегат или цемент. Недовољна инфраструктура је главни разлог због којег се стаклени отпад шаље на депонију. Недоступност инфраструктуре чини рециклирање

стакла готово немогућим. Економичније је враћање рециклираног стакла у производњу стаклених производа у стакларској индустрији јер штеди енергију, природне ресурсе и такође смањује емисију угљен диоксида. Међутим, енергија или природни ресурси можда неће бити уштеђени када се стакло користи као агрегат за разлику од производње стакла. Када се стакло не може користити у производњи стакла, он се користи као агрегат [30]. Најважније је рециклирано отпадно стакло у бетону као још један приступ у коме се отпадно стакло користи, али са вероватноћом алкално-силицијумске реакције (АСР) јер се стакло састоји од реактивног силицијум диоксида са високим садржајем ($\geq 70\%$) [31]. Појава рециклаже неискоришћеног стакла указује да се оно може користити као цементни материјал или као агрегат у бетону.

1.2. Употреба стакла

У грађевинској индустрији стакло је веома прилагодљиво и широко се користи у домовима, радним просторима и модерним архитектонским дизајнима. Цењен је због своје енергетске ефикасности, безбедности, стила и естетске привлачности и нуди иновативне примене као што су производња енергије и комуникација [32]. Кључне употребе стакла у грађевинарству укључују:

- ✓ Топлотна изолација: Превлаке од изолованог стакла помажу у задржавању топлоте у згради рефлектујући топлоту назад у затворен простор, смањујући губитак топлоте и стварајући угодније окружење за становнике.
- ✓ Заштита од сунца: Стакло може регулисати количину сунчеве светлости која улази у зграду, омогућавајући природном светлу да прође кроз њега док рефлектује вишак сунчеве топлоте, што помаже у одржавању удобне климе у затвореном простору.
- ✓ Здравље и безбедност: Специјализовано стакло повећава безбедност тако што штити од несрећа, спречава провалу и смањује спољашњу буку за миран унутрашњи простор. Антибактеријско стакло такође помаже да се обезбеди хигијена тако што елиминише до 99% микроба на својој површини.
- ✓ Естетика: Прозирно или затамњено стакло може отворити просторе, док обојено стакло може дати различите нијансе по питању боје. Декоративно и рефлектујуће стакло може обликовати и побољшати светлосне ефекте, проширујући простор и додајући визуелни интерес. За додатну сигурност, слојевито и каљено стакло

интегрише стил са снагом, док електролуминисцентно стакло уграђено у ЛЕД може да пружи јединствене светлосне ефекте.

- ✓ Производња енергије: Интегрисано фотонапонско стакло (ИФС) у згради служи као део спољашње структуре зграде док генерише соларну енергију, доприносећи енергетској ефикасности зграде.
- ✓ Комуникација и инфотаинмент: Ламинирано стакло са уграђеним ЛЕД диодама (и без видљивог ожичења) може трансформисати фасаду зграде у живописан екран или велики екран ноћу, приказујући визуелне елементе или информације.

Свестраност стакла чини га неопходним у модерној конструкцији, омогућавајући и функционална и естетска побољшања.

Производња стакла се ослања на велике количине сировина. Иако се стакло може рециклирати, постоје изазови повезани са његовом употребом: склоно је ломљењу, рециклирање је скупо, а његова тежина чини транспорт скупим [33].

Током процеса производње, потрошња фосилних горива и исцрпљивање сировина доприносе емисији CO_2 . Угљен диоксид је примарни гас стаклене баште који се ослобађа у производњи стакла, док оксиди азота (NO_x) такође доприносе закисељавању ваздуха и озбиљном загађењу ваздуха, опште познатом као смог. Ово загађење је резултат високих температура потребних у производњи и разградњи азотних једињења у сировинама.

Емисије сумпор диоксида (SO_2) из сагоревања горива и разлагање сулфата у сировинама доприносе закисељавању у процесу производње стакла. Поред тога, топљење стакла у комбинацији са другим природним сировинама може ослободити честице у атмосферу. Други проблеми животне средине укључују контаминацију водених тела, исцрпљивање необновљивих природних ресурса попут песка и минерала, стварање чврстог отпада и ослобађање испарљивих органских једињења (ИОЈ) које се користе у производњи огледала и премаза.

Иако је последњих година постигнуто значајно смањење емисија CO_2 , честица прашине, NO_x и CO_2 , даља смањења остају суштински еколошки циљеви за произвођаче стакла. Управљање и смањење ових емисија је сложено и захтева велике напоре. Индустрија активно развија зеленије технологије за промовисање одрживости у производњи стакла. Упркос неким еколошким недостацима повезаним са стаклом, оно поседује јединствена својства која га чине незаменљивим у применама где други материјали не могу [34].

1.2.1. Употреба отпадног стакла

Рециклирано отпадно стакло се често користи на различите начине у грађевинској индустрији као делимична замена за једну или више компоненти бетона. Истраживачи су истраживали различите примене, укључујући коришћење отпадног стакла да се делимично замене фини или крупни агрегати. Поред тога, неке студије су испитивале употребу стакленог праха као делимичне замене за цемент.

Прегледи употребе стакленог отпада у грађевинарству су показали да уградња рециклираног отпадног стакла у бетон, било у облику праха или као дробљеног агрегата, повећава његову механичку чврстоћу [35]. Врста и боја стакленог праха значајно утичу на чврстоћу на притисак; на пример, зелено стакло, када је делимично заменило до 15% цемента, резултирало је нижим вредностима чврстоће. Када се одржава стабилна стопа замене од 15%, разлике у чврстоћи на притисак између браон и неонских стаклених прахова биле су минималне. Међутим, повећање чврстоће од 13% примећено је код стакла неонске боје, што се приписује његовом високом садржају калцијум карбоната (CaCO_3), који позитивно утиче на чврстоћу бетона на притисак [36].

У случајевима када није укључен стаклени прах, бетон направљен од природних агрегата показује знатно већу затезну чврстоћу, чврстоћу на притисак и цепање у поређењу са бетоном модификованим агрегатима од дробљеног стакла [37]. Ипак, неколико студија је показало да укључивање 10% до 30% отпадног стакла као финих агрегата или везива не утиче негативно на затезну и притисну чврстоћу на цепање [38].

Што се тиче отпорности на улазак воде и хлорида, бетон који садржи велику количину стакленог праха (са максималном експерименталном заменом од 60%) показује побољшана својства због карактеристика везе и величине пора [39]. Отпадно стакло које је богато калцијумом и силицијумом је обично аморфно, што доводи до његове класификације као цементно [10].

Малтери од рециклираног отпадног стакла, са мешавином од 15% рециклираног стакла, показују стандардне карактеристике малтера [40]. Укључивање 10% стакленог праха као замене порцулана побољшало је чврстоћу малтера на притисак за приближно 9% [41]. Још значајније, коришћење 15% стакленог праха као везивног средства повећало је чврстоћу цемента на притисак у просеку за 16,0%, постижући боље резултате у поређењу са стандардним цементом [42].

Истражена је изводљивост употребе рециклираног тешког отпадног стакла као финог агрегата, са налазима који указују да његова замена повећава флуидност у

јединичној запремини [39,43]. Међутим, чврстоћа на притисак и савијање рециклираног стакленог малтера има тенденцију да се постепено смањује како се повећава удео тешког рециклираног отпадног стакла [39].

2. Уклањање арсена из воде

Арсен је присутан у бројним минералима и рудама, преко 210 минерала који га садрже. Због високе стопе адсорпције и растварања, арсен се лако раствара у подземним водама, где одржава релативно ниску концентрацију у чврстом облику. Арсен у подземним водама може настати и из природних геолошких формација и из људских активности [44]. Примарни извори арсена су класификовани као природни (геогени), вештачки (антропогени) и биогени. Претежно, арсен се налази у сулфидним минералима као што су пирит и арсенопирит, при чему се овај други обично јавља у различитим облицима, посебно у анаеробним условима. Концентрације арсена у слојевима седимента могу варирати са дубином.

Вулканске ерупције, формирање стена и стварање тла су главни природни доприноси загађењу подземних вода арсеном, док људске активности – као што су интензивна пољопривреда, употреба инсектицида и ђубрива, индустријски процеси, рударство и експлоатација одређених минерала – представљају други највећи извор. Кроз процесе као што су адсорпција и растварање, арсен из руда и минерала може да мигрира у подземне воде. Употреба фосилних горива, конзерванса за дрво, пољопривредних хемикалија и дезинфекционих средстава додатно повећава нивое арсена у подземним водама. Као последица сагоревања фосилних горива може да се формира As_2O_3 , који се кондензује и доспе у воде, уколико је геолошког порекла у саставу горива, као арсен у траговима. Арсен се појављује у подземним водама првенствено као два јонска облика, арсен (III) и арсен (V), који су оксиањони са рН опсегом између 6,5 и 9,5. Од ова два, арсен (III) је токсичнији и тежи за елиминацију. Индустријско топлеење метала и други процеси који укључују материјале који садрже арсен такође могу унети арсен у животну средину [45].

Истраживања показују да је главни механизам ослобађања арсена често редуктивно растварање услед разградње органског материјала, на шта могу утицати микробна активност или геохемијски фактори. Високи нивои арсена су често повезани са повишеним концентрацијама гвожђа (Fe) и других јона, изазваних временским утицајем минерала, интеракцијама подземних вода, разменом јона и људским

активностима. Једном када арсен контаминира земљиште или седimente, може се транспортовати, што може довести до даљег загађења арсеном [46]. Слика 1 илуструје ове различите изворе контаминације арсеном.



Слика 1. Извора арсена [47]

Испитивани су здравствени проблеми узроковани конзумирањем подземне воде која је контаминирана арсеном [48]. Симптоми се често манифестују видљиви на кожи и другим деловима тела, као и у унутрашњим органима. Уобичајени ефекти укључују губитак апетита, смањен осећај мириса, брзу слабост, дијареју, повраћање, мучнину и друге симптоме [49]. Код неких оболелих особа примећена је и врста гангрене, позната као болест црног стопала [50].

Продужена изложеност подземној води контаминираној арсеном може повећати ризик од карцинома, кардиолошких обољења и других метаболичких поремећаја [51]. Изложеност арсену снижава циркулацију крви и може довести до респираторних проблема. За децу и одојчад изложену водама контаминираним арсеном, ризици укључују кашњење у развоју, смањене когнитивне перформансе и озбиљна неуролошка оштећења [52].

2.1. Начини уклањања арсена

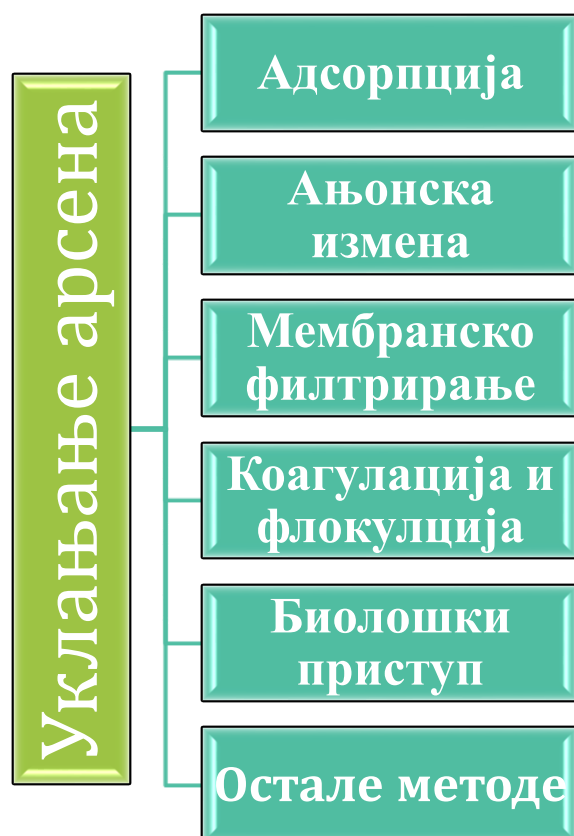
Контаминација воде арсеном, посебно подземних вода, последњих година се појавила као значајан глобални проблем. Строжи стандарди квалитета воде за пиће сада захтевају да нивои арсена буду ограничени на само неколико делова на милијарду [53]. Предложени су и спроведени бројни планови за решавање проблема загађења воде изазваног контаминацијом арсеном. Ова решења се могу категорисати у два главна приступа:

- Уклањање арсена из воде да би се обезбедило снабдевање са минималним садржајем арсена или без њега.
- Обезбеђивање приступа алтернативним изворима воде који су и одрживи и лако доступни [54].

Први приступ укључује уклањање арсена из подземних вода кроз различите доступне и предложене технике које имају за циљ смањење или елиминисање токсичног садржаја. Кључне технике деконтаминације укључују оксидацију, коагулацију-флокулацију, адсорпцију, јонску размену и мембранску филтрацију и биолошку деконтаминацију.

На избор одговарајућег третмана арсена утичу и ограничења специфична за технологије третмана воде, локални и национални регулаторни захтеви, максимално генерисане концентрације арсена на постројењима за прераду вода и у водама. Слика 2 приказује различите методе третмана за уклањање арсена.

На уклањање јона арсена, утиче: концентрација арсена, рН воденог раствора, оксидационо стање As, редокс потенцијал. Кључни фактори при избору адсорбената укључују специфичну површину, структуру пора, површинске функционалне групе. Адсорбенти ће се циљано модификовати да би се побољшала њихова селективност и капацитет за уклањање As(V) јона.



Слика 2. Различите методе за уклањање арсена.

2.1.1. Адсорпција

Адсорпција се сматра једном од најефикаснијих и најприступачнијих метода за уклањање арсена због ниске цене, високе ефикасности и једноставност примене [55].

За адсорпцију арсена Songa и сардници [56] су користили халоизит- CeO_x ($x = 1,5-2,0$), постигавши ефикасност од 91,4% након три циклуса регенерације. Zheng и сардници су истраживали комбиноване ефекте Fe - Mn оксида на адсорпцију арсена [57]. Поред тога, наночестице CuO са површином од 85 m²/g коришћене су за адсорбовање As(III) и As(V) на pH између 6 и 10 [58].

Различити материјали на бази гвожђа, укључујући наночестице гвожђа, гвожђе са нултим валентним стањем (ЗВИ), слојевити двоструки хидроксиди на бази гвожђа (LDH), полимере са гвожђем, активни угаљ допиран гвожђем, метални оксиди који садрже гвожђе и неоргански допирани гвожђем минерали, такође су се показали ефикасним за уклањање арсена [59,60]. Табела 1 даје преглед техника адсорпције и сродних адсорбената који се користе за уклањање As(V) из воде.

Табела 1. Предности и недостаци различитих метода адсорпције и одговарајућих адсорбената [61]

Технологија адсорпције	Предности	Ограничења	Адсорбенти
Активни угаљ	Висок капацитет адсорпције због порозне структуре и велике специфичне површине.	Скуп производни процес. Ограничен за специфичне загађиваче.	Кокосова љуска, угаљ, лигнин, пиљевина, пиринчана љуска итд.
Минерали	Добра способност адсорпције и карактеристике јонске размене. Велика доступност.	Различити капацитети адсорпције зависе од врсте минерала. Могуће сметње од конкурентских јона.	Глина (каолинит, монтморилонит, илит), руде гвожђа (гетит, хематит), руде мангана (натријум манган, манган калијум) итд.
Материјали на бази метала	Висок капацитет адсорпције. Широки спектар доступних материјала.	Скуп и може захтевати додатне процесе третмана за регенерацију. Ограничена селективност за специфичне загађиваче.	Глиница, гвожђе са нултом валентношћу, оксиди гвожђа, метални хидроксиди, композитни гвожђе алуминијум хидроксид, манган оксид, оксид ретких земаља, цирконијум оксид, титанијум оксид, калај оксид итд.
Индустријски и пољопривредни отпад	Користи отпадне материјале, обезбеђујући исплативо решење. Еколошка корист од поновне употребе отпадних материјала.	Капацитет адсорпције може да варира у зависности од извора и карактеристика отпадног материјала. Могуће присуство нечистоћа или загађивача у отпадном материјалу.	Летећи пепео, црвени муљ, лигноцелулозни материјал (пиринчана љуска) итд.
Јоноизмењивачке смоле	Висока селективност за специфичне јоне и загађиваче. Употреба више пута.	Ограничени капацитет адсорпције у поређењу са другим адсорбентима. Захтева правилно одлагање или третман истрошених смола.	Катјонска измењивачка смола, адсорбент целулозе за измену лиганда итд.
Наноматеријали	Висок капацитет адсорпције због мање величине честица и веће специфичне површине. Повећана ефикасност адсорпције и потенцијал за функционализацију.	Скупи процеси производње и синтезе. Потенцијално ослобађање наночестица у животну средину и повезани ризици по здравље и животну средину.	Нано-Cu(II), гвожђе са нултом валентношћу, кристал TiO_2 , рануларни ZrO_2 , итд.
Мезопорозни материјали	Велика специфична површина и високо уређена структура пора. Висок капацитет адсорпције и могућност прилагођавања.	Сложени процеси синтезе. Ограничена доступност и већа цена у поређењу са другим адсорбентима.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уграђен бакар оксид мезопорозна Al_2O_3 итд.
Биолошка адсорпција	Природан и одржив приступ. Потенцијал за биоразградњу или трансформацију загађивача.	Мањи капацитет адсорпције у поређењу са другим адсорбентима. Спорија кинетика адсорпције и потенцијал за раст микроба.	Алге, микроорганизми (<i>Aspergillus</i> , <i>Trichoderma</i> , итд.), Биоматеријали (хитозан, памучна целулоза) итд.

Адсорпција, на различитим адсорбенсима, задржава јоне арсена на својим површинама. Кључни фактори при избору адсорбената укључују специфичну површину, структуру пора, површинске функционалне групе. Адсорбенти се такође могу модификовати да би се побољшала њихова селективност и капацитет за уклањање As(V).

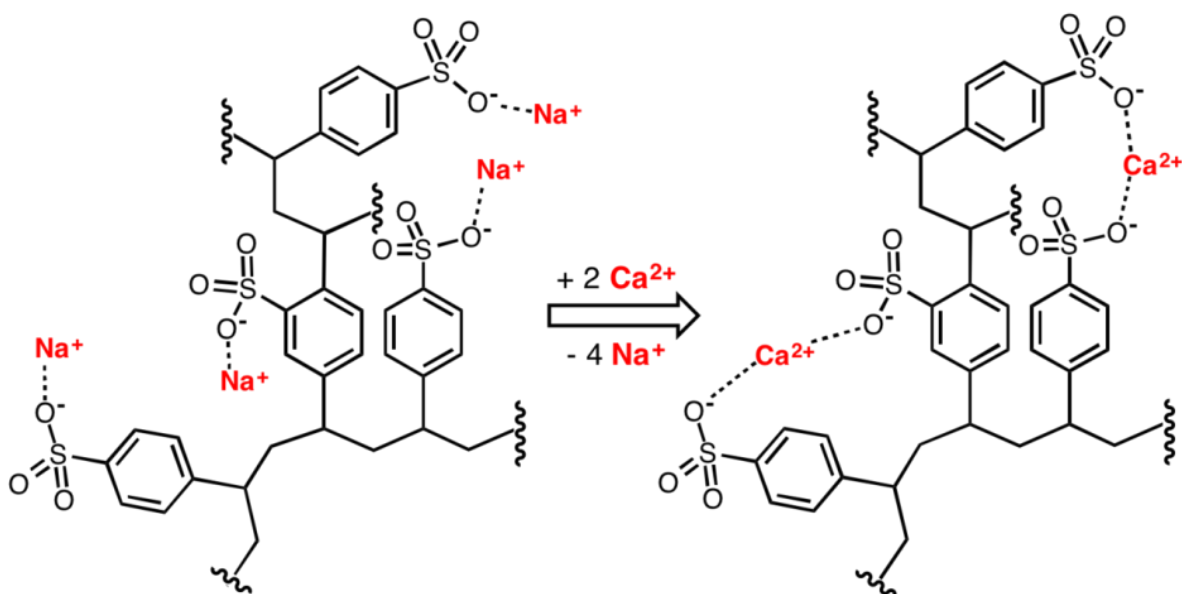
Коагулација и флокулација представљају процесе за уклањање арсена из воде. Ове методе укључују додавање коагуланса, који иницирају формирање флокула — већих честица које је лакше филтрирати или које се ефикасније таложе гравитационо.

2.2.2. Јонска измена

Јонска измена представља физичко-хемијски процес код кога се јони у чврстом материјалу замењују јонима у раствору, првенствено да би се смањила тврдоћа воде и уклонили загађивачи као што су арсенат, селенит, нитрат и хромат из загађене воде. У ту сврху се користе и природне и синтетичке смоле, Слика 3. Ове смоле имају флексибилну, тродимензионалну мрежу угљоводоника са јонизујућим групама које су везане. Ове групе размењују јоне са истим набојем у раствору, фаворизујући јоне са јачом привлачности за смолу (тј. већом селективношћу), Слика 4.



Слика 3. Јонска смола [62]



Слика 4. Механизам јонске измене, при коме се јон Na^+ замењује јоном Ca^{2+} [63]

За уклањање арсена, обично се користе ањонске измењивачке смоле јаке базе, посебно зато што делују ефикасно у широком рН опсегу, за разлику од смола са слабом базом. Ове смоле су идеалне за циљање окси-ањонских врста As(V) (као што су H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} и AsO_4^{3-}), које се везују за наелектрисане функционалне групе смоле, производећи третирану воду са ниским концентрацијама As(V) . Међутим, смоле са високим садржајем арсена захтевају даљи третман ради безбедног одлагања или поновне употребе.

Прегледом литературе нађено је да су развили нови материјали за јонску измену. На пример, акрилна влакна допирана амином коришћена су за уклањање As(V) из воде [64]. Смоле које су функционализоване N-метил-D-глукамином за примену у хибридном процесу филтрације адсорпционе мембране слижиле су за уклањање бора и арсена из слане геотермалне воде [65]. Иако ефикасна за As(V) , јонска измена је неефикасна за неутралне As(III) врсте и захтева да арсен буде у свом As(V) облику. Поред тога, развој специјализованих смола и високотехнолошких система за пречишћавање може бити скуп, а конкуренција других јона може ограничити капацитет адсорпције арсена. Регенерација коришћених смола такође ствара изазове, често стварајући муљ који захтева правилно одлагање.

2.2.3. Мембранско филтрирање

Мембране су вештачки материјали са микроскопским порама које селективно дозвољавају одређеним супстанцама да пролазе док друге блокирају. Кретање молекула кроз мембрану омогућава разлика у притиску или друга спољна сила. Ова технологија је ефикасна у смањењу концентрације арсена на испод 50 µg/L, а у неким случајевима и на мање од 10 µg/L. Међутим, главни недостатак ове методе је што мембрански процеси често производе велике количине заосталог отпада и обично су скупљи од других метода третмана арсена. Различити типови мембрана под притиском, као што су микрофилтрација, ултрафилтрација, нанофилтрација и реверзна осмоза, проучавани су за уклањање арсена из контаминиране подземне воде. Последњих година, нанофилтрација и реверзна осмоза су стекле популарност због високе ефикасности уклањања, лакоће рада и минималне производње токсичног муља [66].

Истраживања су показала да може да се комбинује реверзна осмоза са пре-оксидацијом да би побољшали ефикасност уклањања арсена [66]. Поред тога, Chen и сарадници су користили ањонску смолу јаке базе да истовремено уклоне загађиваче као што су арсен, нитрат, антимон, уранијум и ванадијум, постижући стопу одбацивања од преко 99% [67]. Упркос овим предностима, мембрански процеси долазе са одређеним ограничењима: често захтевају значајна почетна улагања и оперативне трошкове, заједно са високим притиском да се контаминирана вода провуче кроз мембрану. Изазови укључују одлагање слане воде, запрљавање мембране и постепено смањење протока воде. Електродијализа је још једна опција за уклањање арсена, али може довести до таложења нерастворљивих коагуланата на катоди.

2.2.4. Коагулација и флокулација

Коагулација и флокулација представљају процесе за уклањање арсена из вода. Ове методе укључују додавање коагулата, флокуланата. Коагуланти делују тако што мењају површинско наелектрисање суспендованих честица, подстичући их да се агрегирају у флокуле. Овај процес, познат као коагулација, дестабилизује колоидне честице, смањујући одбојне силе међу њима. Позитивно наелектрисани катјонски коагуланти неутралишу негативно наелектрисање колоида. У овом процесу, хемикалије које се најчешће користе су соли као што је алуминијум сулфат $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ и соли

гвожђа односно гвожђе хлорид $[\text{FeCl}_3]$ или гвожђе сулфат $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ због њихове ниске цене и лаког руковања [68].

Док је коагулација заправо заснована на дестабилизацији суспендованих и колоидних честица у води неутралисањем (негативног) наелектрисања честица Al^{3+} или Fe^{3+} јонима из Al –сулфата, Fe –сулфата или Fe –хлорида или уградњом у хидроксиде као што је $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Флокулација – је процес при ком велике флокуле се формирају од коагулисаних дестабилизованих честица или колоида груписањем, уз додатак анјонског полиелектролита-полиакриламида, при чему честице отежавају. На овај начин почиње њихова седиментација, таложење са одмуљивањем (отклањањем муља). Флокулација се одвија у присуству полимерних молекула полиалуминијум хидроксид хлорида $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$.

2.2.5. Биолошки приступ

Методe биолошког третмана користе природне биолошке процесе који укључују биљке и микроорганизме за уклањање метала из контаминираног земљишта и подземних вода. Подземне воде загађене арсеном често садрже гвожђе и манган, због чега је оксидација $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{As}(\text{III})$ неопходна за ефикасан третман. На пример, Ito и сарадници су изоловали бактерије које оксидирају арсен из активног муља и постигли су 92% ефикасности оксидације $\text{As}(\text{III})$ при почетној концентрацији од 1 mg/dm^3 током 1 сата [69].

Поред тога, Јана и сардници су истраживали оксидацију арсена $\text{As}(\text{III})$ користећи плаво-зелене алге *Anabaena* [70]. Њихова студија је показала скоро потпуну конверзију ($\sim 100\%$) $\text{As}(\text{III})$ у $\text{As}(\text{V})$ при почетној концентрацији од $2,5\text{--}7,5 \text{ mg/dm}^3$ након 72 сата на 30°C , користећи дозу алги од 3 g/dm^3 . Ови резултати указују на потенцијал биолошких метода, посебно користећи микроорганизме, алге, за ефикасно уклањање арсена у контаминираној води.

3. Фунгициди (ипродион и азоксистробин)

Фунгициди су хемикалије које имају улогу да елиминишу или сузбију раст гљивица и сродних болести у усевима. Током последњих деценија јавља се све већа употреба фунгицида јер се користе за одржавање квалитета усева и приноса у

пољопривреди [71,72]. У неким земљама у развоју стопа примене фунгицида може достићи и до 8 kg по хектару годишње [73]. Један од фунгицида који се користи у интензивној пољопривреди за контролу болести усева је ипродион, али његови остаци су откривени у води [74] и земљишту [75].

Иако су фунгициди намењени да сузбију гљивичне патогене, када се унесу у пољопривредно земљиште, фунгициди и производи њихове деградације могу негативно да утичу на бактерије у земљишту а тиме утичу и на укупан екосистем земљишта, па и усева. Од фунгицида у пољопривреди најчешће се користи ипродион [76]. Као и многи други фунгициди, ипродион је веома стабилан и хемијски, фотохемијски и биохемијски, што доводи до дугорочних ризика по животну средину и здравље људи [77], до 2 године може бити у окружењу.

Ипродион је забрањен у Европској унији због његове класификације као хемикалије која омета ендокрини систем, зато што је канцероген, класа II, може изазвати мишићни дисбаланс, аритмије-брадикардије. Истраживања су показала да остаци ипродиона имају релативно дуг полу-живот у поређењу са другим фунгицидима у различитим културама, укључујући главице и листове купуса, парадајз, јагоде, грожђе, листове зеленог дувана, махунарке и паприке. Штавише, остаци ипродиона су откривени у узорцима белог лука, као и у другим културама као што су лиснато поврће и грожђе, где његова употреба није регистрована. Ово наглашава хитну потребу за праћењем остатака ипродиона како би се осигурала безбедност хране [78].

Ипродион је пестицид који се обично користи за сузбијање плесни, трулежи и плесни узрокованих гљивичним инфекцијама на воћу, поврћу и украсним биљкама. Може се применити и у фази пре и после жетве за потрошне производе, иако се снажно препоручује за примену на отвореном како би се обезбедила безбедност људи [79]. Dogan и сардници су ипродион подвргнули фотохемијском третману коришћењем UV-C-активираниог пероксида сулфата (ПС) у градској отпадној води [80].

Фунгициди су пестициди који се широко користе у пољопривреди ради сузбијања патогених гљива и спречавања губитака приноса. Међутим, њихова широка биолошка активност често доводи до нежељених ефеката на нециљне организме, нарочито у воденим екосистемима [81]. Они могу негативно утицати не само на гљиве, већ и на друге организме као што су дијатомеје, зоопланктон и рибе, угрожавајући њихове нервне, респираторне или репродуктивне функције [82].

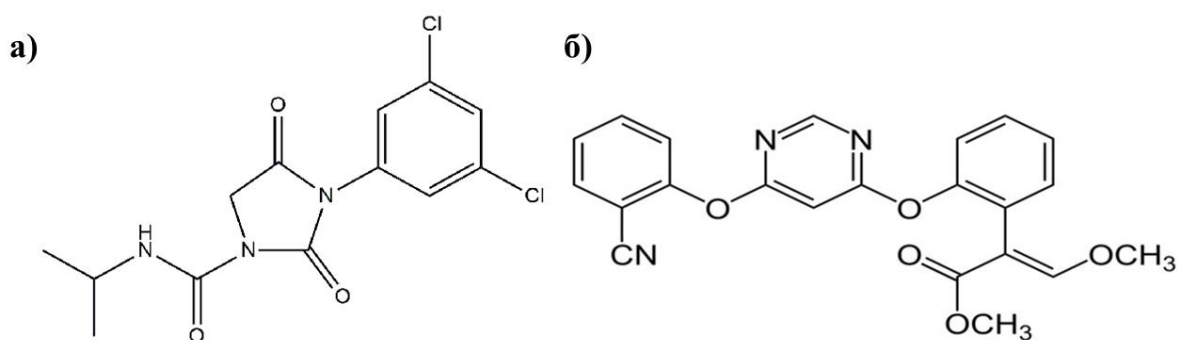
Један од најчешће коришћених фунгицида је азоксистробин, системични фунгицид из класе стробилурина [83]. Делује тако што инхибира респираторни ланац у

митохондријама гљивичних ћелија, тачније блокира транспорт електрона у комплексу III, што доводи до прекида синтезе АТП-а и нарушавања основних метаболичких процеса. Осим што спречава клијање спора и раст мицелија код гљива, азоксистробин може утицати и на метаболичку активност нециљних организама, што се често процењује мерењем активности система транспорта електрона (ETS) као биоиндикатора изложености стресу [81].

Истраживања су показала да азоксистробин може имати изражену токсичност на водене организме већ при концентрацијама од 10 µg/L, посебно код осетљивих врста. У отпадним водама пречистача у Швајцарској измерене су концентрације до 0.115 µg/L, док су у малим воденим телима у Немачкој уочене вредности и веће од 1 µg/L, што је изнад прага заштите квалитета воде који износи 0.55 µg/L. На 8% испитиваних локација у Немачкој тај праг је премашен. Осим тога, у условима повишеног отицања после падавина, концентрације азоксистробина у водотоцима могу краткотрајно достићи 30 µg/L или чак преко 70 µg/L, као што је забележено у пољима пиринча у Малајзији [81].

Ови подаци указују на то да, упркос ефикасности у контроли фитопатогена, азоксистробин представља значајан еколошки ризик уколико доспе у животну средину, посебно у водене системе. Стога је неопходна контрола употребе овог фунгицида, као и развој стратегија за његово уклањање из отпадних вода и заштиту осетљивих екосистема [81].

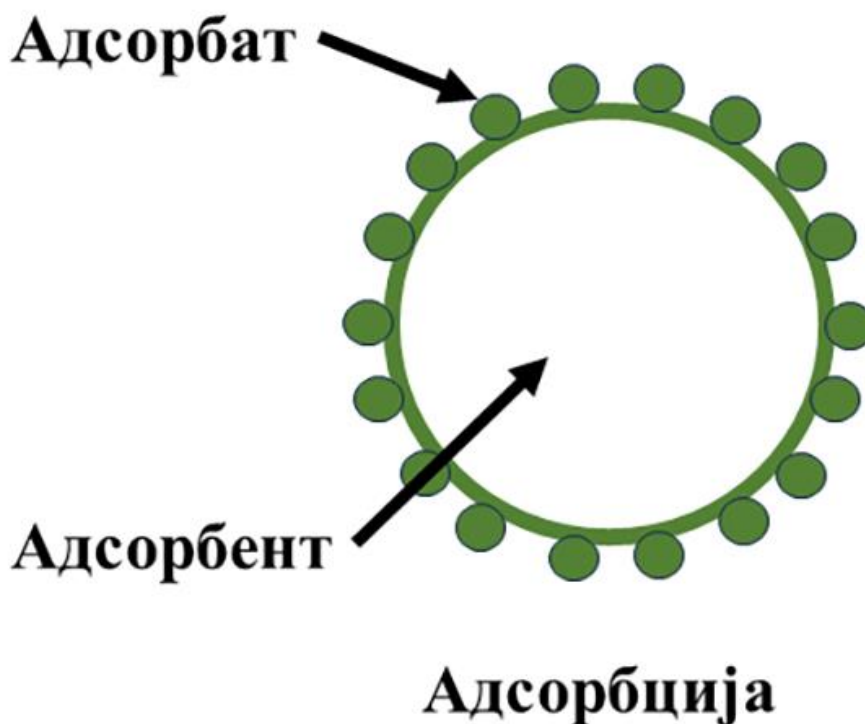
Хемијске структуре ипродиона и азоксистробина приказане су на Слици 4.



Слика 5. Хемијска структуре а) ипродиона и б) азоксистробина

4. Адсорпција

Адсорпција представља способност неког чврстог тела да веже гас, течност или пару за своју површину. Супстанца на чијој се површини дешава адсорпција назива се адсорбент, док се супстанца која се адсорбује назива адсорбат (Слика 6).



Слика 6. Адсорпција

На чврстом адсорбенту, током процеса адсорпције, постоје две границе фаза а то су чврсто/гасовито и чврсто/течно. Адсорпција може да се изрази као маса адсорбата по јединице масе адсорбента (mmol/g или mg/g) [84].

4.1. Механизам адсорпције

Постоје два типа адсорпције, а то су:

- Физичка адсорпција или физисорпција
- Хемијска адсорпција или хемисорпција

Код физичке адсорпције граде се везе између адсорбента и адсорбата. Те везе могу бити неспецифичне електростатичке интеракције тј. Колумбове електростатичке

привлачне силе између супротно наелектрисаних честица. На површини чврстог адсорбента може доћи и до стварања јонских парова и површинских комплекса. На физичку адсорпцију значајно утичу и van der Waals-ове силе, као и водоничне везе које се формирају услед електростатичке интеракције између супротно наелектрисаних полова поларних молекула. У оквиру поларног молекула, атом водоника представља позитивно наелектрисани пол који се везује ковалентном везом са атомом елемента који има велику електронегативост. За разлику од физичке адсорпције која може представљати повратни процес код кога долази до ослобађања адсорбента и његове десорпције са површине адсорбента, код хемијске адсорпције долази до стварања хемијских веза између адсорбата и адсорбента и није могућа десорпција. Друга разлика између физичке и хемијске адсорпције је та да се код физичке адсорпције, на површини адсорбента, може формирати више слојева док се хемисорпција одвија само до стварања монослоја адсорбата.

4.2. Фактори који утичу на процес адсорпције

Адсорпција из раствора на чврстом адсорбенту зависи од неколико фактора:

- Карактеристике адсорбента,
- Карактеристике адсорбата,
- Особине раствора,
- рН раствора и
- Температуре

На процес адсорпције утичу следеће карактеристике адсорбента:

- а) Физичке особине: облик, величина, порозност и густина честица;
- б) Хемијске особине: поларност и енергетски потенцијал;
- в) Садржај растворљивих примеса и
- г) Способност регенерације

Да би неки адсорбент био ефикасан, он треба да има велику специфичну површину. Специфична површина је већа код честица мањих димензија које имају велику порозност а такође је битна и расподела величине пора [85]. Ако адсорбент има велику специфичну површину то не значи да има и велики адсорпциони капацитет јер

молекули могу да буду већих димензија од димензија пора и на тај начин не могу да уђу у саме поре. На капацитет и брзину адсорпције утичу и особине адсорбата као што су његова структура, облик, величина, поларност и дислокација молекула. Према врсти адсорбата, адсорпција из раствора се може поделити на адсорпцију неутралних молекула (неелектролита) и адсорпцију јона (електролита) [86].

Код адсорпције из раствора неелектролита могу да се адсорбују и растворена супстанца и растварач. Са повећањем молекулске масе растворне супстанце повећава се и њена количина али у случају када је адсорбент високо диспергован и порозан долази до смањења њене количине због стерних ефеката. У случају адсорпције електролита, једна јонска врста се боље везује за површину адсорбента од других врста и тиме долази до селективне јонске адсорпције. Јони који су поливалентни се боље адсорбују у односу на моновалентне, а у случају да су јони истог наелектрисања онда се боље адсорбују јони са већим радијусом због слабије солватације. Солватација, код раствора, утиче на слабљење електростатичких привлачних сила. Код адсорпције јона, адсорпција ће бити боља ако површина адсорбента има супротна наелектрисања или ако јони граде тешко растворна једињења на површини адсорбента [86].

4.3. Кинетика адсорпције

Кинетички модели адсорпције су од суштинског значаја за разумевање како се честице адсорбата везују за површину адсорбента током времена. Време потребно да се постигне равнотежа између адсорбента и раствора адсорбата зависи од брзине адсорпције и максималног капацитета адсорбента.

Брзином адсорпције управљају три фазе: (1) дифузија адсорбата из раствора на површину адсорбента, (2) дифузија кроз гранични слој који се налази уз површину адсорбента и (3) интеракција са активним местима на површини адсорбента, било путем хемисорпције или физиорпције.

Уколико је адсорбент порозан, адсорбат може да дифундује кроз поре, што значи да морфологија адсорбента и његова величина утиче на брзину адсорпције. Експериментално добијени подаци о капацитету адсорпције у различитим временима контакта између адсорбата и адсорбента могу се користити за одређивање параметара различитих кинетичких модела и идентификацију модела који најбоље описује кинетику адсорпције. Приказаће се неки од кинетичких модела који су коришћени у овом раду.

Модел псеудо првог реда може се приказати једначином (1) [87].

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Параметри једначине су: k_1 (min^{-1}) – константа брзине псеудо првог реда, q_e (mg/g) – адсорпциони капацитет у стању равнотеже, t (min) – време, q_t (mg/g) – капацитет адсорпције у одређено време.

Када се процеси адсорпције одвијају кроз механизме који су сложенији од механизма предвиђених кинетиком првог реда, користе се други модели као што су кинетички модел псеудо-другог реда, кинетички модел Elovich и модел дифузије унутар честица. Кинетички модел псеудо другог реда може се приказати једначином (2) [88].

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

при чему је k_2 (g/mg/min) константа брзине псеудо другог реда.

Weber-Morris (W–M), тј. унутарчестични модел је приказан једначином (3) [89].

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (3)$$

Где су: K_{id} ($\text{mg}/(\text{min}^{1/2}\text{g})$) – унутар честични параметар дифузије, C (mg/g) – одсечак.

Elovich-ев кинетички модел је представљен једначином (4) [90].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

У једначини 4, q_t (mg/g) – количина адсорбата која је адсорбована у времену t , α (mg/g min) – константа почетне брзине адсорпције, β (g/mg) – константа која се односи на степен покривености површине адсорбента и енергију активације.

4.4. Адсорпционе изотерме

Адсорпциона изотерма представља зависност количине супстанце која је адсорбована на адсорбену (q_e) и њене равнотежне концентрације у раствору (c_e). Њена зависност се може приказати изразом (5).

$$q_e = f(c_e) \quad (5)$$

Постоје два модела којима се описују адсорпциони процеси а то су Langmuir-ов модел и Freundlich-ов модел. Ова два модела ће бити приказана у овом раду за адсорпцију арсена и ипродиона.

Langmuir-ов модел адсорпционе изотерме описује адсорпцију гасова на чврстим површинама, при чему молекули гаса не ступају у међусобну интеракцију и адсорбују се на униформин местима на чврстим површинама адсорбената. Постоји и модификовани Langmuir-ов модел, код кога се претпоставља да адсорбент има ограничен број активних места, енергетски једнаких, на којима може да се веже по једна честица адсорбата. На основу Langmuir-овог модела израчунавају се интеракције између адсорбента и адсорбата док се занемарују интеракције између честица адсорбата и формирање монослоја адсорбата што представља крај процеса адсорпције.

Једначином (6) описан је модификовани Langmuir-ов модел [91].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Параметри из једначине 6, су: q_e (mg/g) - капацитет адсорпције у стању равнотеже, q_m (mg/g) – максимални капацитет адсорпције, K_L (dm³/mg) је Langmuir-ова константа и C_e (mg/dm³) представља равнотежну концентрацију адсорбата у раствору. Може се изразити у линеарном облику као што је приказано у једначини (7):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L C_e} \quad (7)$$

Суштинска карактеристика Langmuir-ове изотерме може се изразити помоћу R_L [92], бездимензионалне константе која се назива фактор раздвајања или параметар равнотеже за предвиђање да ли је систем адсорпције повољан или неповољан. R_L се израчунава коришћењем следеће једначине (8):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (8)$$

где је C_i почетна концентрација загађивача (mg L⁻¹). Параметар R_L указује на облик изотерме и природу процеса адсорпције.

Код Freundlich-овог модела адсорпције пошло се од претпоставке да је површина адсорбента хетерогена и он је настао емирисјки. Код овог модела адсорпциона места нису хомогено распоређена на површини и немају ни исте афинитете према адсорбату, што онда представља могућност вишеслојне адсорпције. Freundlich-ов модел је представљен једначином (9) [93].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

У једначини 9, $K_f (\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$ – представља Freundlich-ову константу, а $1/n$ је фатор хетерогеничности.

Још један од коришћених модела адсорпционих изотерми у нелинеарном облику је Temkin-ов модел. Код овог модела се укључује ефекат интеракције између адсорбата што доводи до смањења енталпије адсорпције и долази се до претпоставке да постоји униформна расподела адсорпционих места на површини адсорбента. Представљен је једначином (10) [94].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (10)$$

$$B = \frac{RT}{b}$$

У једначини (10), b (J/mol) је Temkin-ова константа, $K_T (\text{dm}^3/\text{mg})$ - константа Temkin-ове изотерме, а B (/): константа која указује на адсорпциону топлоту.

4.5. Термодинамика процеса адсорпције

Адсорпција је инхерентно праћена термодинамичким променама, а када се постигне равнотежа, могу се одредити фундаментални термодинамички параметри. Спонтаност адсорпције је квантификована Гибсовом променом слободне енергије ($\Delta G^\ominus$), док промене енталпије ($\Delta H^\ominus$) одражавају формирање или раскидање хемијских веза, а промене ентропије ($\Delta S^\ominus$) указују на промене у поремећају система. Ови параметри се могу израчунати коришћењем Вант Хофових једначина, које укључују константу равнотеже која се не може директно аналитички одредити. Уместо тога, користе се параметри који апроксимирају константу равнотеже, попут бездимензионалне Langmuir-ове константе или коефицијента расподеле. Вредности Гибове слободне енергије ($\Delta G^\ominus$) за адсорпцију на EGC@APTES-GT материјалу на различитим температурама (298, 308 и 318 K) одређене су коришћењем следеће једначине (11):

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln(K_L^*) \quad (11)$$

Где је $\Delta G^\ominus$ - Гибсова слободна промена енергије, R је универзална гасна константа и T је апсолутна температура (K), а K_L је Langmuir-ова константа [95]. Стандардна промена слободне енергије је такође повезана са стандардном променом енталпије ($\Delta H^\ominus$) и стандардном променом ентропије ($\Delta S^\ominus$) помоћу једначине (12):

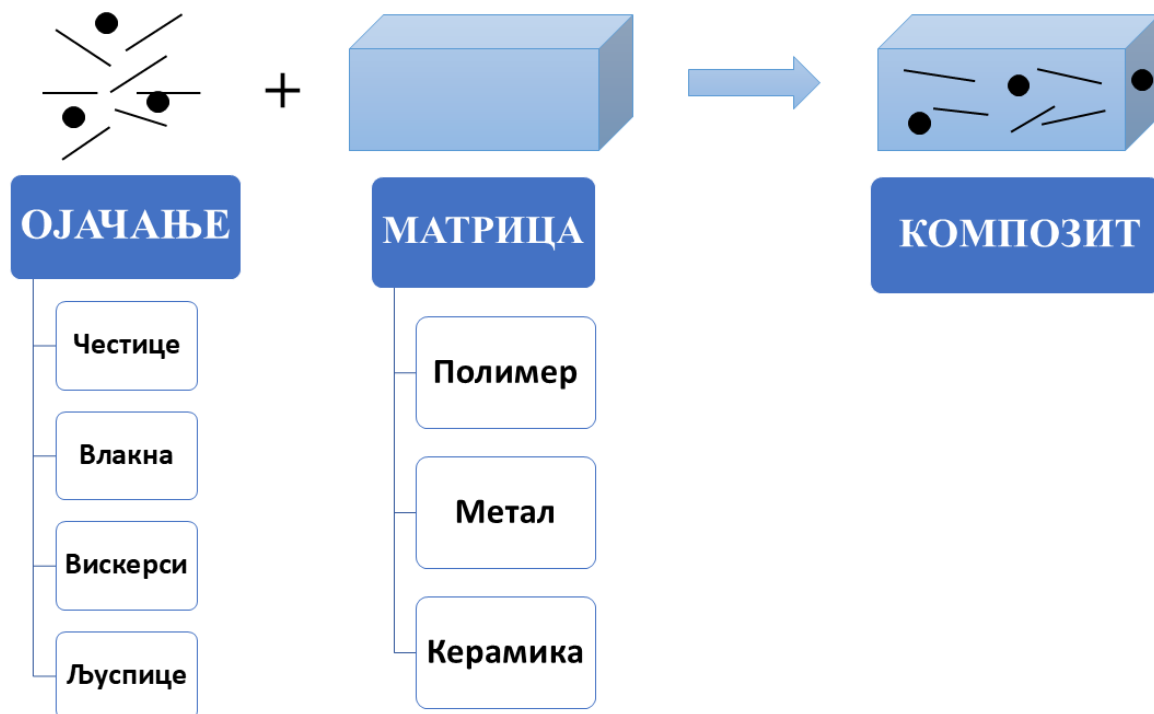
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (12)$$

Из једначина 11 и 12 добија се једначина (13):

$$\ln K_L = \Delta S^{\circ}/R - \Delta H^{\circ}/RT \quad (13)$$

5. Композитни материјали

Композитни материјали су вишефазни системи са јасним границама између компоненти које имају различите физичка и механичка својства. Састоје се од пунила или материјала за ојачавање и матрице која повезује компоненте заједно. Ове компоненте се не растварају једна у другу, стварајући дефинисане границе које се могу посматрати. Интеграцијом два или више материјала, композити постижу прилагођена својства, што их чини погодним за замену традиционалних материјала у инжењерским и технолошким апликацијама. У композитима, континуирана фаза је позната као матрица, док пунило или ојачање служи као дисконтинуална фаза. Обе фазе, заједно са граничним подручјем између њих, доприносе јединственим својствима композита, које могу укључивати побољшана механичка, термичка, акустичка, електрична, магнетна и оптичка својства [96]. Слика 7 илуструје главне фазе у композитним материјалима.



Слика 7. Основне фазе у композитним материјалима

5.1. Класификација полимерних композита према врсти матрице

Композитни материјали се класификују на синтетичке или природне на основу врсте матрице. Синтетички композити укључују керамику, полимер, угљеник и метал, док природни композити укључују лигнин (дрво) или колаген (биокомпозити).

Полимери су идеални материјали због своје лаке обраде, мале тежине и повољних механичких својстава. Две главне врсте полимера су термореактивни и термопластични. Термореактивни има добро везану, тродимензионалну молекуларну структуру која се формира након очвршћавања и уместо да се топе, распадају се када очврсну. Подешавање састава смоле омогућава погодне услове очвршћавања и прилагођена својства. Термореактивни полимери се такође могу држати у делимично очврслем стању током дужег периода, што их чини разноврсним, посебно као матричне основе за напредне композите ојачане влакнима. У термореактивне полимере спадају епоксиди, полиестери и фенолне полиамидне смоле [97].

- *Епоксидне смоле:*

- Широко се користе у композитима намотаним филаментима и електричним плочама;

- Прилично стабилни на хемијске реагенсе и одлични су приањачи који се споро скупљају током очвршћавања и не емитују испарљиве гасове.

- Ове предности чине епоксиде скупим.

- Не могу се користити изнад 140 °C (ограничавајући њихову примену).

- *Полиестерске смоле:*

- Лако доступе, јефтине и широко коришћене;

- Чувају се на собној температури током дугог периода и само додавање катализатора може очврснути материјал матрице за кратко време,

- Очврсли полиестер је обично крут или флексибилан и провидан, користи се у аутомобилској и структурној примени.

- Издржава варијације околине и стабилан је на хемикалије и може се користити до око 75 °C или више.

- Компатибилност са неколико стаклених влакана и може се користити са разним ојачаним пластикама.

- *Ароматични полиамиди:*

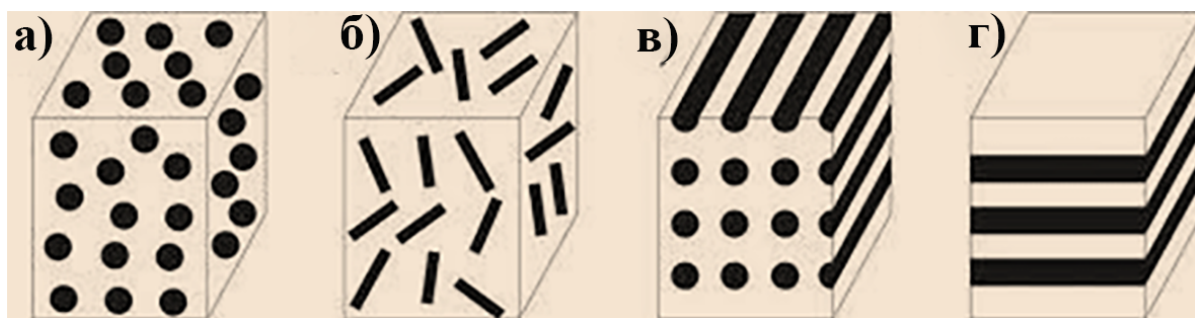
- Најтраженији као матрице напредних композитних влакана за структуралне примене које захтевају дуготрајно излагање за континуални рад на око 200-250 °C.

Термопласти су: полиетилен, полистирен, полиамиди, најлони и полипропилен.

Предности термореактивних полимера укључују одсуство хемијских реакција које често резултирају ослобађањем гасова или топлоте. Време потребно за загревање, обликовање и хлађење конструкција ограничава производњу. Маса за калуповање се праве од термопластичних смола. Ове смоле имају користи од ојачања влакнима. Пошто су влакна насумично распоређена, ојачање ће бити скоро изотропно. Они се, међутим, могу усмеравати у правцу када су подвргнути процесима обликовања. На високим температурама имају тенденцију да изгубе чврстоћу. Међутим, повратни квалитети термопласта, као што су крутост, жилавост и отпорност на пузање, сврставају их у важну категорију композитних материјала. Користи се у аутомобилским контролним таблама, електронским кућиштима производа и другим апликацијама [97].

5.2. Класификација композитних материјала према облику дисперговане фазе

Циљ производње композита је да побољша механичка својства материјала, као што су крутост, чврстоћа, жилавост или отпорност на високе температуре. Да би се ово постигло, композити су класификовани на основу њиховог примарног механизма ојачања у три типа: композити ојачани честицама, влакнима и ламинарни композити. Дисконтинуална фаза може имати различите облике, укључујући сфере (честице), цилиндри (влакна и шипке), слојеве плоча (ламинат), неправилне плоче (љуспице) и неправилне честице (пунило), као што је приказано на Слици 8.



Слика 8. Врсте ојачања у композитима: а) честице, б) кратка влакна, в) непрекидна влакна и г) плоче [98]

6. Методе карактеризације

Карактеризација адсорбента као и композитних материјала могуће је извести различитим методама у зависности од његове природе. За карактеризацију адсорбента коришћене су: скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом (енгл. SEM-EDS), Дифракција X – зрацима (енгл. XRD), и Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енгл. FTIR). Механичка својства добијених композита обухватају испитивање на затезање, савијање, микротврдоћу као и динамичко-механичка испитивања.

6.1. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Скенирајућа електронска микроскопија се користи за проучавање појава на површини материјала а у комбинацији са EDS-ом одређује елементарни састав површине узорка. Такође може да се користи и за испитивање морфологије различитих честица тако што описује њихову величину и облик. Може се користити и за испитивање топографије после лома композитних материјала. тј. својства површине лома узорка, као што су текстура или храпавост [99].

Код SEM технике је врло важан начин припреме узорака за снимање. Узорак се поставља на специјални држач помоћу двослојне карбонске траке. Оно што је најважније за снимање је да узорци морају учинити електро проводљивим. Уколико су узорци непроводни, као што је случај са полимерним материјалима, потребно их је обложити танким слојем угљеника или златом што даје проводљиву површину. Када је припремљен, узорак се причвршћује на држач узорка, а затим се уводи у комору за вакумирање и скенирање, тј. анализу узорка. SEM уређај, коришћен за снимање узорака, приказан је на Слици 9.



Слика 9. Скенирајући електронски микроскоп, Mira3 Tescan, Oxford, UK

6.2. Дифракција X-зрака

Дифракција X-зрака (engl. XRD) је неструктивна техника одређивања кристалне структуре, хемијског састава и физичких особина материјала. Може се користити за одређивање атомске структуре већих кристала, макромолекула. Када зрачење пада на кристал, делом се рефлектује са прве равни, а делом са друге.

Код дифракције рендгенских зрака, сноп продире у материјал и долази у контакт са његовим атомима. На одређеној таласној дужина, јавиће се расејање, дифракција X зрака, са материјала кристалне структуре, јер су растојања између атома у опсегу 10^{-10} m што је блиско таласној дужини X зрака, под одређеним углом дифракције (θ) [100].

Два снопа рендгенских зрака идентичне таласне дужине могу се преклапати и произвести конструктивну интерференцију, што чини сноп јачим и интензивнијим. Кључ за разумевање кристалних структура је појачани сигнал, који се види под одређеним угловима дифракције. Брагов закон описује како су растојање између атомских равни у кристалу и угао дифракције повезани, једначина (14) [100]:

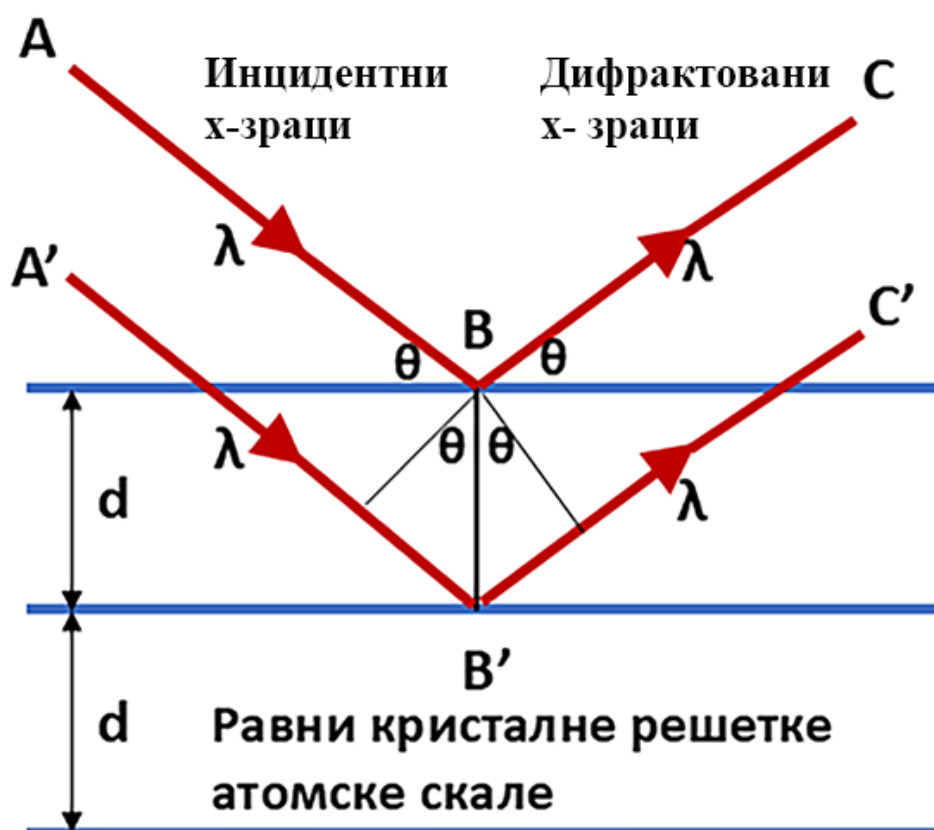
$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (14)$$

У једначини (14) дати параметри су: λ – укупна таласна дужина, θ – угао дифракције, d – растојање између атомских равни и n – „ред“ рефлексије.

Први корак у идентификацији фаза је снимање дифрактограма, при чему положај максимума, тј. 2θ , служи за идентификацију фаза, а растојање d даје податак о међураванским растојањима. Три најинтезивнија максимума траже се у кристалографским приручницима, базама података свих досада испитаних кристала [100].

Поред квалитативне анализе дифрактограми се могу користити и за решавање кристалне структуре.

Појава да се осим дифракције, може јавити и конструктивна интерференца, може се јавити код кристала са правилним распоредом атома на удаљености d . Конструктивна интерференција настаје када разлика у путевима светлосних зрака (као што су ABC и $A'B'C'$) буде целобројни умножак таласне дужине зрачења. За фиксну таласну дужину рендгенских зрака, свака равна површина атома у кристалу узрокује рефракцију под специфичним углом, Слика 10.



Слика 10. Брагов закон, леви зрак је упадни X зрак

По Браговом закону, под одређеним условима θ и λ долази до дифракције рендгенских зрака. Ова два параметра се варирају док се не створе услови за дифракцију на кристалу. Дифракциони максимуми зависе од врсте атома у кристалној решети, међусобног просторног распореда, тј кристалне структуре узорка.

Дифракција (рендгенских) зрака са испитиваног материјала се приказује рендгенским дифрактограм, као зависност интензитет сигнала у функцији углова дифракције, 2θ . Положај дифракционих максимума дефинисан је угловима 2θ и зависи од таласне дужине λ , употребљеног рендгенског зрачења. Ако се ради о већим таласним дужинама, растојања између максимума су већа. Вредности међураванских растојања d , по Браговом закону, не зависе од таласне дужине, а зависе од структуре испитиваног материјала. Интензитет и положај максимума на дифрактограму показује број молекула или кристала у одређеној фази на датом растојању d [100].

6.3. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Инфрацрвена спектроскопија Фуријеове трансформације је метода која анализира апсорпцију инфрацрвене светлости да би се идентификовале функционалне групе унутар различитих материјала (гас, течност и чврста материја). Овај метод мери апсорбовано инфрацрвено зрачење молекула или функционалних група у молекулу, стварајући спектар који се приказује као % пропустљивости у односу на таласни број [cm^{-1}]. Инфрацрвено електромагнетно зрачење апсорбује широк спектар материјала који имају ковалентне везе. Инфрацрвено зрачење има већу таласну дужину и нижу енергију од UV-видљиве светлости, али краћу таласну дужину и већу енергију од микроталасног зрачења [101].

Функционалне групе у молекулу имају одређену вибрациону фреквенцију, која зависи од масе атома и јачине везе између њих. Апсорпција одређене фреквенције доводи до побуђивања одговарајуће вибрације. Након што престане дејство зрачења, побуђени молекули се враћа у основно стање, а апсорбована Е се ослобађа као топлота. Одређене функционалне групе показују карактеристичне фреквенције IR зрачења, тј резултују појавом карактеристичних трака у спектру. На пример, функционалне групе у одређеним једињењима (C-C, C-H, C-O, O-H, C=O), након апсорпције IR зрачења дају карактеристичне траке у спектру за дати таласни број, који је реципрочна вредност

таласне дужине. Иако се неке фреквенције могу преклапати, треба омогућити што боље разлагање трака у спектру [101]. Неке уобичајене групе у органским молекулима су приказане у Табели 2 [102].

Постоје 2 типа молекулских вибрација и то валенционе вибрације и деформационе вибрације. Валенционе могу бити симетричне и асиметричне. Деформационе могу бити 1. Сецање, 2. Савијање, 3. Клањање и 4. Увртање.

Табела 2. Област, положај у спектру различитих функционалних група (класе једињења) [102].

Област у спектру, положај (cm^{-1})	Функционална група- класа једињења
3200–3550	О-Н вибрације, алкохолима, фенолима
3300–3500	N-H, примарни амин даје два, секундарни један, док терцијарни амин не даје пик
2950–2850	C-H, из алкана
3300–2857	C-H, у алкинима, алкенима, ароматичним једиљењима
1650	C=C, изолована трака
1600–1450	C=C, Аромати, олефинима
2857-2700	Алдехид C-H
1750–1680	Кетони C=O, засићени ациклични, са 5-чланим, 6 –члани прстеновима
1790–1735	Естари C=O, засићени, циклични, незасићени
1780–1680	Карбоксилна киселине C=O, засићене, незасићене, арили
1550–1510	Амид N-H

Nicolet™ iSTM 10 (ThermoFisher SCIENTIFIC, USA) FT-IR спектрометар је коришћен за анализу материјала, а приказан је на Слици 11.



Слика 11. Nicolet™ iS™ 10 FTIR спектрометар

6.4. Испитивање механичких својстава композита

Циљ механичких испитивања композита је да пружи детаље о њиховој чврстоћи, еластичности, савитљивости и количини апсорбоване енергије. Да би се изабрали најбољи материјали за дату примену и добили гаранцију да готов производ задовољава неопходна својства, инжењери се ослањају на механичку карактеризацију. Спровођење механичких испитивања композита доприноси контроли квалитета тако што гарантује да сировине које се користе у производњи испуњавају тражене стандарде. Механичка карактеризација нових композитних материјала је неопходна да би се разумела њихова својства и подстакла иновација у стварању материјала са побољшаним својствима.

Материјали се понашају различито када су изложени спољним силама у зависности од њихових механичких својстава. Они су кључни у процени квалитета материјала и откривању да ли се могу користити или не. Расподела честица чврстог тела може да се промени и може доћи до деформације када је подвргнуто спољним силама. Еластичне деформације настају када се честице чврстог материјала врате на своје почетне равнотежне локације након одсуства спољних сила. Ово својство се назива еластичност материјала. Границе еластичности се утврђују експериментално и ослањају

се на структуру и састав материјала. Пластична деформација је резултат повећања спољних сила изнад тачке еластичне деформације. Материјал се уситњава и ломи ако се деформација даље повећава. Дизајн и услови експеримента диктирају границу лома, која се утврђује емпиријски [103].

У зависности од типа деформације и начина на који делује спољна сила, механички напони могу имати много различитих облика [156]. Постоје два типа тестова у зависности од начина на који се примењује сила:

- Статички тестови укључују прогресивно повећање силе у јединици времена.
- Динамички тестови користе удар да би произвели дејство силе.

Према начину и правцу деловања спољашњих сила које доводе до ломљења узорка, испитивања могу бити на:

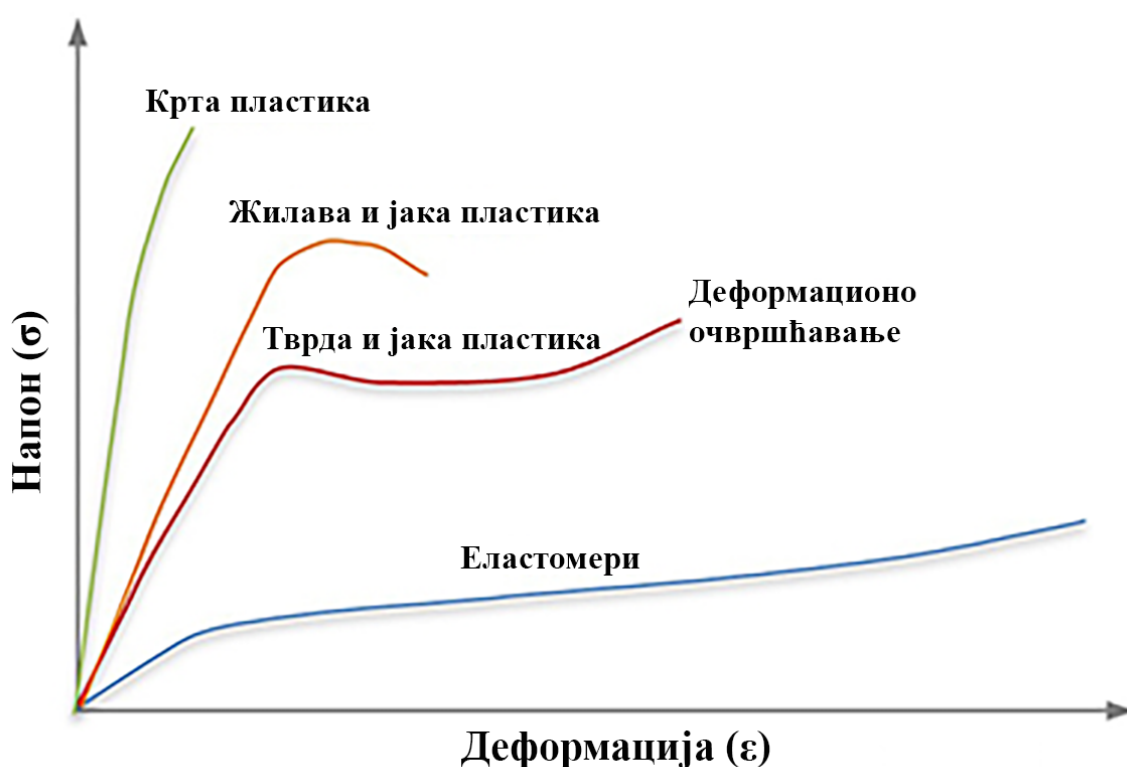
- ✓ Савијање
- ✓ Притисак
- ✓ Смицање
- ✓ Истезање
- ✓ Увијање
- ✓ Хабање

Постоје различите технике механичког испитивања које су приказане на Слици 12.



Слика 12. Методе испитивања механичких својстава композита

Једна од најчешће коришћених метода за одређивање механичких својстава материјала је испитивање на затезање. То подразумева излагање узорка једноосном затезном оптерећењу све до лома. Важне информације из овог теста обухватају граничну затезну чврстоћу, границу течења, издужење при прекиду и модул еластичности (Јангов модул). Стандард Америчког друштва за испитивање материјала (АСТМ) Д3039 прецизира како пластичне материјале треба тестирати на затезање, гарантујући конзистентност података и поузданост у различитим материјалима и експериментима [104]. Дијаграм напон-деформација за полимерне материјале приказан је на Слици 13.



Слика 13. Дијаграм напон – деформација за полимерне материјале [105]

Једна од фаза на кривој напон-деформација је област деформацијског очвршћавања. Овај регион почиње када деформација прелази тачку течења, а завршава се на тачки крајње чврстоће, што је максимални напон приказан на кривој напон-деформација. У овом региону, напон се углавном повећава како се материјал издужује, осим што је на почетку скоро равна област [106].

Напон се изражава стандардним јединицама као што су N/m^2 или Паскал ($1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$). Напон се израчунава тако што се сила (F) коју уређај врши у аксијалном правцу

дели са површином попречног пресека (S) узорка. Може се математички изразити једначином (15). Једначина (16) се може користити за одређивање вредности деформације (ε), где у једначини L представља тренутну дужину узорка а његова почетна дужина је L_0 .

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (15)$$

И:

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \quad (16)$$

Тврдоћа материјала је својство материјала које представља способност неког материјала да издржи деформацију насталом дејством силом, али обично у облику удубљења. Величина или дубина отиска направљеног од стране стандардизованог индентера под контролисаним околностима се користи за израчунавање тврдоће материјала. Тврдоћа материјала даје важне податке везане за механичка својства материјала, као што су његова чврстоћа, отпорност на хабање и обрадивост. За испитивање тврдоће неког узорка, његова површина треба да буде равна, да би се добио јасан отисак. Индентер се постепено спушта брзином од $<1 \text{ mm min}^{-1}$, коначно деформишући површину за испитивање. Време трајања утискивања за металне материјале је 25 секунди док за полимерне материјале то време може бити краће, око 15 секунди [107].

Постоји неколико техника за мерење тврдоће материјала, у зависности од облика утискивача, а то су: Бринелова метода (као утискивач се користи челична кугла), Роквелова метода (куглични или дијамантски утискивач), Викерсова метода (дијамантска пирамида као утискивач) и Кнопов тест (дијамантска ромбична пирамида) [108].

За испитивање микротврдоће материјала користе се оптерећења између 1 и 100 gf (1 gf = 1 понда (p) = 9.81 mN). Једна од најчешће коришћених метода је Викерсова метода код које је утискивач у облику пирамиде, а отисак се добија у облику ромба. Потребно је измерити дужину дијаголана отиска и средња вредност дијагонале се користи за израчунавање тврдоће, према једначини (17).

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d^2} \left(\frac{kgf}{mm^2} \right) \quad (17)$$

Испитивање тврдоће материјала може да буде врло корисно када је потребно изабрати најбољи материјал за одређену примену. На пример, алати за сечење и компоненте отпорне на хабање често користе материјале високе тврдоће. Тврдоћа

открива разлике у квалитету материјала и помаже да се осигура да материјал испуњава специфичне захтеве квалитета. Вредности тврдоће могу указивати на то како се материјал понаша у различитим условима, као што је отпорност на хабање, деформацију и замор. Са разумевањем тврдоће материјала, произвођачи могу побољшати својства, издржљивост и поузданост производа у широком спектру примена.

Испитивање на удар подразумева пробијање материјала под ударом велике брзине и користи се за процену способности материјала да издржи брз удар и апсорбује енергију. Ова методологија испитивања је посебно важна за материјале који се користе у ваздухопловству или аутомобилској индустрији где су материјали изложени ударима при великим брзинама.

Уређаји за испитивање на удар састоје се од игле за пробој материјала при чему се бележи сила и енергија током удара узорка. Користећи ове информације, могу се израчунати бројне карактеристике жилавости и апсорпције енергије, као што су укупна енергија лома, енергија при вршној сили и вршна сила. Избор одговарајућих материјала за захтевне примене је потпомогнут корисним информацијама које такве анализе нуде за процену перформанси материјала у условима динамичког оптерећења.

6.4.1. Динамичко механичка анализа

Динамичка механичка анализа (engl. DMA) је техника која се користи за проучавање и карактеризацију материјала, нарочито код његовог понашања под различитим механичким оптерећењима. Ова метода је посебно користна за анализу вискоеластичних својстава полимера. Током анализе, на материјал се примењује циклични напон, а деформација коју материјал доживљава се мери, што омогућава израчунавање комплексног модула. Ова техника пружа важне информације о флексибилности и отпорности материјала на различите физичке услове. Због различитих реакција материјала на факторе као што су: стрес, температура, фреквенција, време и атмосфера могу значајно да се промене, што доводи до варијација у комплексним модулима. Ова динамичка механичка анализа је користна за откривање температуре стакластог прелаза и других молекуларних прелаза у материјалима.

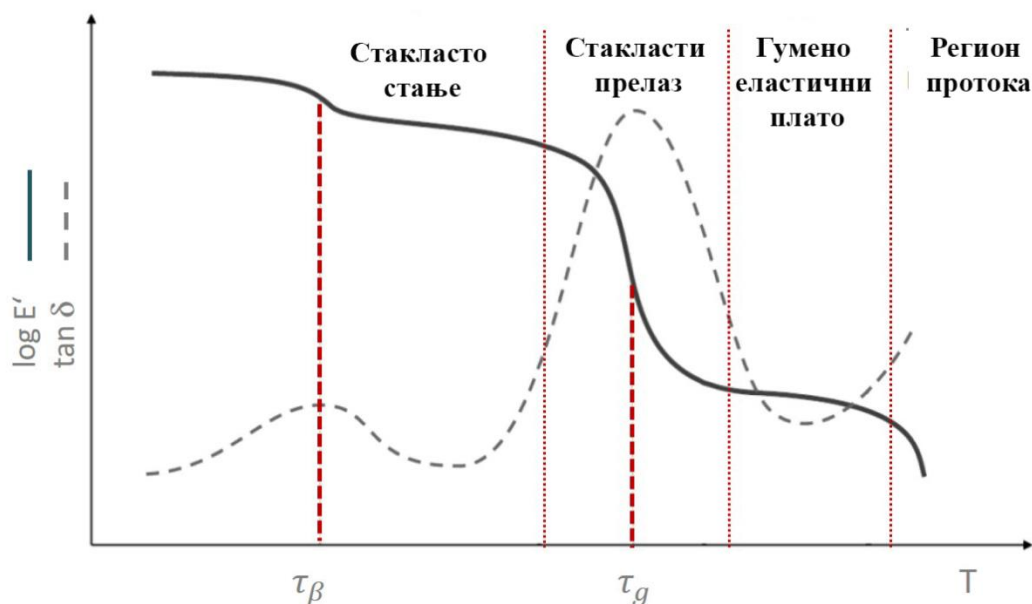
Термомеханичка анализа примењује статичку силу на материјал и прати како се мењају његове димензије са променом температуре или времена. Насупрот томе, динамичка механичка анализа користи осцилујућу силу која се примењује на одређеној

фреквенцији и прати промене у крутости и пригушењу. DMA је много осетљивија техника, јер детектује и најситније прелазе у материјалу.

У оквиру динамичке механичке анализе, циклична деформација се примењује на узорак, а материјал се подвргава контролисаном напрезању. Колико ће се материјал деформисати зависи од његове тврдоће. Сила ствара осцилујући талас који се преноси на узорак преко погонског вратила. Динамичка механичка анализа мери промене у крутости и пригушењу узорка, што је кључно за разумевање његовог понашања под различитим условима.

Користећи DMA, температура термичког прелаза материјала, као што су полимери, може се прецизно одредити применом температурне рампе. Ови прелазни температуре су од велике важности јер откривају значајне промене у крутости материјала на специфичним температурама. За полимере, на пример, овакви подаци су кључни за разумевање како се њихова својства мењају с променом температуре, што је критично при избору материјала за одређене примене.

Понашање типичног аморфног термопластичног полимера, зависно од температуре, обично показује прелаз са чврстог у флуидни облик, који је веома важан за предвиђање како ће материјал реаговати под различитим температурним условима. Овај прелаз се може визуелизовати графички, као што је приказано на Слици 14.



Слика 14. DMA термограм аморфног термопластичног полимера [109]

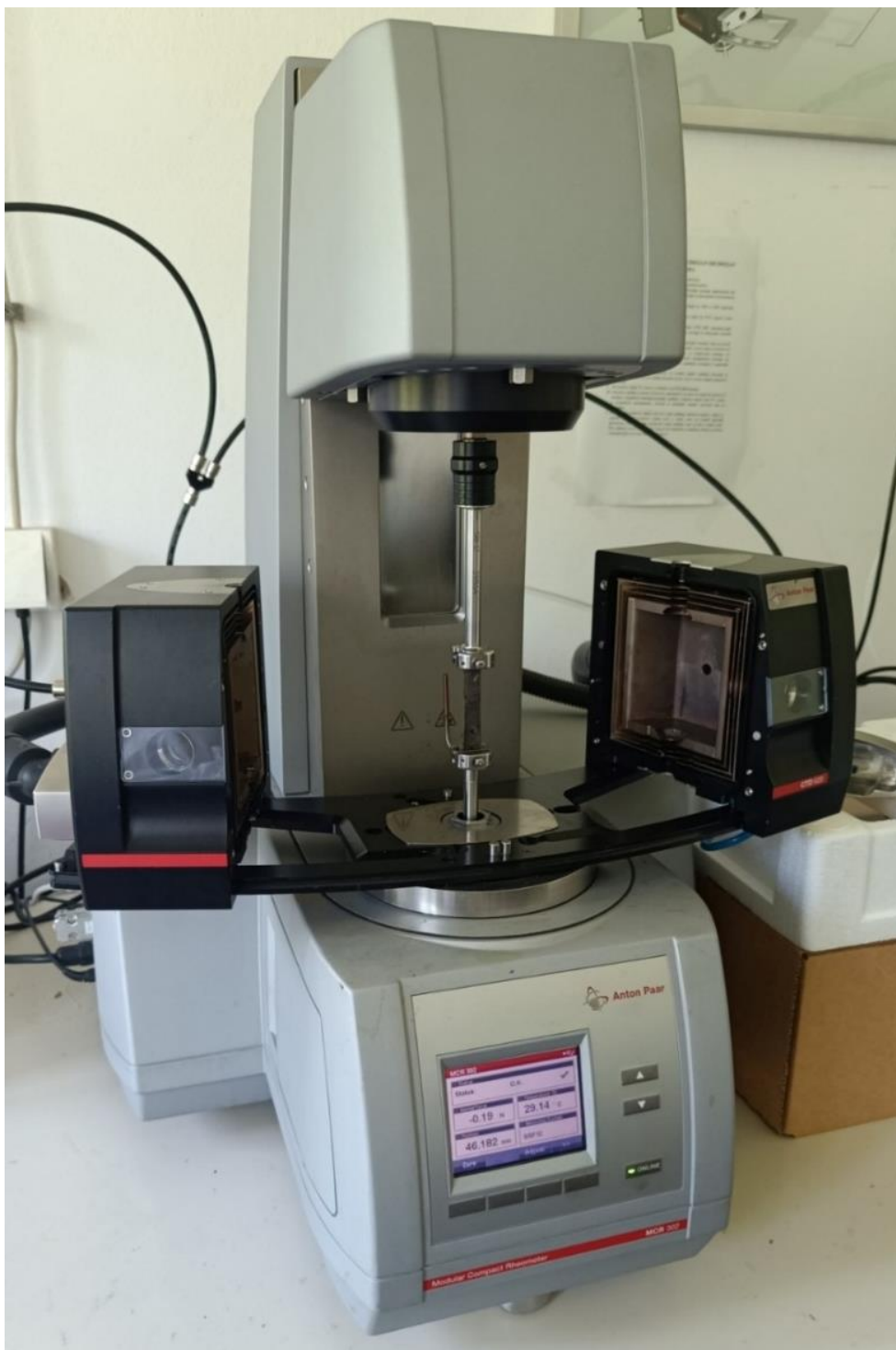
Слика 14 показује различита стања полимера, као и температуру бета прелаза τ_β и температуру стакластог прелаза T_g [110].

Као што је приказано на дијаграму, прелази се заправо не дешавају на једној тачној температури, већ унутар одређеног температурног опсега где се мењају својства материјала. Према томе, постоје различити приступи за одређивање температуре преласка стакла:

- ✓ Врх $\tan\delta$ криве
- ✓ Врх E' криве
- ✓ Корак метода на E' кривој
- ✓ Метода превојне тачке на E' кривој

Све ове методе имају своје предности и недостатке и доводе до мало другачијих резултата. Зато је важно користити исти метод када упоређујете различите материјале. Такође је неопходно имати на уму да су прелазне температуре прелазне области, а не оштро различите вредности.

Произведени материјали, правоугаона шипка димензија $60 \times 10 \times 3$ mm, подвргнути су динамичкој механичкој анализи (DMA) коришћењем модуларног компактног реометра МЦР-302 (Anton Paar GmbH, Аустрија). Уређај има стандардну лампу SRF12 и температурну комору (CTD-620) са високим степеном температурне стабилности од $0,1$ °C. У температурном опсегу од $40 - 130$ °C. Параметри који се користе за DMA мерења су: брзина загревања - 2 ° C/min⁻¹, амплитуда - $0,01$ % и фреквенција - 1 Hz. Исти геометријски узорци су такође подвргнути тестирању фреквенције на температури околине, стопи амплитуде од $0,01$ % и у опсегу фреквенција ($0,01 - 30$ Hz). DMA уређај који се користи за тестирање приказан је на Слици 15.



Слика 15. DMA реометар Anton Paar

7. ЦИЉ И ЗАДАТАК РАДА

Циљ рада је да се развију композитни материјали на бази рециклираног стакла који ће бити ефикасни адсорбенси за арсенате и фунгицид, Ипродион из воде. Нови материјал ће бити од рециклираних експандираних стаклених сфера (ЕГС), модификован са 3-аминопропил-триетоксисиланом (АПТЕС) , који треба да омогући да амино групе буду афинтетне групе у таложењу катјона.

У реализацији овог истраживања предвиђене су следеће фазе:

- Контролисано таложење оксихидроксида гвожђа у облику гетита, уз адсорбент ЕГС@АПТЕС-ГТ [111];
- Карактеризација материјала (елементарни састав, фазни састав , морфологија, спектроскопска анализа, одређивање тачке нултог наелектрисања);
- Испитивање ефикасности експандираних стаклених сфера у процесима уклањања арсената и ипродион фунгицида из водених раствора, процениће се на основу времена контакта између адсорбата и адсорбента, односа количине адсорбата и адсорбента, датих услова у воденом раствору: почетне концентрација јона у раствору, рН вредност, температура;
- Одређивање кинетичких параметара, као и избор адекватног адсорпционог кинетичког модела;
- Обрада експерименталних резултата различитим моделима адсорпционих изотерми, на основу којих ће бити одређени адсорпциони капацитети;
- На основу испитивања адсорпције на различитим температурама одредиће се термодинамички параметри адсорпције;

Испитивање могућности регенерације адсорбената. Осиромашени адсорбент ће киселим испирањем и млевењем бити преведен у производ који је намењен као пуниоц у незасићеној полиестерској смоли (UPe), са применама и у грађевинарству.

- Испитивће се механичка својства добијених композитних материјала.

Планира се и комерцијализација добијених композитних материјала.

Коцепт ових истраживања је заснован на принципима циркуларне економије.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

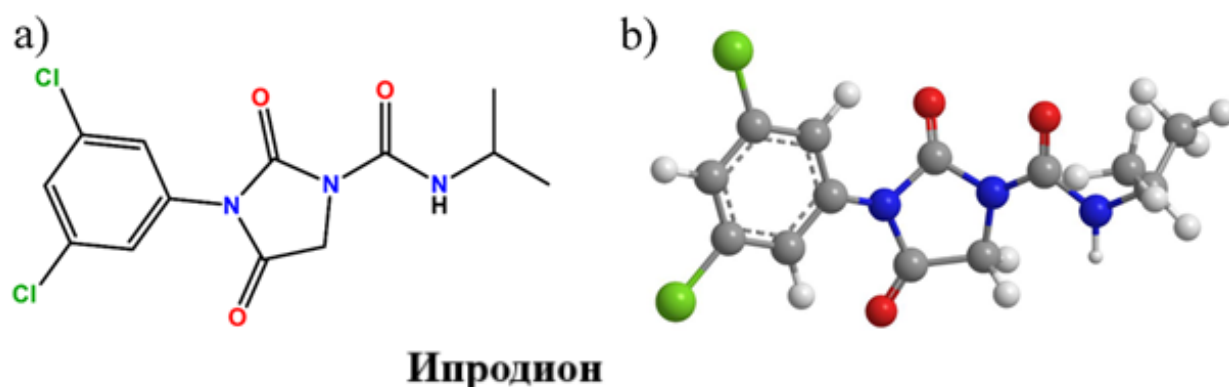
8. Синтеза материјала

У експерименталном делу овог рада биће приказана синтеза новог хибридног материјала који је припремљен коришћењем експандираних стаклених сфера (ЕСС – engl. EGS) из процеса рециклирања модификованог са 3-аминопропилтриетоксисиланом (APTES) због увођења амино функционалности као афинитивне групе за везивање катјона. Контролисано таложење оксихидроксида гвожђа у облику гетита (ГТ) обезбедило је EGC@АПТЕС-ГТ (engl. EGS@APTES-GT) адсорбент који се користи за уклањање арсената и ипродион фунгицида у серијском и динамичком режиму. Осиромашени адсорбент је коришћен као ојачање у композитним материјалима где се као матрица користила незасићена полиестерска смола (engl. UPe).

8.1. Материјали

Немодификоване експандиране стаклене сфере (EGS), које су имале расподелу пречника од 1,0 до 2,0 μm , коришћене су као полазни материјал за синтезу хибридног адсорбента. EGS су честице које имају високу чврстоћу и малу густину ($0,4 \text{ g cm}^{-3}$) и састоје се од 100% рециклираног стакла, произведеног од стране Немачке фирме Poraver®GmbH. Ове експандиране стаклене микросфере имају своје предности с обзиром да су добијене поступком рециклаже, а њихов сферни облик може омогућити већи удео ојачања у матрици.

Хемикалије које су се користиле у синтези адсорбената су: водоник пероксид (H_2O_2 , 30% w/w) и концентрована сумпорна киселина (H_2SO_4) при чему су све од произвођача Sigma Aldrich. У синтези адсорбента, етанол (EtOH), гвожђе(II) сулфат хептахидрат ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), натријум хидрогенкарбонат (NaHCO_3), добијају се од Fluka, (3-аминопропил)триетоксисилан (APTES, 98%) добија се од Acros Organics фирме а ксилен (99%) из Merck-а. Као основни раствори за адсорпционе експерименте коришћени су једноелементни стандардни раствори арсената (из нитратне соли), произвођача Carl Roth GmbH, Немачка. Ипродион (IUPAC назив 3-(3,5-дихлорофенил)-2,4-диоксо-Н-(пропан-2-ил)имидазолидин-1-карбоксамид) је обезбедила компанија Chemical Agrosava, Србија. Раствори су свеже припремљени до потребне концентрације јона са дејонизованом водом са проводљивошћу $18 \mu\text{S/cm}$. Подешавање pH у раствору је извршено коришћењем 0.1 М и 0,01 М раствора HCl и NaOH (Sigma Aldrich). На Слици 16 приказане су 2D и 3D структуре ипродиона.



Слика 16. 2D a) и 3D b) структура ипродиона

За производњу композитних материјала коришћена је незасићена полиестерска смола, DION FR 7721-00, чије су спецификације дате у Табели 3, од произвођача REICHNOLD LLC 2, USA; метил етил кетон пероксид ($C_8H_{18}O_6$), кобалт октоат ($C_{16}H_{30}CoO_4$) и цинк оксид (ZnO) из фирме Sigma Aldrich, Немачка, и натријум хлорид (NaCl) из Zorka Pharma, Србија. За стабилизацију арсената коришћени су $FeCl_2$ и $FeCl_3$ компаније Zorka Pharma, Србија.

Табела 3. Физичко-хемијске карактеристике ДИОН ФР 7721-00.

Својство	Јединице	Вредности	Стандард
Вискозност			
(Brookfield Sp 2 на 6 o/min)	mPa s (cps)	3000-5000	2460-001
(Конус и плоча)		300-340	2470-001
Густина на 20 °C	g cm ⁻³	1,49	2100-001
Садржај стирена	wt. %	18-20	2230-001
Тачка паљења	°C	34	ASTM D 3278-73
Време гелирања, 23 °C (+ 1% Norpol Peroxide N°1 (РМЕС))	min	18-22	2160-001
Стабилност складиштења	месец	3	G180

8.2. Синтеза хибридног адсорбента

Синтеза хибридног материјала извршена је према поступку који је описан у новијој литератури [112,113], уз одређене модификације. Стаклене честице су подвргнуте процесу предтретмана у коме површина, са присутним хидроксилним групама, треба да буде хидроксилована. Да би се обезбедило уклањање могуће контаминације, хидроксилација укупне површине EGS-а и повећање површине,

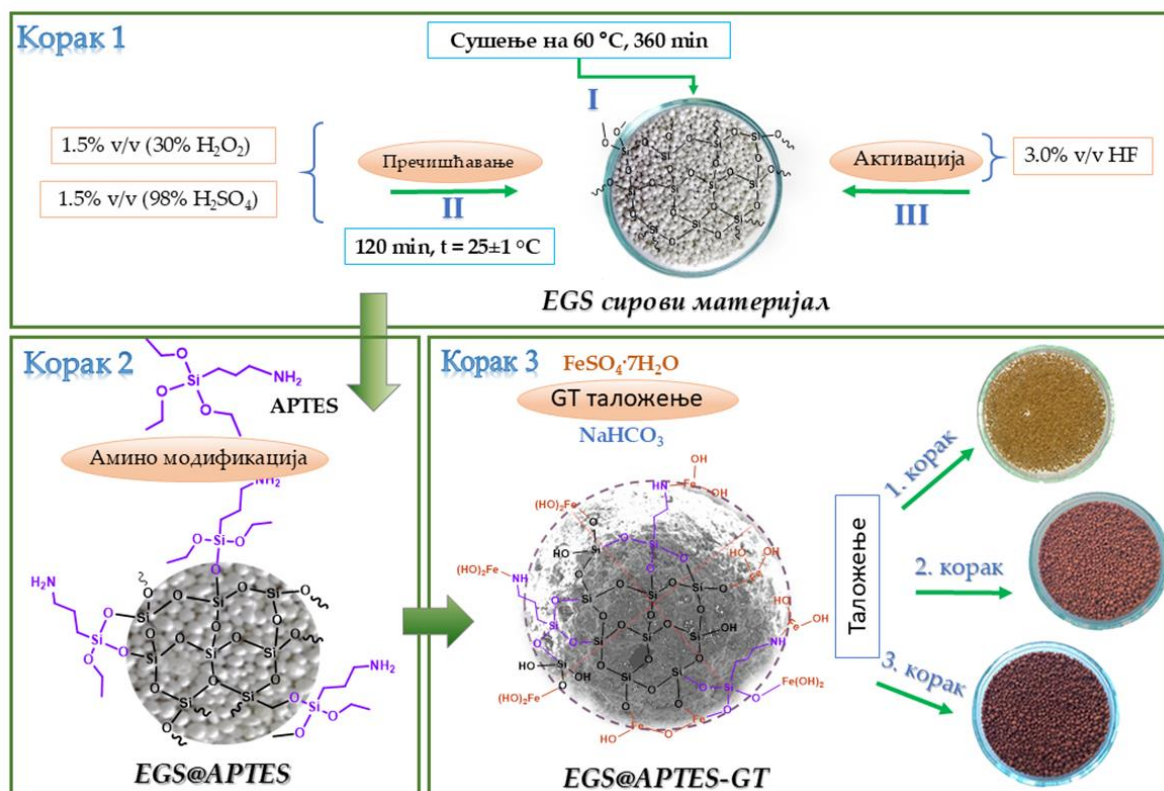
извршена је следећа процедура: 20 g немодификованог EGS-a је сушено на 60 °C током 360 min а затим је очишћено мешавином 1,5 v/v раствора водоник пероксида (30% H₂O₂) и 1,5% v/v воденим раствором сумпорне киселине (H₂SO₄, 98%) током 120 min у балону од 250 cm³ (mL) под вакуумом, да би се припремио за даље кораке модификације као што је описано у раду [111]. Претходни процеси су спроведени на собној температури и под вакуумом због потпуног дегазирања материјала. Након темељног испирања водом и апсолутним етанолом, EGS је чуван на 60 °C 24 сата пре употребе, у вакуумској атмосфери прва 2 сата. Даљи процеси модификације су извршени да би се добио хибридни адсорбент велике ефикасности.

8.2.1. Модификација експандиране стаклене сфере са APTES-ом и гетитом

Процес модификације се одвијао у неколико корака при чему је површина стаклених сфера третирана са amino-силанским средством за спајање (APTES) а након тога је уследило таложење са гвожђе оксихидроксидом (GT). 10 g свеже очишћеног EGS материјала је потопљено у неполарни растварач као што је ксилен, уз истовремено уношење N₂ током 30 мин. Након тога, APTES (10% v/v у ксилену) је додат у капима током 120 мин. Реакција је изведена током 20 сати на 25 °C у атмосфери N₂, након чега је укапано 5 mL 96% етанола, десет пута у току последње фазе модификације. Затим је извршено центрифугирање и испирање са етанолом неколико пута и водом. Добијени материјал, означен као EGS@APTES, чуван је влажан пре импрегнације гетитом (35 мас.% воде).

Последњи корак у припреми хибридног адсорбента била је модификација EGS@APTES са GT преципитацијом као што је описано у литератури [114,115]. Постоје три идентична корака која омогућавају да се оксид равномерно распореди кроз порозни EGS@APTES материјал без зачепљења пора. Први корак GT преципитације изведен је следећим поступком: 50 g EGS@APTES материјала потопљено је у ксилен. Реакција је вршена тако што је истовремено увођена струја N₂ у суспензију, да би се добила фина дистрибуција раствора гвожђа по унутрашњој порозној структури и спољашној површини, а затим је у капима додавано 20 mL засићеног раствора FeSO₄·7H₂O (2,0 mol L⁻¹) током 30 минута уз истовремено стварање мехурића N₂. Оксидација је изведена мењањем азота и увођењем ваздуха а реакцијом неутрализације се извршена додавањем 10 mL засићеног раствора NaHCO₃ (2,6 mol L⁻¹) у трајању од 30 минута, што је изазвало

таложeње оксида у облику гетита. Реакција је вођена 48 сати под струјом ваздуха све док зелено-плава боја материјала није прешла у окер нијансу. Синтетизовани материјал је три пута испран водом и чуван влажан. Поступак за таложeње GT је поновљен на аналоган начин (други и трећи корак), да би се добило ~19 мас. % GT у односу на EGS@APTES. Коначни материјал, означен као EGS@APTES-GT, коришћен је мокар (42 мас.% садржаја воде). Слика 17 показује шему припреме EGS@APTES-GT, тј. први, други и трећи корака процедуре.



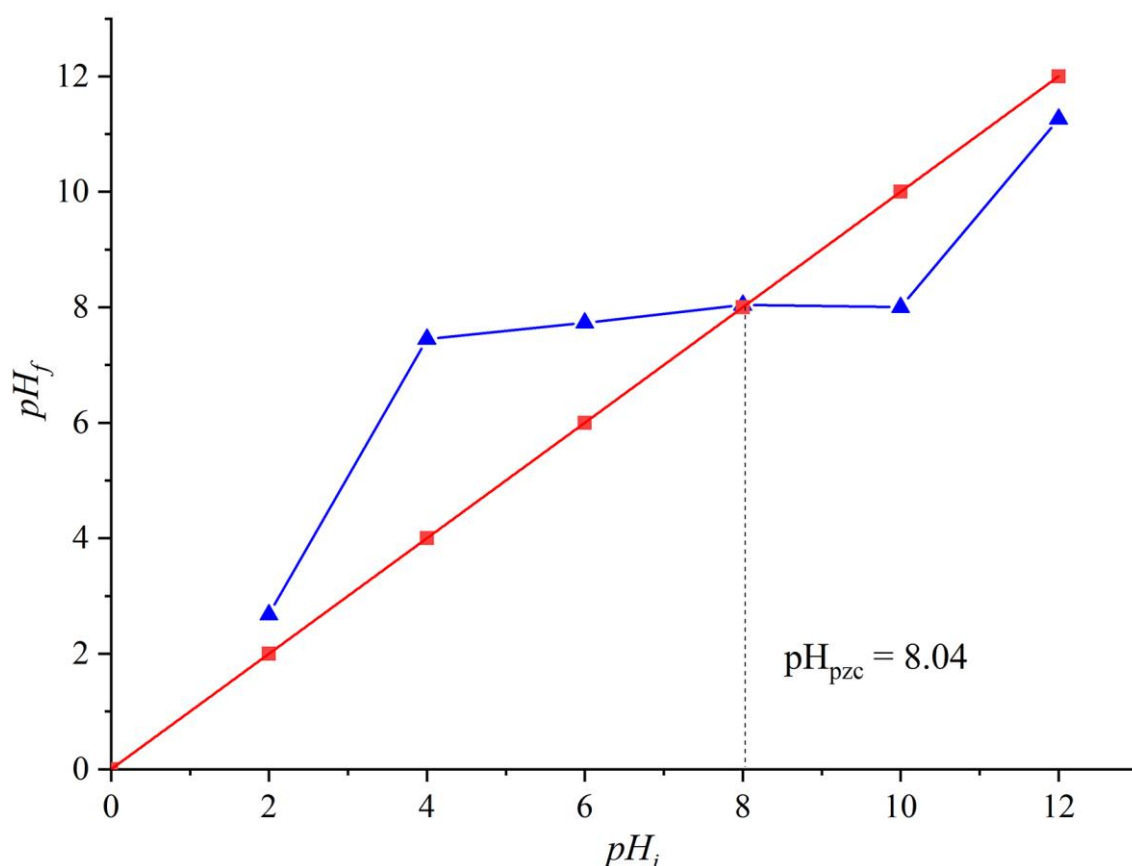
Слика 17. Шематски приказ припреме EGS@APTES-GT припреме адсорбента [111]

8.3. Методе карактеризација

8.3.1. Карактеризација EGS@APTES-GT хибридног адсорбента

pH вредност у тачки нултог наелектрисања (pH_{PZC}) узорка EGS@APTES-GT материјала, односно pH изнад којег је укупна површина узорака негативно наелектрисана, одређена је на следећи начин [1]: 50 cm³ раствора NaCl, концентрације 0,01 mol dm⁻³, стављено је у стаклени суд на 25 °C. Азот је пропуштен кроз раствор да би се стабилизовао pH спречавањем растварања CO₂. Вредност pH је подешен на вредност између 2 и 12 додавањем 0,1 и 0,01 mol dm⁻³ раствора HCl или NaOH (pH_i).

Адсорбујући материјал (0,15 g) је додат у растворе и после 24 сата је измерен коначни рН (pH_f) вредност и приказан у односу на почетне рН вредности (pH_i). рН при коме је крива секла линију, $pH_i = pH_f$, узет је као тачка нултог наелектрисања, pH_{pzc} , приказано на Слици 18.



Слика 18. рН тест за EGS@APTES-GT [111]

За процену порозности EGS и EGS@APTES-GT честица коришћен је поступак који је описан у литератури [116,117]. Узето је 10 g узорка, који је осушен након екстракције водом, стављен је у полипропиленску епрувету и потпуно наквашен са дејонизованом водом, затим је подвргнут ултразвуку на 5 минута а онда загреван на температури од 80 °C у воденом купатилу 30 минута, да би се све унутрашње поре сфера наквасиле водом. Густина EGS и EGS@APTES-GT (Q_M и Q_F) израчунати су из једначине (18) и (19), на основу експериментално утврђене разлике у тежини и запремини између сувог и влажног узорка.

$$Q_M = \frac{m_M}{V - \left(\frac{m_W - m_M}{q_s} \right)} \quad (18)$$

$$Q_p = \frac{m_M}{V} \quad (19)$$

У једначинама, m_M представља тежину сувог узорка; m_W је тежина влажног узорка; V је запремина влажног узорка, а q_s је густина воде. Порозност узорка је израчуната из густине материјала и густине узорка коришћењем једначине (20):

$$\varepsilon_p = \frac{Q_M - Q_p}{Q_p} = 1 - \frac{Q_p}{Q_M} \quad (20)$$

Количина амино групе одређена је Боехм-овом титрацијом према следећој процедури [118]: Одмери се 10 mg EGS@APTES сфера у 20 mL 0,01 mol L⁻¹ HCl и подвргнуто ултразвуку у трајању од 2 минута са три понављања. EGS@APTES је затим филтриран и 10 mL овог раствора је титрирано са 0,01 mol L⁻¹ стандардним раствором NaOH у присуству фенолфталеина. Описана техника се заснива на реакцији реактаната непознате концентрације (амино група) и реактаната у вишку са познатом концентрацијом (HCl). Вишак HCl се одређује титрацијом NaOH. Количина амино групе која је реаговала са HCl одређује се на основу разлике укупне количине HCl коришћене за третирање EGS@APTES (20 mL) и количине HCl одређене титрацијом NaOH.

Спектри инфрацрвене спектроскопије Фуријеове трансформације (ФТИР) чистог EGS и хибридног адсорбентног материјала EGS@APTES-GT пре и после адсорпционих експеримената су снимљени у режиму апсорпције коришћењем Ницолет™ иСТ™10 ФТИР (Thermo Fisher Scientific) спектрометра, USA, у режиму ослабљене укупне рефлексије (ATR), у опсегу од 400-4000 cm⁻¹ са 20 режима скенирања.

Дифрактограми рендгенске дифракције праха (XRD) су добијени коришћењем дифрактометра Philips PW-1050 са λ Cu-K α зрачењем, у опсегу углова од 10° до 80° и режимом скенирања корак/време од 0,050 у 1 s.

Величина сфера, постојаност пора, очување и дистрибуција, морфологија површине пре и после процеса модификације и присуство адсорбената на спољашњој и унутрашњој површини, окарактерисани су скенирајућим електронским микроскопом, SEM (JEOL JSM-6610 LV) са спектрометром за дисперзију енергије, EDS (OXFORD, X-Max detector). Пре анализе, сфере су напарене златом.

TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure, процедура испирања са карактеристикама токсичности, метода екстракције узорка земљишта за хемијску анализу, користи се као аналитичка метода за симулацију испирања на депонији.

8.4. Студије шаржне адсорпције и кинетике

Изотерме адсорпције су један од важних података за разумевање механизма процеса адсорпције. Две врсте загађивача, један оксиданион (арсенат, As(V)) и један органски загађивач (фунгицид - ипродион) изабрани су као модел циљних загађивача воде за проучавање потенцијалне примене новог хибридног адсорбента EGS@APTES-GT. У циљу проучавања утицаја различитих параметара контроле, као што су температура, однос дозирања адсорбента, време контакта и термодинамички параметри, изведени су експерименти серијске сорпције за сваки загађивач посебно користећи 4,83 mg dm⁻³ арсената и 9,81 mg dm⁻³ раствора ипродиона на три температуре (298, 308 и 318 K) у воденом купатилу (Mettmert GmbH&Co. D-91126), pH вредност (6,0 ± 0,1) у различитим односима дозирања адсорбента од 0,10 до 1,00 g dm⁻³ за арсенат, такође од 0,07 до 0,67 g dm⁻³ за експерименте са серијском адсорпцијом ипродиона. Адсорбујући материјал је додат у количинама од 10, 20, 30, 40, 50, 75 и 100 mg у стаклену боцу која садржи 100 mL раствора арсената, као и 150 mL раствора ипродиона, посебно. За подешавање pH вредности коришћени су HCl (0,01 M) и NaOH (0,01 M). После 120 min, сви раствори узорaka су филтрирани.

Кинетика адсорпције новог хибридног адсорбента EGS@APTES-GT испитана је уравнотежавањем 10 mg адсорбентног материјала са запремином од 100 mL раствора на 298 K и pH вредности 7,0 ± 0,1, са повлачењем у одговарајућим временским интервалима до 120 min. За мерење pH вредности коришћен је лабораторијски pH-метар Меттлер Mettler Toledo FE20/FG2 (Швајцарска), са тачношћу од ± 0,01 pH јединица.

Суспензије из експеримената адсорпције и кинетике су филтриране кроз Millipore 0.22 µm мембрански филтер. Филтрати су са узорцима радног раствора арсената анализирани на индуктивно спрегнутој плазма масеној спектрометрији (ICP-MS, Agilent 7500ce, Немачка). Такође, концентрације течне фазе су анализирани UV-VIS спектрофотометром (Shimadzu, UV-1700) на 204,5 nm за ипродион. Такође, сви експерименти са серијским адсорбентом су урађени у три примерка да би се смањила мерна несигурност.

Детаљи о експериментима адсорпције и аналитичким мерењима која се користе за одређивање концентрације загађујућих материја пре и после процеса адсорпције, адсорпциони модели који се користе за прорачун адсорпционог капацитета, кинетичких и термодинамичких параметара, већ су описани у Потпоглављу 4.4.

8.5. Проточни систем

Да би се проценила примена хибридног адсорбента за уклањање загађујућих материја у лабораторијским и индустријским размерама, спроведене су студије на колонама. Моделирање криве пробоја захтева математичке прорачуне који укључују различите феномене дифузионог транспорта, као што је аксијална дисперзија, спољни отпор филма и дифузију унутар честица. Опис студије колоне под различитим радним условима [119] изведен је коришћењем поједностављеног вишепараметарског прилагођавања адсорпционих података колоне, тј. модела Yoon-Nelson [120], Bohart-Adams [121] и Thomas [122].

Студије у експериментима са фиксним колонама захтевале су додатну оптимизацију различитих параметара рада као што су: проток, концентрације, температуре, количине EGS@APTES-GT, итд. Експерименти су изведени за $4,83 \text{ mg dm}^{-3}$ арсената и $9,81 \text{ mg dm}^{-3}$ раствора ипродиона на $\text{pH } 7,0 \pm 0,1$ и собној температури (298 K), пролазећи кроз лабораторијску стаклену колону са фиксним слојем (укупна дужина = 10 cm и унутрашњи пречник = 1,1 cm) која је напуњена са 2,0 g EGS@APTES-GT. Инертне стаклене перле су постављене на дно и на врх адсорбентских сфера за фиксирање. Колона је напуњена водом након што су уклоњене све честице адсорбента мале густине које лебде због заробљеног ваздуха. Смеша је полако додавана у колону кроз стаклени левак. Количина од 40 dm^3 сваког раствора подешеног на $\text{pH}=7$ је пропуштена кроз колону током експеримента, посебно, док је брзина протока одржавана на три нивоа $0,5$, $1,0$ и $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ да би се анализирао ефекат кинетичког параметра на температури од 298 K. Сви горе наведени параметри укључујући запремину празног слоја (Eng. *empty bed volume (EBV)*) су подешени да би се добило оптимално време контакта са празним слојем (Eng. *empty bed contact time (EBCT)*). У току адсорпционих експеримената, ефлуенти су сакупљени и анализирани коришћењем ICP-MS и UV-VIS техника. Резултати су затим коришћени за одређивање тачке пробоја.

У системима за адсорпцију течности, ови модели предвиђају динамичке карактеристике колоне и обезбеђују дубље целокупно објашњење овог процеса [123]. Bohart-Adams-ов модел претпоставља да је брзина адсорпције пропорционална и резидуалном капацитету адсорбента и концентрацији адсорбујућих врста. Линеарни облик овог модела је дат једначином (21).

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = k_{BA} \cdot c_0 \cdot t - k_{BA} \cdot N_0 \cdot \frac{z}{U_0} \quad (21)$$

Yoon-Nelson-ов модел, тврди да је стопа смањења вероватноће адсорпције за сваки молекул адсорбата пропорционална вероватноћи адсорпције адсорбата и вероватноћи тачке пробоја адсорбата (једначина 22).

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0 - c_t}\right) = k_{YN} \cdot \theta - k_{YN} \cdot t \quad (22)$$

Thomas-ов модел је један од најопштијих и нашироко коришћених за описивање теорије перформанси процеса сорпције у колонама са фиксним слојем. Линеаризовани облик овог модела може се описати следећом једначином (23) [124–126].

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0} - 1\right) = \frac{k_T \cdot m \cdot q}{Q} - k_T \cdot c_0 \cdot t \quad (23)$$

Где је C_0 (mol dm^{-3}) почетна концентрација, C_t (mol dm^{-3}) је концентрација ефлуента у времену t , t (min) је време протока, Z (cm) је дубина слоја колоне, N_0 (mg dm^{-3}) је максимални капацитет упијања загађивача по јединици запремине адсорбентне колоне, U_0 (cm min^{-1}) је линеарна брзина улазног раствора загађивача, K_{AB} ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) је кинетичка константа, θ (min) је време потребно за 50% пробоја, K_{YN} (min^{-1}) је Yoon-Nelson-ова константа брзине, q_0 је равнотежна адсорпција по јединици маса адсорбента (mg g^{-1}), m представља масу адсорбента у колони (g), Q представља водени раствор протока (отпадне воде) кроз колону ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$), а K_{Th} је константа Thomas-овог модела ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Специфичност система континуалне адсорпције је у томе што се адсорбент на врху колоне засићује и на почетку се одвија максимално уклањање загађивача. Затим се зона адсорпције помера наниже са временом и стиже до излаза из слоја. Концентрација загађивача у ефлуенту постаје једнака инфлуенту, а дијаграм односа ефлуентне и инфлуентне концентрације (C_t/C_i) у односу на запремине ефлуента (V) или време трајања (t) је познат као крива пробоја.

8.6. Студије стабилизације и разградње десорпције, регенерације, исцрпљеног адсорбента и загађивача

8.6.1. Десорпција и регенерација

Испитивана је ефикасност десорпције EGS@APTES-GT, одлагање отпадних вода и третман исцрпљеног адсорбента. С обзиром да се својства адсорбента могу смањити током употребе, од велике је важности правилан избор агенса за десорпцију и укупних параметара процеса адсорпције-десорпције. Пошто је припремљени хибридни адсорбент заснован на биоразградивом рециклираном стаклу, са економске и еколошке тачке гледишта веома је важно утврдити његову способност регенерације. Оптимизација поступка десорпције арсената и ипродиона извршена је у односу на рН, концентрацију и врсту коришћених регенеративних агенаса према поступцима описаним у претходној студији [127,128].

Да би се процениле регенерационе способности EGS@APTES-GT, адсорбујући материјали сакупљени из студија на колони су поново дисперговани у 50 cm^3 различитих припремљених раствора за регенерацију ($m/V=100 \text{ mg dm}^{-3}$) у пет циклуса у три примерка. Количина десорбованих загађивача је мерена након магнетног мешања у трајању од 180 минута у шаржном систему и температури околине (25°C). Сакупљена ефлуентна вода је анализирана применом масене спектрометрије индуктивно спрегнуте плазме (ICP-MS, Agilent 7500ce, Germany) за As(V), док је за десорбовани фунгицид коришћен UV-VIS спектрофотометар (Shimadzu, UV-1700) на 204,5 nm за ипродион. Регенерисани EGS@APTES-GT је коришћен у следећем циклусу, а места адсорпције се лако реактивирају једноставним подешавањем рН близу неутралног. Као раствори за регенерацију коришћене су различите комбинације хемикалија: NaOH (2%, 3% и 4%), NaHCO_3 (2%, 3% и 4%) и NaCl (2%, 3% и 4%) и њихова комбинација да би се добио највећи принос десорпције и сачувао капацитет адсорпције. Такође, остали регенератори коју су коришћени су: Na_2CO_3 , KOH, EDTA, конц. HCl and H_2SO_4 , лимунска и оксална киселина. Изабран је најефикаснији регенератор 4 мас. % NaCl и 2 мас. % NaOH /2 мас. % NaCl за уклањање ипродиона и As(V), датим редом.

8.6.2. Стабилизације неорганских загађивача

Јоне и молекуле, који су уклоњени из воде континуираним процесима адсорпције, потребно је десорбовати у малој количини воде како би се обезбедила њихова

стабилизација и спречило даље загађивање животне средине. Остварују се значајна побољшања у пријављеним научним студијама одговарајућих, јефтиних, био-базираних и ефикасних адсорбената, али много мање преовлађују студије одлагања загађивача и исцрпљених адсорбената [129]. Неоргански загађивачи се могу претворити у облике који су много мање растворљиви, мобилни и скоро нетоксични. Данас примењене технике хемијске инкапсулације за стабилизацију арсена подразумевају повишену температуру са високим загревањем што значајно повећава економске трошкове. Поред тога, током хемијске реакције настају неки од нуспроизвода који се такође одбацују на отворено земљиште и даље штетни по животну средину и екосистеме [130]. Стога и даље постоји потреба за сигурном и уравнотеженом техником стабилизације и одлагања отпадног муља. Избор одговарајућих хемикалија за стабилизацију је кључан за обезбеђивање безбедног одлагања због различитих шанси за испирање заробљеног арсена, а осим тога, важан је и из економских разлога [130,131]. Услови животне средине, укључујући релативну влажност, рН и циклусе влажења и сушења, утичу на испирање загађених врста из стабилизованих облика.

Истрошени EGS@APTES-GT адсорбент, 10 g, третиран је са 50 mL 0,5 mol dm³ H₂SO₄ да би се добио exEGS који се користи као појачање у незасићеним полиестарским смолама. Кисело испирање је коришћено као средство за таложење за третман десорпционог раствора који садржи As(V) (потпоглавље 3.4.2).

Како је познато, јони гвожђа, (Fe³⁺јон), оксиди гвожђа, хидроксиди, мешовити комплекси на бази Oh, Cl у зависности од рН могу се наградити у овим растворима. Хидроксиди (Fe) могу да реагују са јонима арсената, при датим условима у раствору, да се награде мешовити комплекси, али исто тако могу да формирају хидроксиде мономерних врста, што може да буде отежавајући фактор у формирању врста са As. Соли FeCl₂ и FeCl₃ се широко користе у његовој стабилизацији након десорпције, са коначним преципитатом воденог оксида гвожђа са адсорбованим арсенатом [130]. Одговарајући Fe : As моларни однос 2 и рН близу 7 за ефлуент загађен арсеном требало би да обезбеди оптималне резултате стабилизације у овој студији [132]. На сличан начин раствор за прање, у току припреме exEGS-а, окарактерисан је ААС и запремина раствора који садржи гвожђе је подешена на Fe : As моларни однос 2. Концентрација арсената је смањена за 94,1%, што је добра ефикасност. Примењеном методом, великом брзином ($K_{sp} = 10^{-23}$) производи се велика количина високо нерастворљивих једињења гвожђе арсената, структурне формуле FeAsO₄·nH₂O [133]. Узорци преципитата након третмана са FeCl₂ и FeCl₃ и сушења испитивани су поступком лужења карактеристичним за

токсичност (TCLP). Када је концентрација загађивача у процедурним водама испод законом прописаних вредности, отпад се класификује као неопасан и погодан за одлагање на депонију чврстог комуналног отпада [131]. Према претходним истраживањима [132], коришћен је однос чврсто и течност од 1:10, а исталожени узорци гвожђе оксида са адсорбованим арсенатом и лужним раствором додавани су у конусни балон (100 mL). Раствор за лужење је мешавина концентроване HNO_3 и H_2SO_4 у масеном односу 1:2 и рН раствора узорка је подешен на 3,20. Посуде су фиксиране на хоризонтални осцилирајући уређај са брзини од 100 min^{-1} током 18 сати на собној температури да би се осигурало да су течност за лужење и узорци темељно измешани и потпуно реаговали. Коначно, након филтрације, измерена је концентрација арсена у раствору за лужење и констатована поменута јако добра ефикасност процеса.

8.6.3. Фотокаталитичка деградација фунгицида

Након студија десорпције и регенерације, неопходно је стабилизovati ослобођене органске молекуле како би се смањио или елиминисао њихов негативан утицај на животну средину. С обзиром на термичку, светлосну и биоразградиву стабилност ових молекула, на основу претходних истраживања [134], препоручује се примена напредних метода оксидативне фотодеградације (МОФ). Ове методе омогућавају разградњу органских молекула на мање компоненте [135] са нижом екотоксичношћу или чак потпуну органску минерализацију. МОФ технике имају предности у ефикасности, али и ограничења у погледу трошкова и изводљивости [136]. Као економичнија алтернатива често се примењује фотокаталитичка деградација, која користи сунчеву или природну светлост уз примену доступних катализатора [135]. Овај процес се одвија у присуству фотокатализатора – полупроводничког материјала који апсорбује фотоне и убрзава реакцију без сопствене потрошње [137]. Најчешће коришћени фотокатализатори нано величине укључују ZnS , TiO_2 , ZnO , хематит, нановлакна $\text{Ag}_2\text{S@TiO}_2$ метале (као што су Bi , Ni , Cu , Zn), синтетисани CuFe_2O_4 , као и катализаторе на бази угљеника (попут графена и његових оксида) и угљеник нитрида. Такође се примењују и катализатори на бази гвожђе(III)оксида [135].

У овом раду, за фотокаталитичку деградацију изабран је једнокомпонентни систем са ZnO катализатором, због његове доступности и ефикасности у процесу фотокаталитичке разградње.

8.6.4. Стабилизација истрошеног EGS@APTES-GT хибридног адсорбента у незасићеним полиестарским композитима

Безбедно одлагање адсорбената засићених загађивачима представља озбиљан изазов у контексту одрживог развоја. Стога је у овој студији испитана могућност даљег третмана и финалног одлагања исцрпљеног EGS@APTES-GT адсорбента, названог ек-EGS. Процес добијања ек-EGS обухвата испирање адсорбента киселином, сушење и млевење до фракције мање од 20 μm . Добијени материјал је затим коришћен за израду композитних материјала.

За уградњу истрошеног EGS@APTES-GT у композитни материјал, измерено је 15,0 g полиестерске смоле ДИОН ФР 7721-00 за сваки узорак. Смола је стављена у чашу запремине 100 cm^3 са магнетом за мешање и мешана 1 минут на 50 о/мин. Након мешања, смола је третирана у ултразвучном купатилу (Bandelin Sonorex RK 100) током 2 минута ради уклањања мехурића. Затим је у смолу додаван уситњени адсорбент EGS@APTES-GT у уделима од 2,5, 5,0, 7,5 и 10 мас.%. Смеша је мешана 3 минута, након чега је додато 295 μL кобалт октоата (Co-ост) уз додатно мешање од 2 минута на 100 о/мин. Смеса је затим поново враћена у ултразвучно купатило 5 минута ради елиминације преосталих мехурића. На крају је додато 255 μL метил етил кетон пероксида (МЕКП), а смеша је умерено мешана 30 секунди на 150 о/мин и затим стављена у ултразвучно купатило. Припремљене смеше композитних смола брзо су стављене у калупе за тестирање и остављене за умрежавање 24 сата на собној температури, уз додатно очвршћивање од 6 сати на температури од 80 $^{\circ}\text{C}$. Добијени композити су коришћени за испитивање њихових структурних, механичких и динамичко-механичких својстава.

8.6.5. Процедура испирања карактеристике токсичности (TCLP)

Испитивана је могућност испирања тешких метала или арсената из нерастворљивих соли и њихова примена у производњи грађевинског материјала. Да би се спречило цурење метала из адсорбента, неопходна је примена енкапсулације загађивача кроз процес очвршћавања/стабилизације материјала. Смањење количине опасног отпада који се одлаже на депонијама један је од разлога за примену ове методе јер се потенцијално опасан отпад претвара у неопасан или инертан и рециклира, уз испуњавање максимално дозвољене концентрације након TCLP. Изабрани су

$\text{FeAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и незасићена полиестарска смола (UPe) као везиво за метод очвршћавања/стабилизације јер се сматра најбољом доступном технологијом за третирање најтоксичнијих елемената од стране Агенције за заштиту животне средине Сједињених Држава (енг. *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*) [138]. То је стандардни тест лужења који је развио US EPA (Метод1311) за класификацију отпада [139].

Тест испирања композита је изведен тако што је течност за екстракцију од 5,7 mL глацијалне сирћетне киселине, HOAc и 64 mL 1 M натријум хидроксида, NaOH, направљена у 500 mL чисте воде. Раствор је затим разблажен до 1 L [140]. pH добијеног раствора био је $4,92 \pm 0,05$. Узорци су припремљени у константном односу течност-чврста материја од 20:1. Дакле, 10 g узорка је стављено у посуду за екстракцију и додато је 200 mL (800 mL за композитни узорак UPe смоле) припремљеног раствора. Принцип pH статичке процедуре лужења је био да се анализира утицај pH раствора на испирање метала из узорака у растворима у широком pH опсегу [141]. Три раствора (pH 3,2, pH 6,7 и pH 9) су створена коришћењем HNO_3 и NaOH у дејонизованој води да би се симулирали кисели, неутрални и алкални услови лужења. Суспензија је мешана на ротационом екстрактору 18 сати. После екстракције, тест раствор је филтриран и добијени филтрат је коришћен за одређивање концентрације Арсена коришћењем ICP-MS технике. Како pH вредности утичу на садржај тешких метала и њихово испирање, очекује се појачано испирање метала у киселој средини [141,142].

9. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

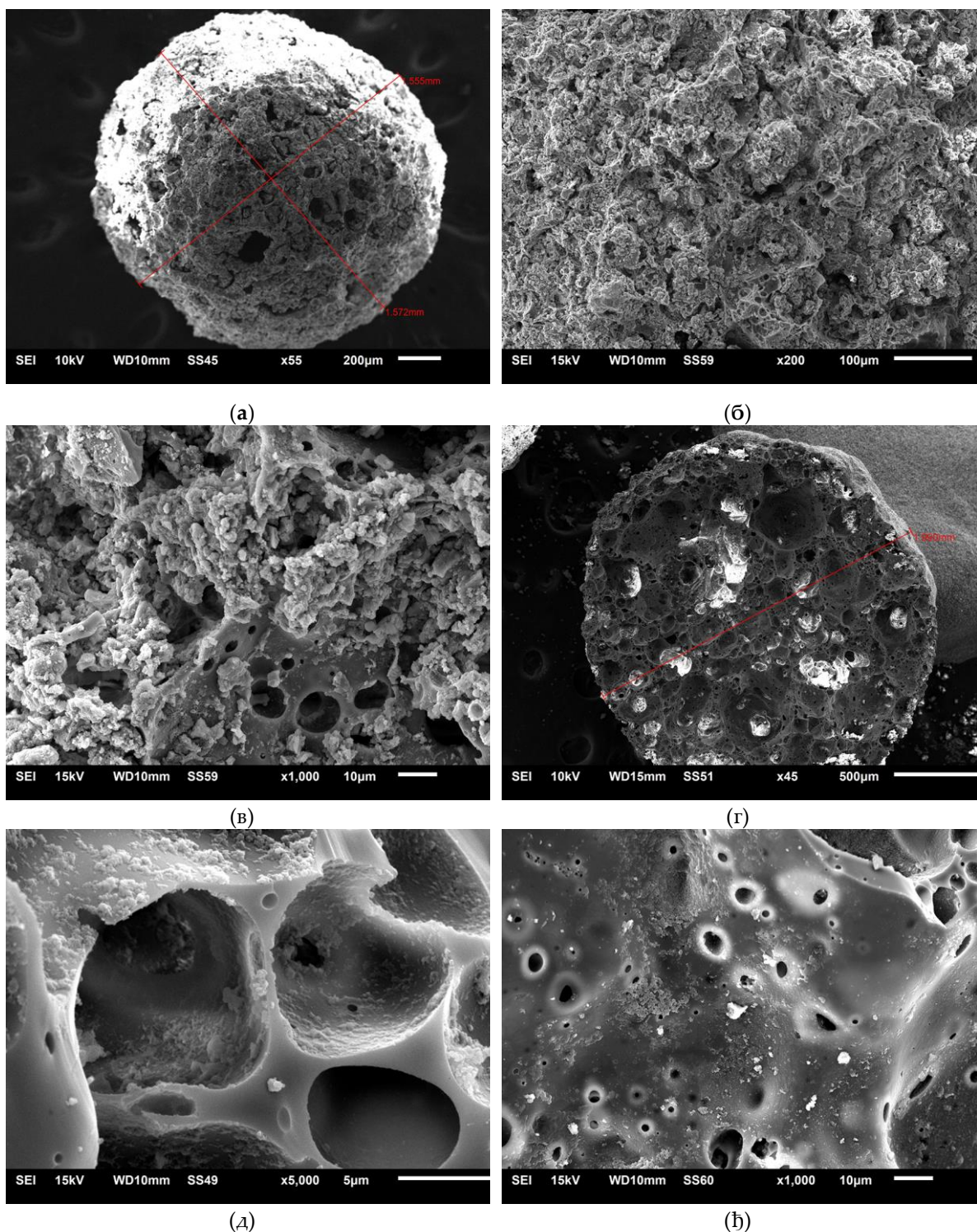
9.1. Карактеризација хибридног адсорбента EGS@APTES-GT

9.1.1. Порозност честица, садржај аминокиселина и pH_{PZC}

Утврђено је да су порозност честица EGS, EGS@APTES и EGS@APTES-GT 0,82, 0,79 и 0,74 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, датим редом. Такође, висок садржај аминокиселина синтетизованог EGS@APTES материјала, 1,7 mmol g^{-1} , обезбеђује афинитивну EGS површину за GT преципитацију. Висока порозност честица позитивно утиче на процес модификације и брз интрапартикуларни транспорт масе. Ово омогућава краће зоне преноса масе и време контакта са празним слојем (ЕБЦТ), што је повољно за пројектовање малих система на месту употребе или тачке уласка који могу да раде при високим стопама оптерећења [143]. Тест дрифта који се користи за одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{PZC}) за EGS@APTES-GT, добијен пресеком $pH_{\text{initial}}/pH_{\text{final}}$ (pH_i/pH_f) релације и дијагонале, указује на еквивалентност наелектрисања на 8,04 (Слика 11).

9.1.2. Морфолошка карактеризација

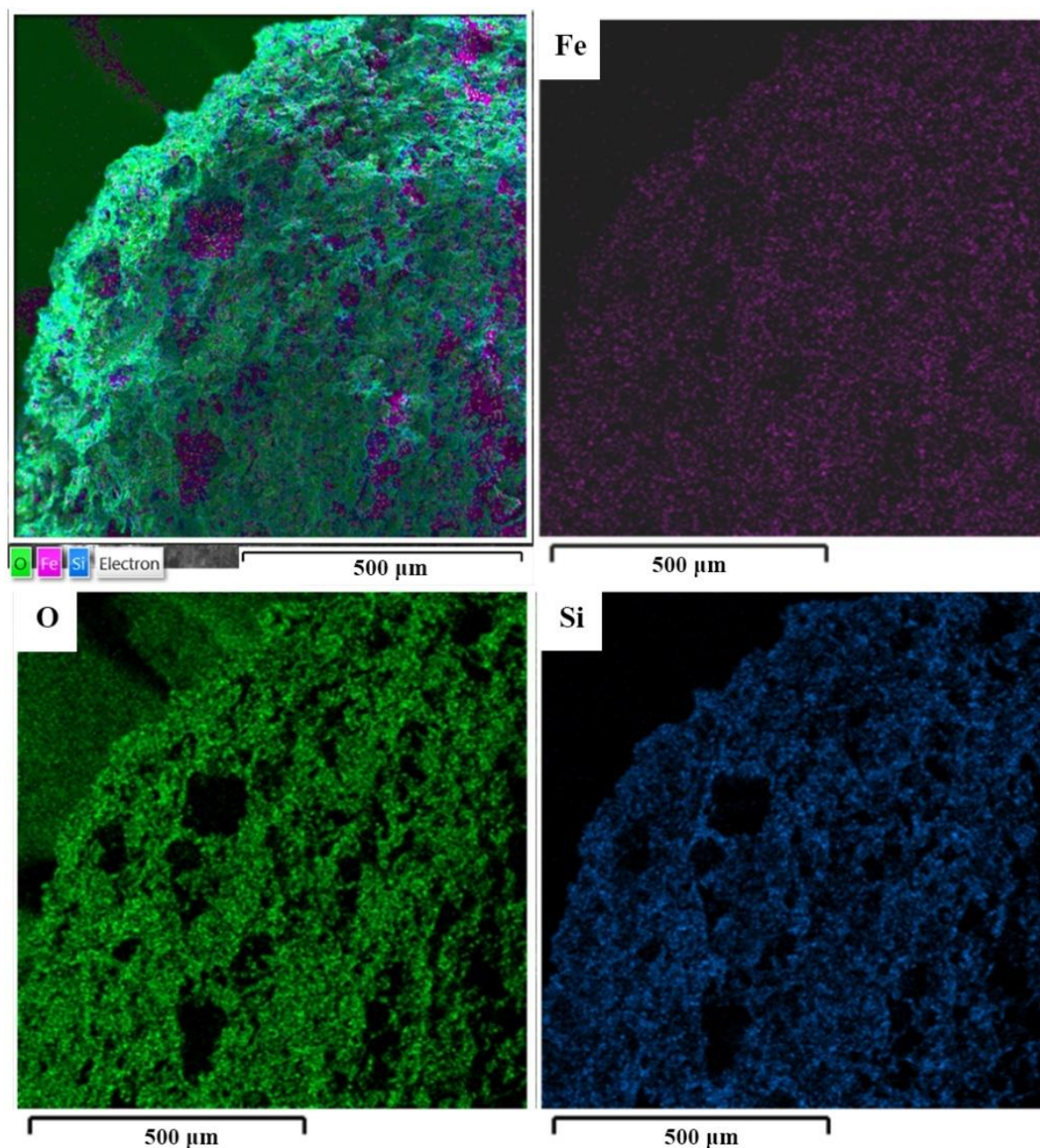
Микрографи, добијени скенирајућом електронском микроскопијом, за EGS@APTES-GT на сликама 19а–19ђ показују неправилну сферну морфологију EGS@APTES-GT адсорбента пречника до 2 μm и високо порозне површине и унутрашње структуре. EGS@APTES-GT честице показују различите морфологије у распону од сферног до благо неправилног облика. Слика 19в показује да површина садржи повезане отворене поре које чине материјал погодним за ефикасну дифузију. Површина материјала се састоји од мезопорозне и микропорозне структуре. Може се видети да су честице гетита хомогено распоређене, често груписане или агломеризоване на спољашњој и унутрашњој порозној површини (Слике 19в, 19д и 19ђ). Видљиво је формирање оксида у порама, без зачепљења материјала и смањења пречника, одржава порозност материјала без мешања у дифузионе процесе који су добри услови за адсорпцију загађивача на спољашњу и унутрашњу површину.



Слика 19. SEM слике EGS@APTES-GT (а), увећани микрограф спољашње површине (б, в), попречни пресеци (г) унутрашње површине, попречни пресек EGS@APTES-GT и (д, е) микрографи при различитим увећањима [111]

SEM-EDS техником испитиван је садржај елемената као и његова расподела на површини адсорбента, али и структуру порозног материјала ако је постављен на горе,

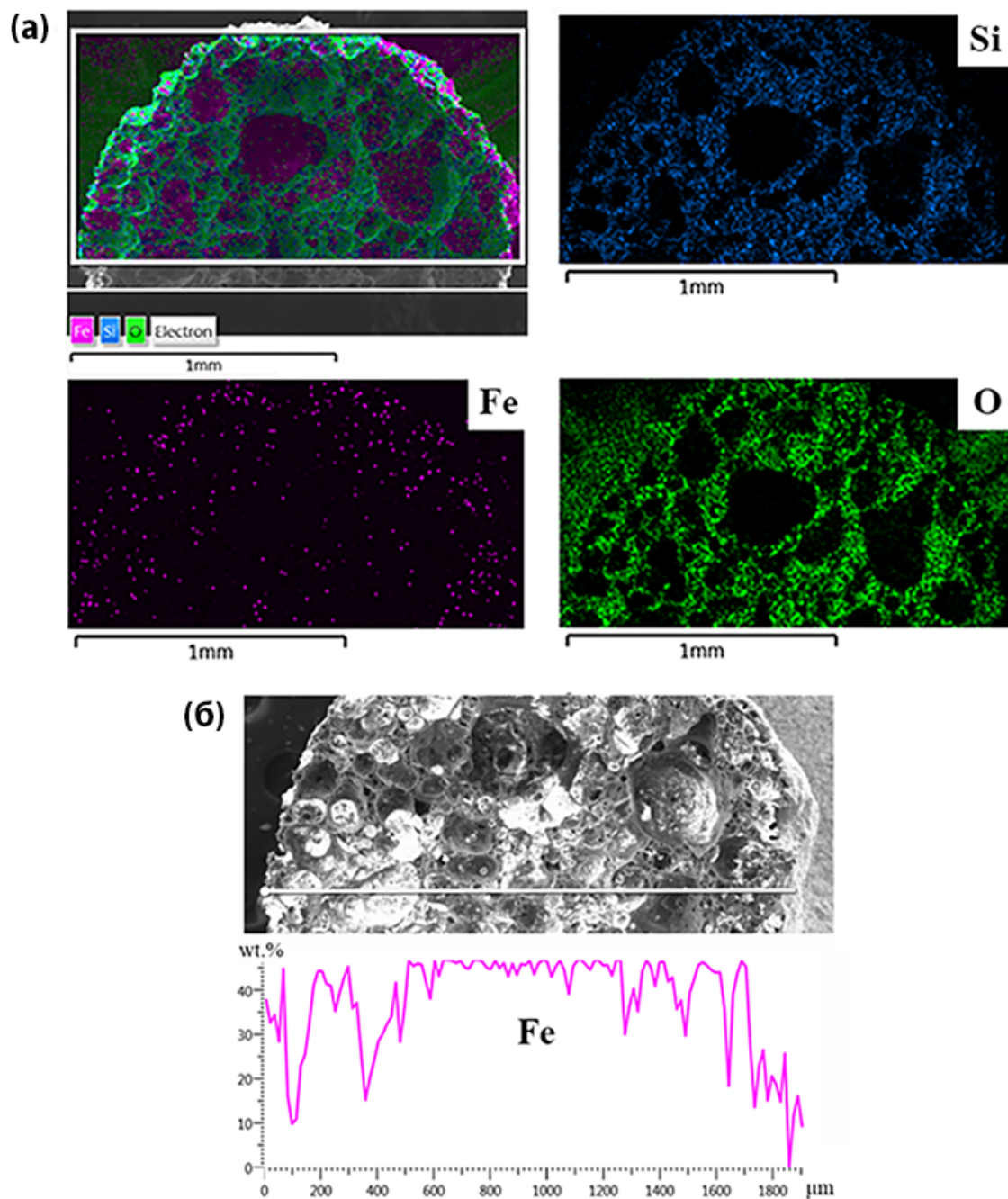
дакле као „површински слој“ у инструменту. На Слици 20 (спољна површина сфере) и на Слици 21 (попечни пресек унутрашње сферне површине, која је снимљена као површински слој) приказана је порозна површина са одговарајућом количином депонованог гвожђа.



Слика 20. EGS@APTES-GT ЕДС мапирање спољашње површине сфере са расподелом елемената Fe, Si и O [111]

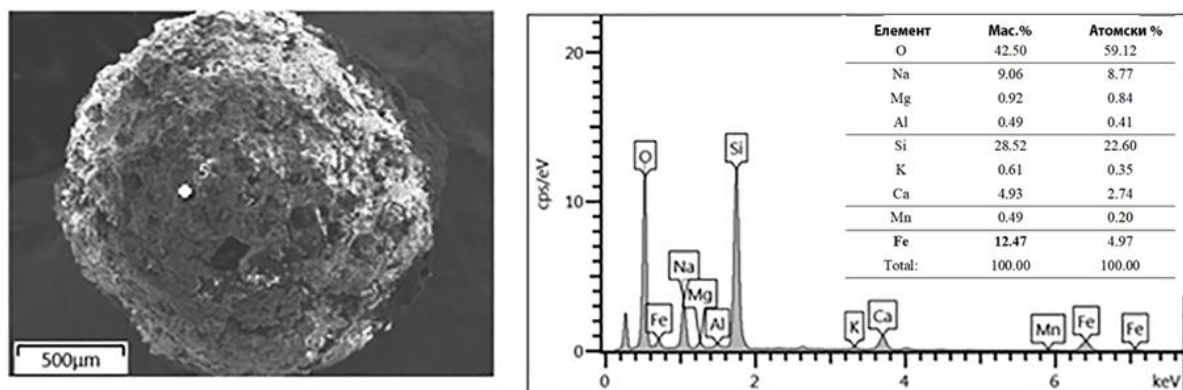
Резултати мапирања са Слика 21а и 21б указују на то да је гвожђе распоређено по површини попречног пресека и очигледно је да је GT ушао у поре, и формирао мању

количину GT у области центра сфере. Концентрација гвожђа континуално опада од спољашње површине до центра сферне честице. Резултати мапирања су показали присуство гетита са великим бројем активних места за адсорпцију As(V) и фунгицида.

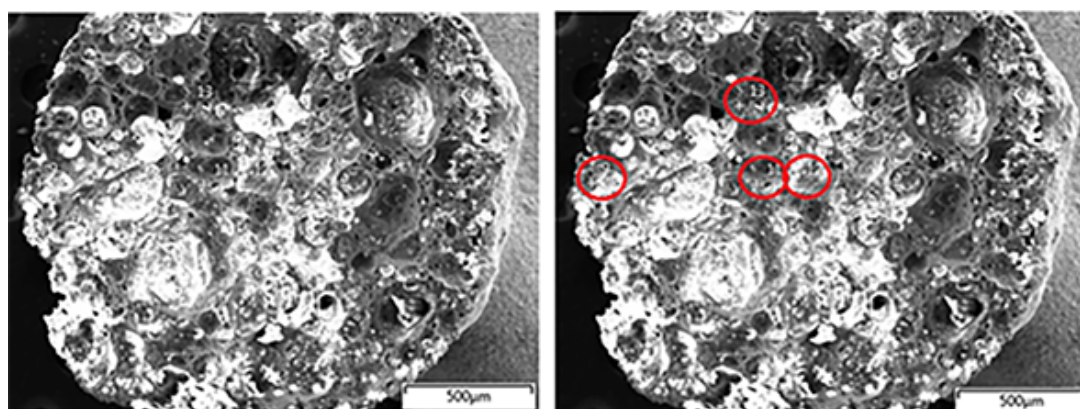


Слика 21. Мапирање распореда елемената на попречном пресеку сфере EGS@APTES-GT (а) и (б) расподеле концентрације гвожђа на пресеку сфере [111]

Резултати ЕДС анализе, приказани на Сликама 22-24 показују да EGS@APTES-GT садржи углавном Si, O и Fe са траговима Na, Ca, Mg, Mn, K и Al, пошто EGS материјал добија се у процесу рециклаже.

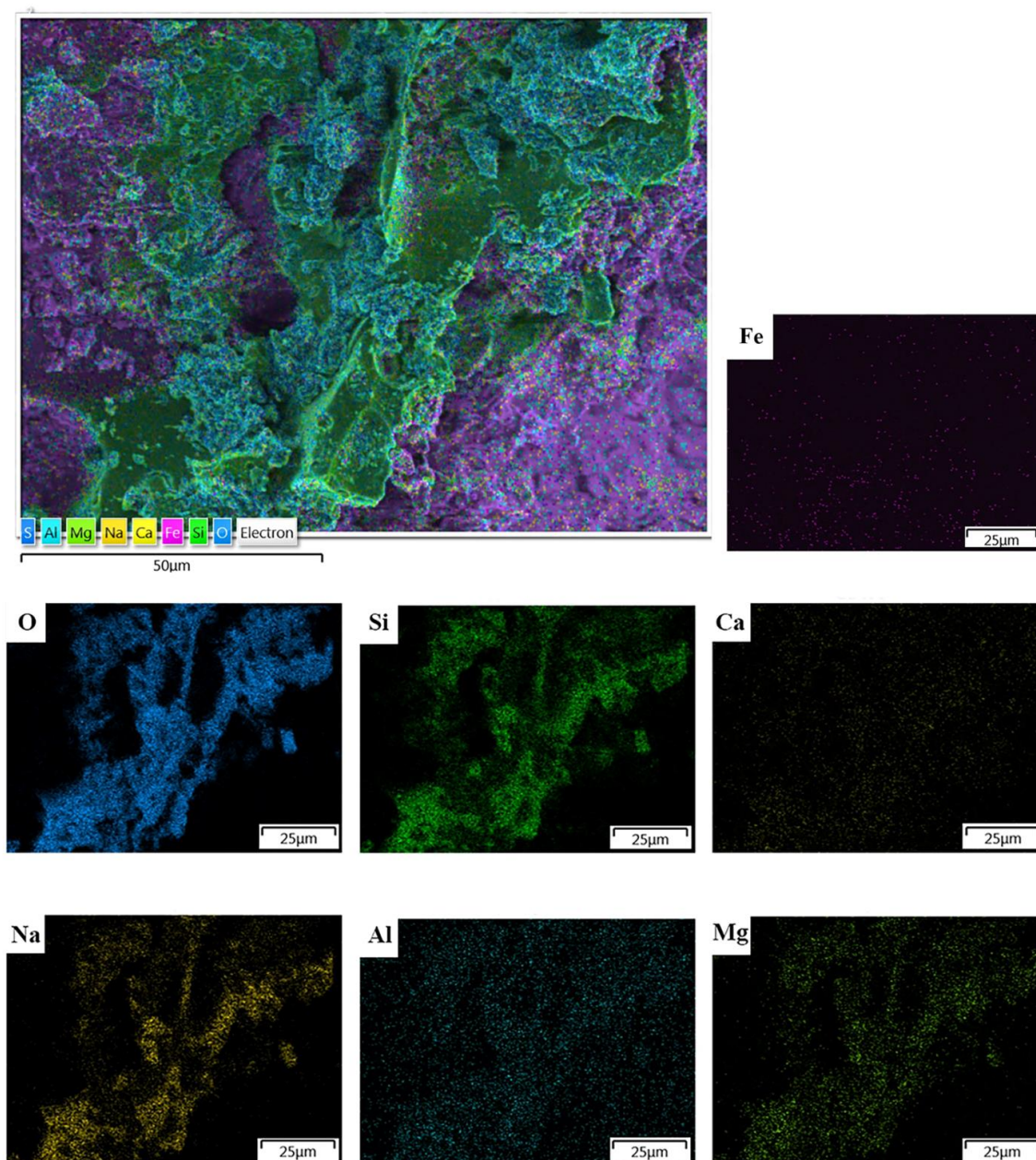


Слика 22. ЕДС спектар показује елементарни састав спољашње површине EGS@APTES-GT у изабраној тачки [111]



Елемент	Мас. %			
	No. 9	No. 11	No. 12	No. 13
O	45.51	45.85	40.88	46.34
Na	8.84	9.98	1.82	11.04
Mg	1.15	1.14	0.21	1.07
Al	0.85	1.06	0.46	0.78
Si	32.31	32.66	24.36	33.76
K	0.71	0.83	2.00	0.66
Ca	8.12	7.77	25.35	5.99
Fe	2.51	0.69	4.92	0.35

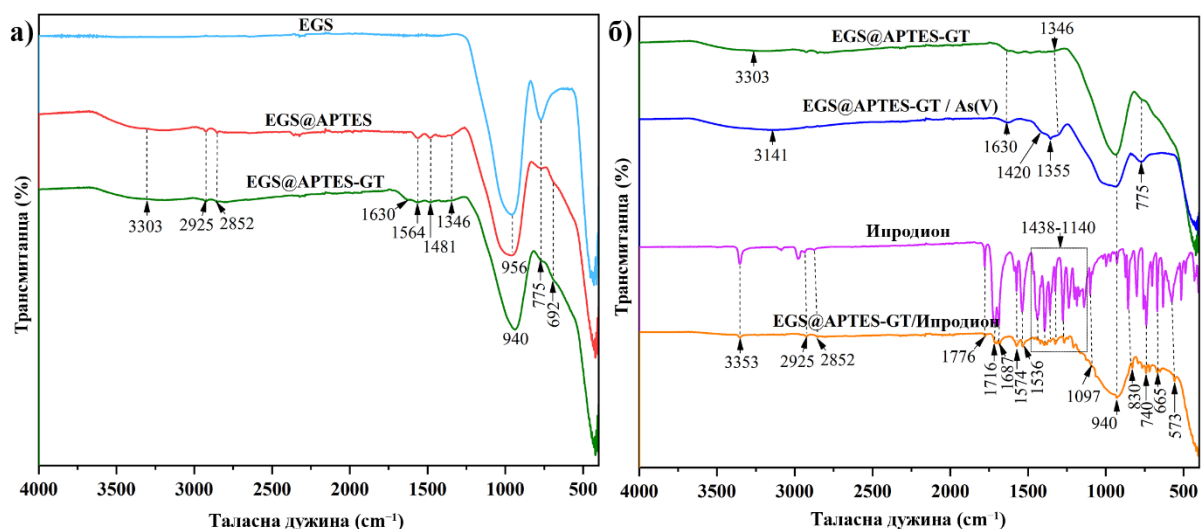
Слика 23. ЕДС спектар показује елементарни састав EGS@APTES-GT на површини попречног пресека у изабраним означеним тачкама [111]



Слика 24. EGS@APTES-GT ЕДС мапирање спољашње површине сфере са расподелом концентрације елемената [111]

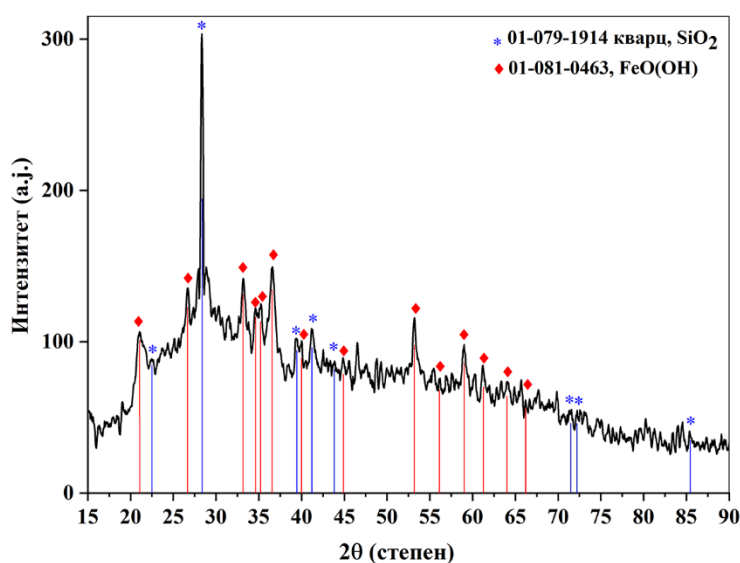
9.1.3. Карактеризација структуре (FTIR и XRD анализа)

FTIR спектри: чистих експандираних стаклених сфера (EGS), аминофункционализованих експандираних стаклених сфера (EGS@APTES) и сфера са исталоженим гетитом (EGS@APTES-GT), пре и после адсорпције арсената и ипродиона, је на Сликама 25а и 25б.



Слика 25. FTIR спектри EGS@APTES-GT пре и после адсорпције (а) арсената и (б) ипродиона [111]

XRD дифрактограм узорка EGS@APTES-GT приказан је на Слици 26.



Слика 26. XRD дифрактограм узорка EGS@APTES-GT [111]

FTIR спектри EGS-а (слика 25а) показују карактеристичне вибрације трака Si-O-Si и Si-O на око 940 cm^{-1} и 775 cm^{-1} [144,145]. Нова широка трака на 3200 cm^{-1} у спектру EGS модификован са APTES и гетитом представља истежуће вибрације N-H и O-H група [92]. Поред тога, нове траке примећене на $2925\text{--}2852/1481\text{--}1346$ и $1564/692\text{ cm}^{-1}$ потичу од истежућих и савијајућих вибрација C-H метил и метиленске групе и N-H савијајуће вибрације амино група у EGS@APTES. Интензитет ових трака опада уз истовремену

појаву нове траке на 1630 cm^{-1} , која потиче од савијајућих вибрација О-Н група у Fe-OH, након EGS@APTES модификације са гетитом [115].

Пораст интензитета траке на 775 cm^{-1} у EGS@APTES-GT/As(V) (Слика 25б) је последица комплексирања окси-анјон арсената са ОН групама на површини адсорбента формирањем As-O-Fe везе [146]. Даље, разлике у интензитету трака, померању максимума и изглед трака у области од $1420\text{--}1355\text{ cm}^{-1}$ указују на различите интеракције везивања арсената са функционалним групама на површини. У FTIR спектру EGS@APTES-GT/Ипродион појава нових пикова потврђује ефикасно уклањање ипродиона. Траке у области $1776\text{--}1574\text{ cm}^{-1}$ се приписују карбонилним групама (Слика 25б) које се простиру на вибрације из адсорбоване структуре ипродиона. Симетричне вибрације C=C групе у скелету ароматичног прстена појављују се на 1536 cm^{-1} , док се једна јавља на 1438 cm^{-1} приписује псеудосиметричном N-C=O истезању у имидазолдин-2,4-дион групи. Деформационе вибрације изопропилне групе примећене су на 1363 cm^{-1} [127]. Због сложености структуре ипродиона, односно присуства 3,5-дихлорофенила, 2,4-диоксоимидазолидина, карбоксамида и изопропила (Слика 9), доприносе постизању различитих интеракција са функционалношћу површине EGS@APTES-GT. Присуство диполарне/поларизујуће структуре 3,5-дихлорофенила и 2,4-диоксоимидазолидина, места везивања протона у 2,4-диоксоимидазолидин и карбоксамидним деловима и места отпуштања протона у амидним групама и неполярној изопропил групи доприносе богатству међуфазне интеракције адсорбат/адсорбент. Претпоставља се да електростатичко привлачење негативно наелектрисаних врста и позитивне површине адсорбента имају доминантну улогу у процесу адсорпције [144].

Дифрактограм припремљеног хибридног адсорбента је приказан на Сlici 26. Резултати анализе EGS@APTES-GT потврђују присуство гетита, $\alpha\text{-FeOOH}$ фазе са максимумима дифракционим под угловима дифракције од $21,1^\circ$, $26,3^\circ$, $33,2^\circ$, 45° , $53,1^\circ$ и 59° , а у складу са базама података JCPDS PDF бр. 01-081-0463 [145]. EGS се углавном заснивају на кристалним фазама силицијум диоксида, као што је кварц.

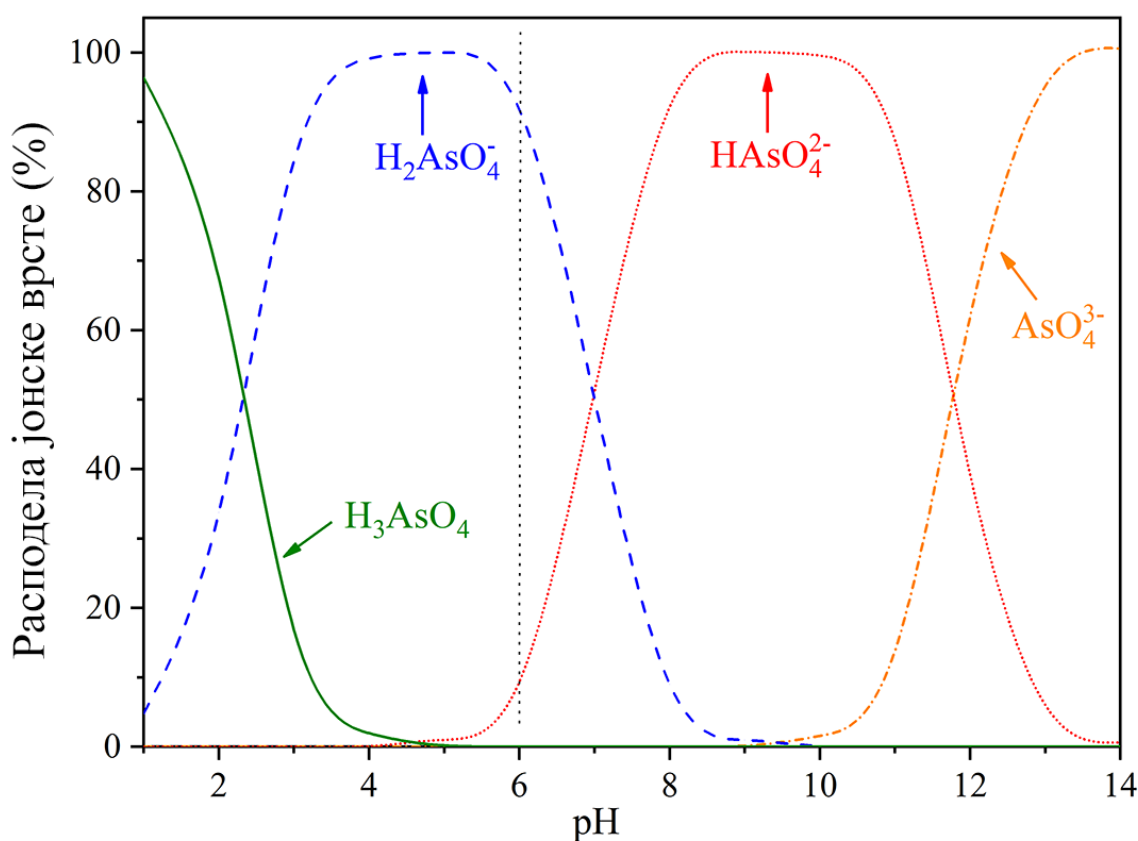
9.2. Својства серијске адсорпције EGS@APTES-GT

Фактори који утичу на ефикасност адсорпције су рН вредност, концентрације компонената, концентрациони односи метала: лиганд, температуре раствора. Од ових

фактора зависи јонска специјација (врсте) у раствору и површинска јонизација адсорбента.

9.2.1. Утицај рН раствора на ефикасност адсорбента

Резултати одређивања pH_{PZC} за EGS@APTES-GT (8.04) сугеришу да се ефикасно уклањање оксианиона може постићи при $pH < pH_{PZC}$. Тако је изабран оптималан рН 7 за поновно уклањање As(V) и ипродиона. Спецификација јона As(V) зависна од рН је изведена коришћењем софтвера МИНТЕК 3.0 (Слика 27). Избор оптималног рН обезбеђује услове за постизање доброг капацитета адсорпције, али и за разумевање ефикасности адсорпције у опсегу рН вредности од 2-13. То би могло да указује на применљивост EGS@APTES-GT за примену у води са широким опсегом рН. То ће бити предмет даљих истраживања.



Слика 27. Дистрибуциони дијаграм, добијене врсте As(V) јона, добијена коришћењем софтвера МИНТЕК 3.0 ($C_i = 4.83 \text{ mg dm}^{-3}$ за As(V), $T = 25^\circ \text{C}$) [111]

Према As(V) специјацији постоји у молекуларном облику (H_3AsO_4) при $\text{pH} < 2$. При вишим pH долази до равнотеже ањонских облика арсената. На Слици 25 може се видети, да се у широком опсегу pH, As(V) појављује углавном као ањонске врсте и има вредности константи дисоцијације (pK_a) 2,3, 7,0 и 11,5. Јон As(V) се појављује у pH опсегу од 2 до 11 као врсте $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$ и HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . Ово стање у великој мери утиче на процес адсорпције у зависности од површинских својстава адсорбента, односно pH_{PZC} вредности.

9.2.2. Изотерме адсорпције

Изотерме адсорпције су модели који описују дистрибуцију врста адсорбата између чврсте и течне фазе и важна су за разумевање механизма адсорпције. У овој студији, модели изотерме Langmuir, Freundlich и Temkin коришћени су за описивање односа између адсорбоване количине арсената и ипродиона на хибридном EGS@APTES-GT адсорбенту. У ту сврху се у адсорпцији користе ањонски загађивач As(V) и ипродион као неутрални загађивач [146]. Вредности адсорпционог капацитета (q_{max}), параметара модела и коефицијената детерминације (R^2) за сваки коришћени модел изотерме добијени методом нелинеарног уклапања, приказани су у Табели 4.

Вредности коефицијента за Langmuir -ов модел уклапања биле су 0,98 и 0,96 за адсорпцију арсената и ипродиона, респективно. Ови резултати указују на једнослојну покривеност загађивача на површини EGS@APTES-GT [115]. Капацитет адсорпције EGS@APTES-GT се повећавао са повећањем радне температуре. Израчунате вредности q_{max} на 318 K биле су 56,11 и 114,0 mg g^{-1} за арсенат и ипродион, датим редом. Суштинска карактеристика Langmuir-ове изотерме може се изразити помоћу израчунате R_L [92] вредности и добијених као резултати овог истраживања на основу једначине (8) приказани су у Табели 4. Вредности R_L на свим температурама и за све коришћене загађиваче указују да су процеси адсорпције повољни [147].

Табела 4. Параметри адсорпционих изотерми ($Ci[As(V)]=4.83 \text{ mg dm}^{-3}$, $Ci[\text{Ипродион}]=9.81 \text{ mg dm}^{-3}$, $pH\ 7$, $t=120 \text{ min}$, $m/V=0.1-1.0 \text{ g L}^{-1}$).

Модели и параметри		Температура (K)		
		298	308	318
As(V) адсорпција				
Langmuir	$q_{\max}, (\text{mg g}^{-1})$	51,01±5,26	53,58±5,59	56,11±5,92
	$K_L, (\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1})$	1,097±0,21	1,121±0,22	1,155±0,22
	R_L	0,159±0,01	0,156±0,02	0,152±0,02
	R^2	0,980	0,980	0,981
Freundlich	$K_F, (\text{mg g}^{-1})$	25,17±0,13	26,92±0,14	28,89±0,16
	$(\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1})^{1/n}$			
	$1/n$	0,593±0,02	0,602±0,02	0,610±0,02
	R^2	0,999	0,999	0,999
Temkin	$A_T, (\text{dm}^3 \text{ g}^{-1})$	23,01±6,90	24,13±7,30	25,47±7,76
	$B, (\text{mg g}^{-1})$	7,855±1,17	8,116±1,23	8,377±1,29
	R^2	0,900	0,896	0,894
Ипродион адсорпција				
Langmuir	$q_{\max}, (\text{mg g}^{-1})$	94,28±7,04	103,7±8,39	114,0±9,70
	$K_L, (\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1})$	2,087±0,43	2,012±0,43	1,963±0,43
	R_L	0,047±0,03	0,048±0,03	0,049±0,03
	R^2	0,957	0,955	0,956
Freundlich	$K_F, (\text{mg g}^{-1})$	54,19±1,26	59,23±1,15	65,09±1,09
	$(\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1})^{1/n}$			
	$1/n$	0,367±0,13	0,386±0,10	0,407±0,08
	R^2	0,988	0,992	0,994
Temkin	$A_T, (\text{dm}^3 \text{ g}^{-1})$	40,75±10,6	42,98±13,2	43,44±14,1
	$B, (\text{mg g}^{-1})$	16,04±1,43	17,13±1,85	18,56±2,20
	R^2	0,962	0,945	0,935

Коефицијенти корелације показују најбољу усклађеност са моделом Freundlich-ове изотерме. Резултати адсорпције добијени из нелинеарног Freundlich-овог модела приказани су у Табели 4. Адсорпциони систем се сматра повољним када је вредност параметра $1/n$ у распону од 0,1 до 0,5, док је у опсегу од 0,5 до 1,0 умерено повољан [47]. На основу високог степена подударности приказаног у Табели 4, може се закључити да је EGS@APTES-GT ефикасан адсорбент за уклањање арсената и ипродиона, формирајући вишеслојну адсорбатну структуру.

Резултати из Табеле 4 указују на сложен механизам адсорпције који настаје комбинацијом физиосрпције, која углавном уклања ипродион и хемисорпције, која преовладава у комплексирању арсенатних врста.

Параметар A_T (Lg^{-1}) из Temkin-овог модела изотерме представља константу која одражава максималну енергију везивања. Позитивне вредности параметра B из Табеле 4 односе се на варијације енергије адсорпције, указује да су реакције адсорпције ендотермне [148].

Због велике порозности експандираних стаклених агрегата, органски молекули као што су фунгициди, без обзира на њихову величину, лако дифундују кроз материјал, што резултира већом ефикасношћу адсорпције у поређењу са неорганским загађивачима [149].

Капацитети адсорпције EGS@APTES-GT за арсенат и ипродион су упоређени са онима наведеним у литератури (Табела 5). Експериментални услови укључују параметре као што су концентрација, рН опсег, температура и однос масе и запремине адсорбента. Табела 5 даје преглед ових података, наглашавајући да EGS@APTES-GT, високо порозан и функционализован адсорбент, показује одлична својства адсорпције. Важно је напоменути да нема претходних резултата о адсорпцији ипродиона коришћењем адсорбујућих материјала на бази рециклираног стакла модификованог гетитом.

Табела 5. Поређење са (фунгицида Ипродиона и Азоксистробина, As(V) са различитим адсорбентима

Адсорбент	Загађивач	Услови	q_e (mg g ⁻¹)	Модели изотерми	Реф
FeOОН имобилисан на биоразградивом	As(V)	$C_i=10$ ppm, $T=30$ °C,	9,21	Langmuir	[150]

праху корена (отпадна биомаса)		$pH=9.0,$ $m/V=1 \text{ g L}^{-1}$				
Летећи пепео импрегниран гетитом	As(V)	$C_i=5,0 \text{ ppm},$ $T= 45 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $pH=6,0\pm 0,1,$ $m/V=0,2-2,0 \text{ g L}^{-1}$	31,7	Langmuir	[115]	
Летећи пепео импрегниран магнетитом	As(V)	$C_i=5,0 \text{ ppm},$ $T= 45 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $pH= 6,0,$ $m/V=0,2-2,0 \text{ g L}^{-1}$	19,1	Langmuir	[92]	
a) Магнетит b) NC-MA/L- MG c) MC-O/NC-L- MG	As(V)	$C_i=20,0 \text{ ppm},$ $T= 45 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $pH= 6,0\pm 0,1,$ $m/V=\text{није дато}$	a) 91,2 b) 85,3 c) 18,5	Freundlich	[150]	
Cell-MG хибридне мембране	Азоксистробин	$C_i=6,1 \text{ ppm},$ $T= 25 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $pH= 6,0,$ $m/V=0,11-1,11 \text{ g L}^{-1}$	35,3	Langmuir	[127]	
	Ипродион	$C_i=5,1 \text{ ppm},$ $T= 25 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $pH= 6,0,$ $m/V=0,11-1,11 \text{ g L}^{-1}$	30,2			
a) Багаса од шећерне трске b) Љуска кикирикија	Ипродион	$C_i=30 \text{ ppm},$ $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $m/V=2,0 \text{ g L}^{-1}$	a) 25,5 b) 2,16	Langmuir Freundlich	[151]	

Сфере од рециклованог стакла модификоване са АPTES-ом и гетитом (EGS@APTES-GT)	As(V)	$C_i=4,83 \text{ ppm},$ $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $pH = 7,0 \pm 0,1,$ $m/V=0,1-1,0 \text{ g L}^{-1}$	51,0	Freundlich Langmuir Temkin	У овом раду
	Ипродион	$C_i=9,81 \text{ ppm},$ $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $pH = 7,0 \pm 0,1,$ $m/V=0,1-1,0 \text{ g L}^{-1}$	94,3	Freundlich Langmuir Temkin	У овом раду

9.2.3. Термодинамика

У пракси заштите животне средине, енергетски и ентропијски параметри су од кључног значаја за одређивање спонтаности и изводљивости процеса. Термодинамички параметри представљају важне индикаторе за процену практичне примене испитиваног адсорбента.

Вредности Гибсове слободне енергије ($\Delta G^{\ominus}$), стандардне промене енталпије ($\Delta H^{\ominus}$) и стандардне промене ентропије ($\Delta S^{\ominus}$) за адсорпцију загађивача на EGS@APTES-GT при три температуре (298, 308 и 318 K) одређене су применом једначина 11-13. Вредности $\Delta H^{\ominus}$ и $\Delta S^{\ominus}$ изведене су из нагиба и одсечка графика $(\ln K_L) = f(1/T)$, а заједно са израчунатим вредностима $\Delta G^{\ominus}$ приказане су у Табели 6.

Табела 6. Термодинамички параметри израчунати за EGS@APTES-GT адсорбент

Адсорбат	$\Delta G^{\ominus} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$			$\Delta H^{\ominus} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S^{\ominus} \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$	R^2
	298 K	308 K	318 K			
Арсенат	-40,99	-43,15	-45,16	21,3	208,9	0,996
Ипродион	-43,53	-45,03	-46,54	1,34	150,5	0,991

Негативне вредности $\Delta G^{\ominus}$ указују на спонтаност процеса адсорпције, док позитивна вредност $\Delta H^{\ominus}$ потврђује да је адсорпција на EGS@APTES-GT повољнија на повишеним температурама, Поремећај хидратационих сфера воде и транспорт загађујућих материја кроз раствор, унутар пора и преко површинског граничног слоја постају интензивнији процеси на вишим температурама, што доприноси ефикаснијем

уклањању ипродиона. Овај ефекат је посебно изражен за систем EGS@APTES-GT/As(V).

Позитивна вредност ΔH° указује на ендотермну природу процеса, док позитивна вредност ΔS° сугерише повећање случајности на интерфејсу чврсте и течне фазе. Резултати адсорпционе студије показују да хемисорпција и физиосорпција доминирају у уклањању арсената и ипродиона. Ови закључци потврђени су и анализом FTIR спектра EGS@APTES-GT пре и после адсорпције (Слика 25).

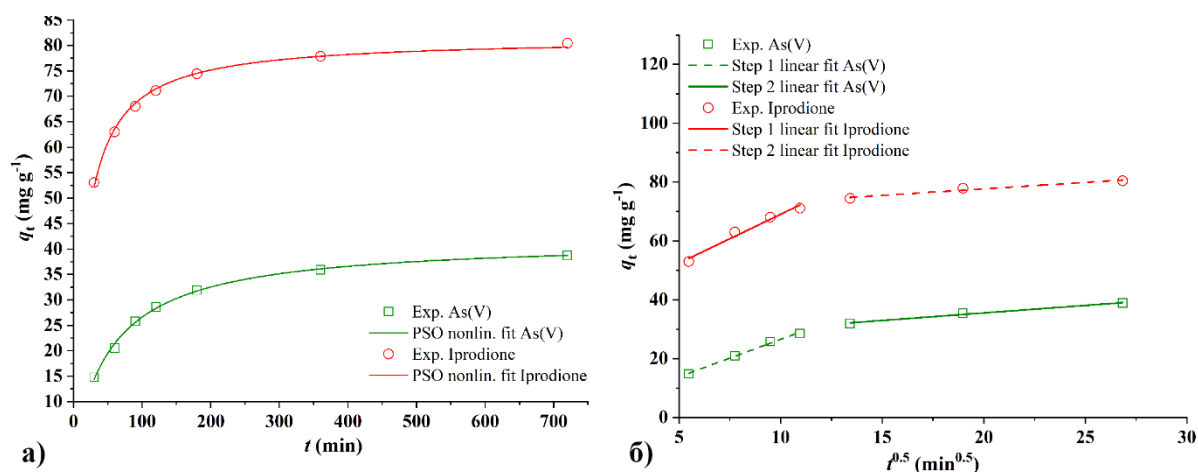
9.2.4. Кинетика адсорпције

Да би се процениле кинетичке перформансе EGS@APTES-GT и истражили механизми преноса масе током адсорпције, примењени су различити модели [91,152]. Параметри добијени прилагођавањем промене концентрације у зависности од времена приказани су у Табели 7. За ову анализу коришћена су четири кинетичка модела: кинетички модел псеудо-другог реда (ПСО), Elovich-ев кинетички модел и модел дифузије унутар честица који су предложили Weber-Morris (WM).

Табела 7. Кинетички подаци добијени ПСО, Elovich и модел дифузије унутар честица за арсен (V) ($C_i=4.83 \text{ mg dm}^{-3}$) и ипродион ($C_i=9.81 \text{ mg dm}^{-3}$) адсорпцију користећи хибридни адсорбент EGS@APTES-GT на 298K, pH 7.0 ± 0.1 и однос маса/запремина 0.1 g L^{-1}

Модел	Параметар	As(V)	Ипродион
Псеудо-другог реда	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$4.18 \times 10^{-4} \pm 2.1 \times 10^{-5}$	$7.25 \times 10^{-4} \pm 3.1 \times 10^{-5}$
	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	41.83 ± 0.47	81.52 ± 0.57
	R^2	0,997	0,996
Elovich	$\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	2.13 ± 0.51	244.9 ± 235.1
	$\beta \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.130 ± 0.01	0.119 ± 0.02
	R^2	0,966	0,921
Weber-Morris Корак 1 (Филм/интра- честична дифузија) Корак 2 (Равнотежа)	$k_{id1} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}\text{)}$	2.54 ± 0.14	3.318 ± 0.38
	$C_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1.10 ± 1.18	35.87 ± 3.26
	R_1^2	0,994	0,975
	$k_{id2} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}\text{)}$	0.511 ± 0.05	0.439 ± 0.08
	$C_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	25.30 ± 1.05	68.90 ± 1.69
	R_2^2	0,990	0,966

Процеси адсорпције су најбоље описани ПСО моделом (Табела 7), што указује на присуство хемисорпционих механизма адсорпције за As(V) [115,142,153] и физичке апсорпције за ипродион [127]. Коефицијенти корелације (R^2) добијени помоћу Weber-Morris-овог модела били су већи у случају арсената, што је у складу са резултатима добијеним применом ПСО модела. На основу максималних равнотежних капацитета адсорпције, секвенца селективности хибридног адсорбента може се описати као: Ипродион > арсенат.



Слика 28. Модел реакције псеудо-другог реда (а) и дијаграми модела дифузије унутар честица подељени у два различите фазе (б) за адсорпцију арсена и ипродиона EGS@APTES-GT адсорбентом [111]

Две линеарне корелационе криве, добијене применом модела дифузије унутар честица предвиђају два доминантна узастопна процеса адсорпције (Слика 26). Први корак представља брзу кинетику, док други корак прати веома споро постизање равнотеже. Већи ефекат адсорпције фунгицида, указује на већу отпорност и спорији јонски транспорт услед дифузије унутар честица. Први линеарни корак објашњава спољашњи пренос масе из раствора у расутом стању на најдоступније површине адсорбента. Други корак открива дифузионе процесе кроз порозну структуру адсорбента према унутрашњим површинским активним местима, што омогућава специфичне интеракције између адсорбата и адсорбента. Овај корак је у великој мери условљен порозношћу адсорбента, густином пора, укупном запремином пора и расподелом величине пора. У овом другом кораку процес адсорпције се наставља споријим темпом све док се не достигне засићење доступних адсорптивних места [115,147,153].

9.3. Параметри адсорпције EGS@APTES-GT у колони са фиксним слојем

Тестирање потенцијалне применљивости EGS@APTES-GT спроведено је у истраживању на колони како би се испитала ефикасност уклањања арсената и ипродиона. За пројектовање и оптимизацију процеса адсорпције у фиксној колони примењени су различити математички модели ради предвиђања криве пробоја испитиваног система.

У овој истраживању коришћени су модели Yoon-Nelson (Y-N), Bohart-Adams (Б-А) и Thomas за предвиђање динамичког понашања адсорпције арсената и ипродиона на хибридни адсорбент EGS@APTES-GT у колони са фиксним слојем.

Табела 8. Параметри модела Bohart-Adams, Yoon-Nelson и Thomas за адсорпцију As(V) и ипродиона на EGS@APTES-GT хибридни материјал у колони са фиксним слојем.

Модели колоне/параметри		Брзина струје (cm ³ min ⁻¹)		
		0,5	1,0	1,5
As(V)				
Bohart-Adams (B-A)	$K_{BA} (dm^3 mg^{-1} min^{-1})$	0,082±0,002	0,155±0,003	0,224±0,007
	$N_0 (mg dm^{-3})$	41,62±0,236	36,86±0,248	32,24±0,313
	R^2	0,998	0,998	0,996
Yoon-Nelson (Y-N)	$K_{YN} (min^{-1})$	0,788±0,017	0,748±0,017	0,755±0,022
	$\theta (min)$	5,558±0,031	4,923±0,033	4,305±0,042
	R^2	0,998	0,998	0,996
Thomas	$K_{TH} (dm^3 mg^{-1} min^{-1})$	0,163±0,004	0,155±0,003	0,156±0,004
	$q_0 (mg g^{-1})$	41,62±0,236	36,86±0,248	32,24±0,312
	R^2	0,998	0,998	0,996
Ипродион				
Bohart-Adams (B-A)	$K_{BA} (dm^3 mg^{-1} min^{-1})$	0,060±0,001	0,123±0,001	0,201±0,002
	$N_0 (mg dm^{-3})$	89,81±0,293	80,06±0,172	70,51±0,148
	R^2	0,998	0,999	0,999
Yoon-Nelson (Y-N)	$K_{YN} (min^{-1})$	0,594±0,012	0,603±0,007	0,657±0,007
	$\theta (min)$	11,80±0,038	10,52±0,023	9,266±0,020
	R^2	0,998	0,999	0,999
Thomas	$K_{TH} (dm^3 mg^{-1} min^{-1})$	0,121±0,002	0,123±0,001	0,134±0,001

$q_0 (mg\ g^{-1})$	89,73±0,292	80,00±0,172	70,45±0,148
R^2	0,998	0,999	0,999

Утврђено је да су вредности коефицијента корелације за све моделе високе, што указује на то да су експериментални подаци у сагласности са подацима предвиђеним моделом (Табела 8). Вредности N_0 и константа K_{BA} , добијене из Bohart-Adams-овог модела, опадају са повећањем протока, што се може приписати недовољном времену за ефикасну интеракцију између адсорбата и адсорбента.

9.4. Десорпција

Важно својство адсорбента је његова способност регенерације, која у великој мери одређује његову дуговечност. Ефикасност адсорбентног материјала може се смањити током употребе, што подразумева таложење различитих врста материја, зачепљење пора, уништавање или блокирање активних места, итд. Такав утицај се одражава на број оперативних циклуса адсорпције/десорпције, чиме се директно утиче на економску исплативост и еколошку одрживост процеса. Процес регенерације коришћеног адсорбента може се поновити више пута, али регенерисани адсорбент има смањен капацитет адсорпције у поређењу с некоришћеним.

Ако се одлагање истрошених адсорбената не решава на одговарајући начин, може доћи до еколошких проблема, као што је континуирано накупљање високо загађених адсорбената који могу постати извор испирања загађивача. Применом адекватних техника регенерације и безбедног одлагања исцрпљених адсорбената могу се побољшати ефикасност адсорпције и економска одрживост процеса, чиме се омогућава успостављање затвореног циклуса у уклањању загађивача. Ово смањује укупне трошкове, побољшава процесе регенерације и производње адсорбената, смањује количину отпада и решава проблем одлагања отпада.

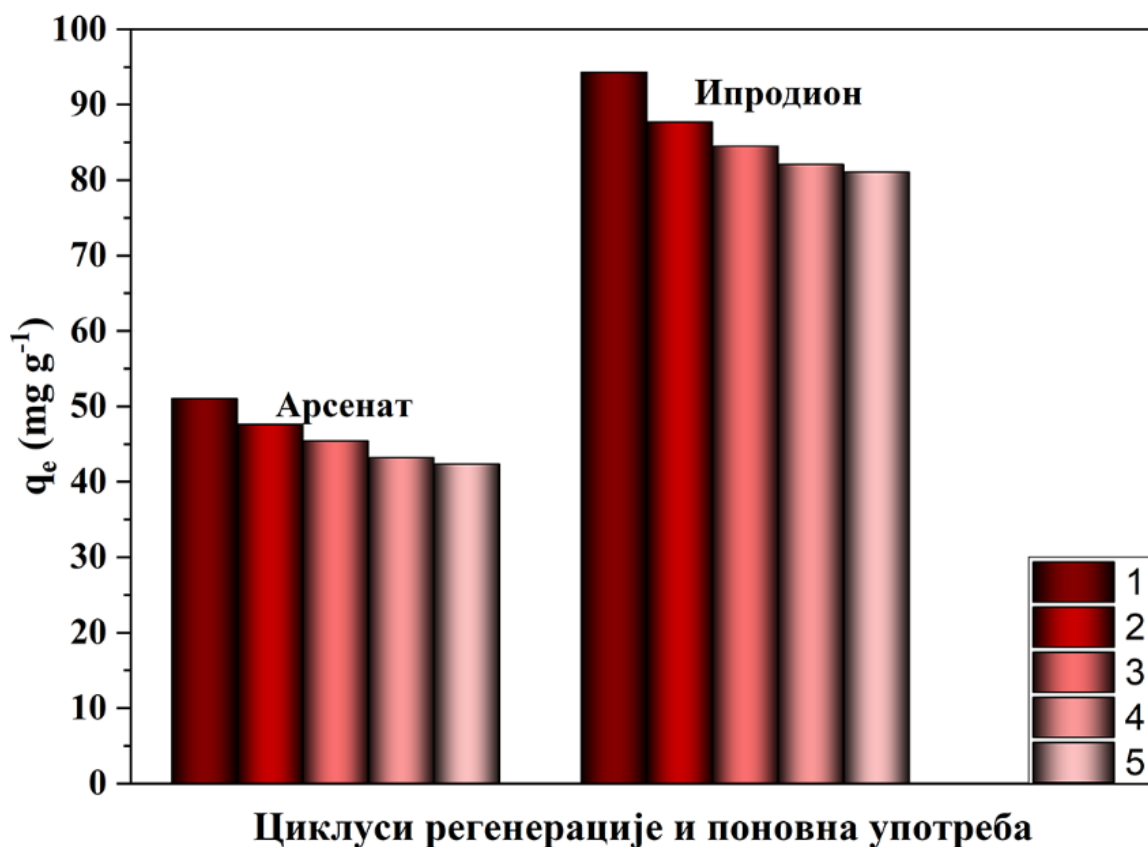
Оптимизација поступка десорпције урађена је кроз процену ефективних комбинација средстава за десорпцију уз минималну деградацију својстава адсорбента и његовог капацитета. У процесима десорпције арсена и ипродиона установљено је да су алкални регенеративни агенси или неорганске соли дали оптималне резултате. Кисели регенеративни агенси, са друге стране, узрокују деградативни утицај на растварање гвожђа и оштећење површине адсорбента, што доводи до смањења ефикасности

адсорпције. Ово је примећено као смањење од око 15% у односу на резултате приказане на Слици 29, где је уклањање As(V) смањено за 32% након петог циклуса, што доводи до краћег периода употребе адсорбента.

Утврђено је да је најбољи систем десорпције за ипродион натријум хидроген карбонат (NaHCO₃, 4%) или натријум хлорид (NaCl, 4%), док је за десорпцију арсената најбоља смеша NaOH (2%)/NaCl (2%). Десорпција фунгицида повећава се са порастом pH и јонске јачине раствора (0,001, 0,01 и 0,1 mol dm⁻³ KNO₃), што указује на механизам физиорпције.

Капацитет адсорпције EGS@APTES-GT, пре и после корака регенерације, q_i и $q_{(i+1)}$ коришћен је за израчунавање ефикасности регенерације (RE, %) у следећим радним условима: маса адсорбента 10 mg, 10 mL раствора загађивача, све у концентрацији од 5 mg dm⁻³ и pH 7. Ефикасност регенерације израчуната је према једначини (24):

$$RE = \frac{q_{(i+1)}}{q_i} \times 100 \quad (24)$$



Слика 29. Циклуси регенерације, адсорпција-десорпција за поновљену адсорпцију As(V) и ипродиона на EGS@APTES-GT [111]

Добијени резултати (Слика 29) за As(V) и ипродион показали су низак пад ефикасности адсорпције од 17% и 14%, након петог циклуса поновне употребе, што указује на добру ефикасност EGS@APTES-GT адсорбента у индустријској примени и да задовољава захтеве за реалну примену у оптималним радним условима. Оксиањони се јако одвајају од површине оксида гвожђа због стварања комплекса, било на спољашњој или унутрашњој површини, односно комплекса који укључују обе површине [112,113,154], што важи и за хибридни EGS@APTES-GT адсорбент. С друге стране, слаба електростатичка веза између органске структуре ипродиона може се лако десорбовати било јаким базом (NaOH) или јонским врстама (NaCl). Ефикаснији процес може се постићи коришћењем јаче базе/нуклеофила, а одлука о избору зависи од ефекта десорпције, техничких, економских параметара и утицаја на животну средину.

9.5. Развијене технологије за одлагање исцрпљеног адсорбента и десорпционог раствора

Процеси десорпције, као што су третмани за уклањање загађивача, неизбежно стварају загађену ефлуентну воду и исцрпљени EGS@APTES-GT адсорбент, који је накнадно назван exEGS. Ова студија се фокусира на развој технологије за третман отпадних вода и генерисаних exEGS материјала како би се они прерадили у безопасне или корисне материјале са својствима која су погодна за примену као грађевински материјали. Арсенат у ефлуентној води је стабилизован хемијски, што је обрађено у потпоглављу 8.5.1, док је ипродион подвргнут фото-каталитичкој деградацији, што је описано у потпоглављу 8.5.2.

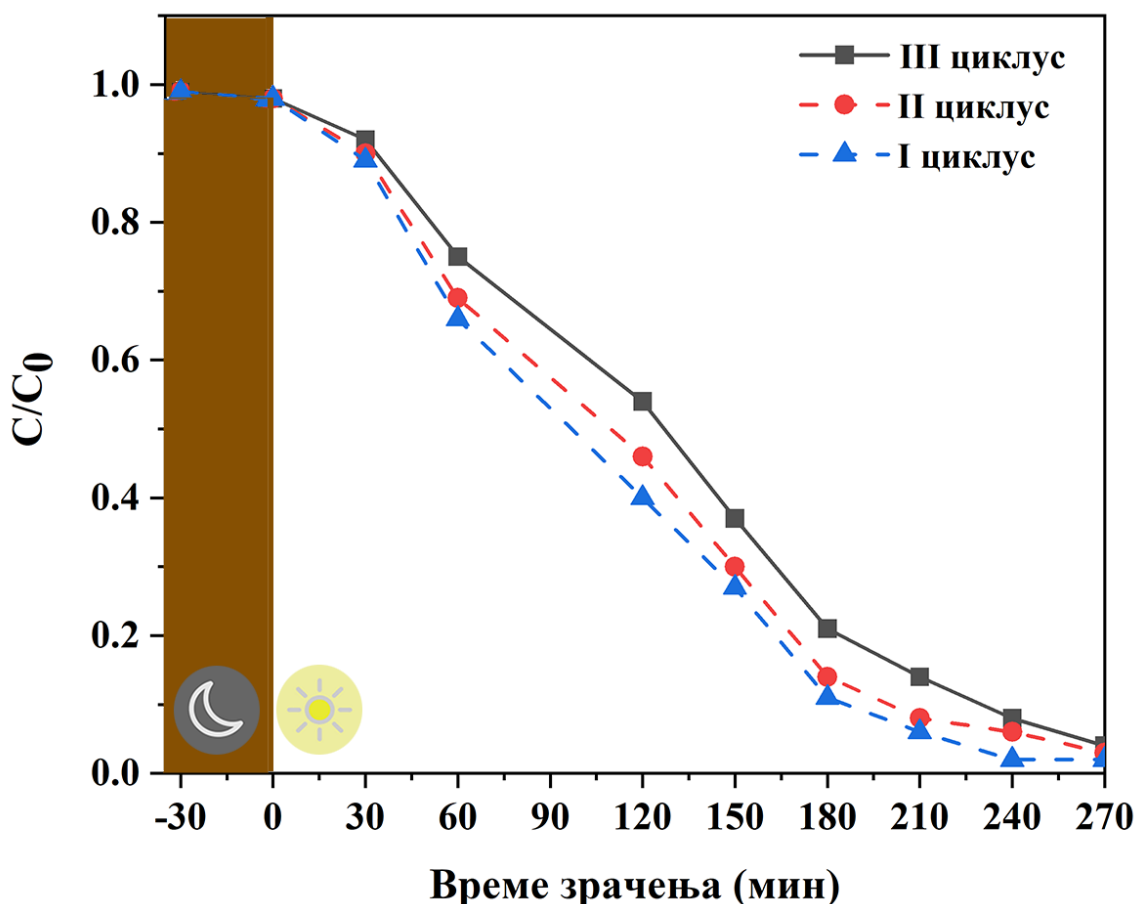
Генерисани exEGS је такође искоришћен као ојачање у композитима на бази незасићене полиестерске смоле. Ови композити су окарактерисани помоћу FTIR технике, као што је приказано у потпоглављу 8.5.3.1, а механичка својства, укључујући затезну чврстоћу, микротврдоћу и динамичко-механичку анализу, истраживана су у потпоглављу 8.5.3.2. Кроз ова истраживања, развој одрживог грађевинског материјала који користи обновљиве ресурсе или отпадне материјале може значајно допринети смањењу негативног утицаја на животну средину.

9.5.1. Студија стабилизације арсената

Након стабилизације десорбованих врста арсената As(V) у ефлуентној води, примењена је метода која користи мешавину раствора FeCl_2 и FeCl_3 или раствор који садржи јоне гвожђа као средство за уклањање преосталог арсената из воде. Резултати показују значајно смањење концентрације арсената, која је опала од 95,14% до 96,86%. Ова висока ефикасност у смањењу концентрације указује на то да применом ових раствора као средства за стабилизацију, арсенат може бити ефикасно уклоњен из водене средине, чиме се побољшава квалитет воде. Поред тога, концентрације арсената у поступно чистој води биле су значајно испод граничних вредности утврђених TCLP тестом. Ови резултати показују да добијене вредности концентрација арсената не само да су испод препоручених граница, већ су такође знатно ниже од максимално дозвољене концентрације од 10 ppb, која је прописана од стране Агенције за заштиту животне средине (ЕПА) [155]. Ово указује на изузетну ефикасност овог метода у уклањању токсичних супстанци из загађених водених система и доприноси побољшању еколошког стања, као и здравља људи и екосистема.

9.5.2. Фотокаталитичка деградација ипродиона

Проучавана је кинетика фотокатализе десорбованог ипродиона при константној дози катализатора у неутралним условима, а добијени резултати су приказани на Слици 30.



Слика 30. Кинетика реакције разградње ипродиона преко ZnO фотокатализатора [111]

При нижим концентрацијама органског загађивача, као што је ипродион, користи се једначина за реакције псеудо првог реда за процену кинетичких параметара фотокаталитичких реакција. За деградацију ипродиона коришћењем ZnO као фотокаталитичког материјала на температури од 25 °C, са почетном концентрацијом $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ и временом реакције од 150 минута, добијени параметри брзине фотокаталитичке деградације су: $K (\text{min}^{-1}) = 0,02267$ и $t_{1/2} (\text{min}) = 30,6$. Ови параметри показују да фотокаталитичка деградација ипродиона прати кинетику првог реда, што значи да је брзина реакције зависна од концентрације ипродиона у раствору. Одређивање количине хемијски потрошеног кисеоника (ХПК) након 270 минута третмана показало је вредност од $176 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, што је испод граничне вредности прописане националним законодавством. Ово указује да је процес фотокаталитичке деградације у складу са еколошким стандардима за третман отпадних вода.

Закључено је да ова метода, заснована на употреби ZnO као фотокаталитичког материјала, представља ефикасан приступ за третман отпадних вода које садрже

ипродион и значи да може бити корисна за смањење концентрације овог органског загађивача у водама.

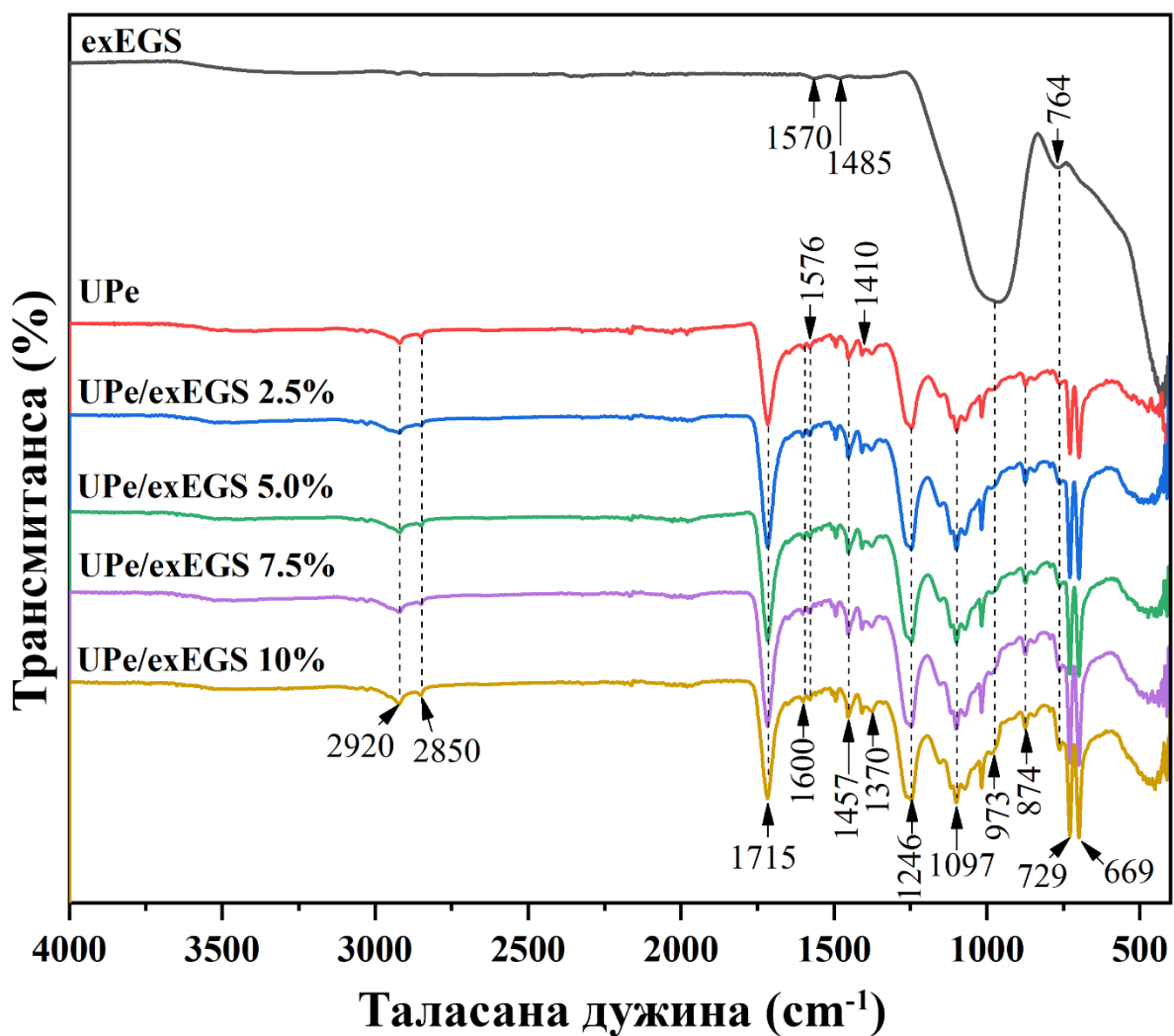
9.5.3. Стабилизација исцрпљеног EGS@APTES-GT материјала у композитима на бази незасићених полиестарских смола

У литератури, студије о развоју адсорбената обично се фокусирају на повећање капацитета за уклањање загађивача и на регенерацију адсорбената, али често занемарују важан аспект као што је коначна фаза одлагања или стабилизације ефлуентне воде и истрошених адсорбената. Ова студија се фокусира на решавање тог проблема, тако што се исцрпљени адсорбент (exEGS), који је генерисан након пет циклуса адсорпционо-десорпционог процеса, користи као ојачање у композитним материјалима на бази незасићене полиестерске смоле (UPe).

На овај начин, одлагање исцрпљеног адсорбента не само да се решава, већ се такође обезбеђује његова поновна употреба у сврхама које су одрживе и могу смањити негативан утицај на животну средину. Ова стратегија представља иновацију у индустрији, јер помаже да се адсорбенти поново интегришу у производе, као што су композити, уместо да се депонују као отпад.

9.5.3.1. FTIR анализа UPe композита

Слика 31 приказује FTIR спектре очврснуте чисте UPe матрице и композита на бази UPe ојачаних млевеним exEGS (даље у раду engl. UPe/exEGS) при њиховом уделу од 2,5 мас. %, 5,0 мас.%, 7,5 мас.%, и 10 мас.%.



Слика 31. FTIR спектри очврсле UPe смоле и композита на бази UPe ојачаних са различитим уделима exEGS (2,5 мас.%, 5,0 мас.%, 7,5 мас.% и 10 мас.%) [111]

Траке уочене на 2920 и 2849 cm^{-1} за UPe и изведене композите приписане су асиметричним и симетричним C-H истежућим вибрацијама, а оне у области 1494-1453 cm^{-1} приписане су C-H савијајућим вибрацијама алифатичких група. Вибрација C=O истежања естарске карбонилне групе примећена је на 1717 cm^{-1} , док су траке на 1600 и 1576 cm^{-1} приписани незасићеним везама C=C присутним у UPe ароматичној структури и полистиренским умреженим полимерима формираним током формирања композита. Траке које се односе на C-O и C-O-C истежуће вибрације појавиле су се на 1246 и 1100-1017 cm^{-1} региону, респективно [156]. Такође, две јаке траке, које се налазе у региону од 874 до 698 cm^{-1} , приписују се деформационој вибрацији C-H ван равни ароматичног прстена у структури полистирена. Интензитет већине трака у UPe и одговарајућим

композитима је сличног интензитета (Слике 9) са једним изузетком: појава нове траке на 973 cm^{-1} која је додељена Si-O вибрацијама истезања у exEGS. Интензитет трака је благо пропорционално повећан како се повећава проценат exEGS пунила.

8.5.3.2. Динамичко-механичка испитивања композитних материјала

Испитивана су механичка својства композитних материјала ојачаних exEGS-ом. На пример, електрофилтерски пепео, рециклирана најлонска влакна и лагани експандирани стаклени агрегати могу се користити за стварање одрживих цементних композита ојачаних текстилом [157]. Економија рециклаже таквих композита могла би бити револуционисана регенерацијом перформанси обновљених стаклених влакана [158]. Табела 9 приказује резултате механичких и динамичко-механичких својстава композита на бази полиестера са различитим садржајем exEGS. Ови подаци укључују параметре као што су чврстоћа на притисак, модул еластичности, као и температура преласка стакла (T_g) и фактори пригушења ($\tan \delta$), што указује на утицај различитих концентрација exEGS честица на перформансе композита.

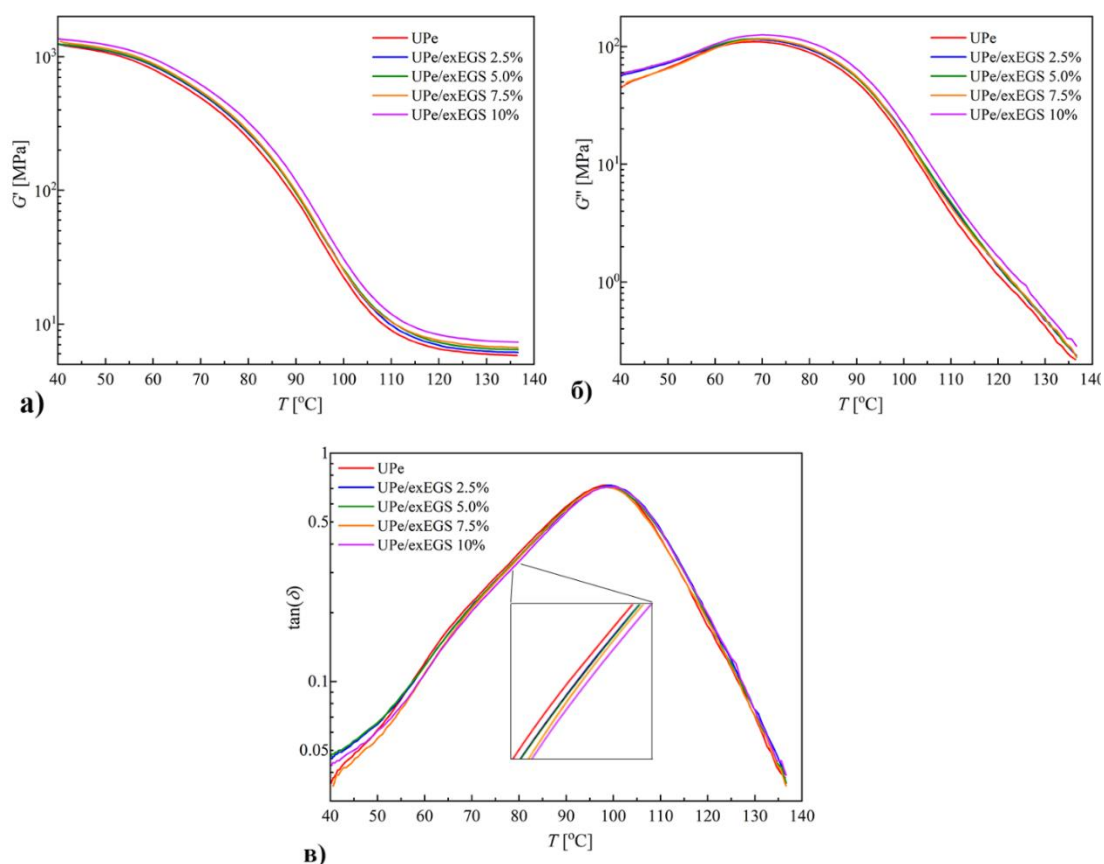
Табела 9. Резултати механичких и динамичко-механичких својстава композита на бази полиестера са различитим садржајем exEGS.

Узорци	Механичка својства			DMA својства	
	Затезна чврстоћа (MPa)	Издужење (%)	Јунгов модул (MPa)	T_g (°C)	$\tan \delta$ пик
UPe	22,48	0,79	612,4	97,70	0,710
UPe/exEGS 2,5 мас.%	23,15	0,83	668,1	98,62	0,711
UPe/exEGS 5,0 мас.%	25,94	0,97	712,4	98,63	0,712
UPe/exEGS 7,5 мас.%	28,31	1,11	796,9	98,65	0,724
UPe/exEGS 10 мас.%	27,83	1,04	765,0	98,64	0,721

Вредности Јунговог модула и затезне чврстоће композита са повећањем удела ојачања приказане су у Табели 9. У поређењу са неојачаном смолом, затезна чврстоћа композита је побољшана. Максимална чврстоћа од 28,31 МПа забележена је са 10 мас.

% ојачања. Примећено је да када удео ојачања расте, модул затезања незасићеног полиестерског композита ојачаног ехEGS честицама се повећава. Уз додатак 10 мас. % ехEGS честица, Јангова модул се повећава за 30,1 % у поређењу са чистом смолом. У литератури је утврђено да постоји побољшање механичких својстава композита са отпадним стаклом [159]. Остаци стаклених огледала и отпада поли(винил)бутирал-а (ПВБ) из постројења за производњу равног стакла били су у фокусу истраживања Gorošovskí и сарадника [160] као сировина за композите. Истраживања су показала да је, од свих испитиваних састава, композит са 10 мас. % ојачања имао нешто боље механичка својства. Повећање динамичке крутости може се приписати физичком утицају отпада стакла за пуњење.

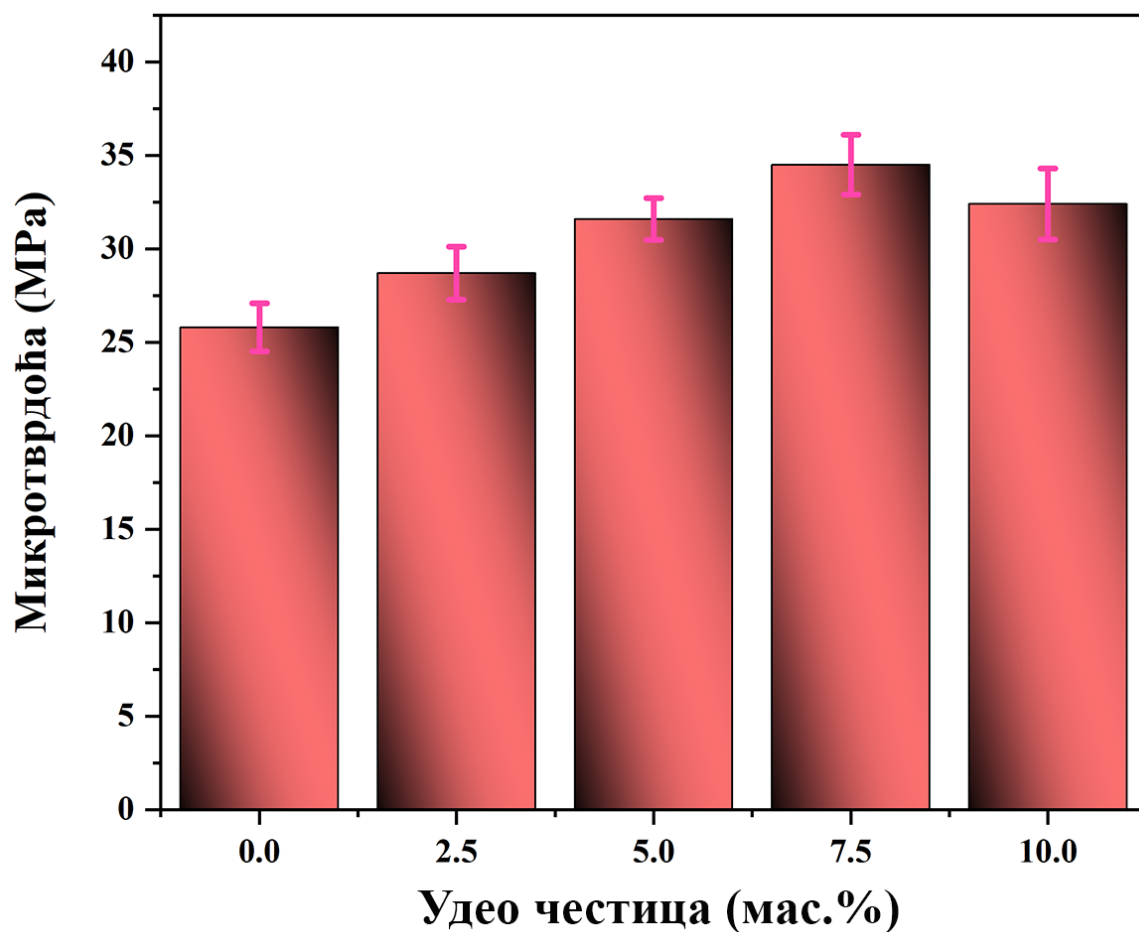
Динамичко механичко понашање полиестерских композита дато је на Слици 32 и Табели 9. Сlike 32а и 32б приказују репрезентативне експерименталне резултате динамичке механичке анализе (DMA) у погледу модула складиштења и губитка у зависности од температуре. Према резултатима, композити ојачани ехEGS честицама имају дискретно веће вредности модула у целом температурном опсегу.



Слика 32. Варијација модула складиштења (а), модула губитка (б) и фактора губитка (в) композитних материјала UPe и UPe/exEGS [111]

DMA анализа је коришћена за испитивање термомеханичких карактеристика очврсле чисте UPe смоле и различитих композитних система са exEGS, чиме су испитане вискоеластичне карактеристике умрежене матрице и резултујућих композита на температурама у распону од 40 до 150 °C. Слика 30а приказује како се модул складиштења узорка (G') мења са температуром. Разлика у саставу G' може бити узрокована различитим факторима, као што су интеракција између влакана и матрице, дисперзија пунила и тип матрице [161,162]. За све узорке, G' опада са растом температуре, што је у складу са чињеницом да веће температуре изазивају веће померање полимерних сегмената [163].

Температура на којој се постиже максимална вредност фактора пригушења ($\tan \delta$) позната је као температура преласка стакла (T_g). Графикони фактора пригушења композитних материјала са различитим пропорцијама exEGS (2,5 мас. %, 5,0 мас. %, 7,5 мас. % и 10 мас. %) приказани су на Слици 32в, а релевантни параметри као што су T_g и $\tan \delta$ пик високе вредности су представљени у Табели 9. Композитни материјали губе мање енергије када постоји добар контакт. Боља међуфазна адхезија унутар матрице пунила и смоле је назначена нижим максимумом [164]. Вредности висине $\tan \delta$ за осушену чисту UPe смолу и резултујуће композите су упоредиве, али са дискретним разликама.



Слика 33. Микротврдоћа композитних материјала [111]

На Слици 33 приказане су просечне вредности микротврдоће композитних узорак са различитом количином exEGS. Уочено је да, како се повећава удео честица (exEGS), долази до повећања микротврдоће композита у односу на чисту матрицу. За композите са 7,5 мас. % exEGS честица, микротврдоћа је повећана за 33,7%. Након тога је утврђено споро смањење. Bassyouni и сарадници [165] су добили сличне резултате када су проучавали композите од млевеног стакленог отпада и полиуретана (ПУ). Студија је открила да повећање процента пунила честица доводи до раста микротврдоће, што је слично резултатима које је добио Achukwu и његови сарадници [166].

Литературни подаци о механичким својствима композита на бази различитих Uре нису широко распрострањени, али показују да произведени Uре/exEGS композити (2,5-10 мас.%) имају упоредиве или боље механичке особине у односу на објављене резултате (Табела 10).

Табела 10. Поређење механичких својстава композита на бази UPR

Matrix	Filler	%	σ /MPa	E/GPa	Тврдоћа (MPa)	Ref.
UPR-973	/	/	$63 \pm 2,0$	$1,0 \pm 0,40$	/	[167]
b-UPR	/	/	$25,5 \pm 1,11$	$0,276 \pm 0,013$	/	[168]
b-UPR	BS	5	$28,2 \pm 1,35$	$0,285 \pm 0,014$	/	
b-UPR	BS/AMBD	5	$27,0 \pm 1,31$	$0,316 \pm 0,015$	/	
b-UPR	BS/MEMO	5	$38,9 \pm 1,82$	$0,394 \pm 0,019$	/	
b-UPR	BS/V	5	$41,7 \pm 1,91$	$0,378 \pm 0,018$	/	
UPR 108	/	/	54	/	/	[169]
UPR 108	NS	1,0	64	/	/	
UPR 108	NS	2,5	42	/	/	
UPR-P-9509	/	/	$8,28 \pm 1,06$	$49 \pm 5,0$	/	[170]
UPR-P-9509	SA	2,9	$13,3 \pm 3,73$	$143 \pm 13,8$	/	
UPR-P-9509	ATH	47,5	$15,5 \pm 4,06$	$192 \pm 24,3$	/	
b-UPR	/	/	$25,5 \pm 1,31$	$276 \pm 13,0$	/	[149]
b-UPR	ATH	20	$21,6 \pm 1,15$	$254 \pm 12,7$	/	
b-UPR	ATH	40	$18,3 \pm 0,95$	$218 \pm 11,8$	/	
b-UPR	ATH	60	$14,4 \pm 0,73$	$196 \pm 10,3$	/	
b-UPR	/	/	$26,1 \pm 1,35$	$278 \pm 13,2$	/	[149]
b-UPR	Mg(OH) ₂	20	$22,3 \pm 1,24$	$257 \pm 12,9$	/	
b-UPR	Mg(OH) ₂	40	$18,6 \pm 1,12$	$222 \pm 12,2$	/	
b-UPR	Mg(OH) ₂	60	$14,7 \pm 0,89$	$198 \pm 10,5$	/	
UPR	/	/	33,3	958	372	[123]
UPR	LP	15	11,2	476	211	
UPR	A-K _f L	15	17,4	389	304	
UPR	A-K _f L /LP	5/10	8,55	453	83,6	
UPR	A-K _f L/LP	10/5	16,3	453	268	
UPR	/	/	22,48	612,4	/	This work
UPR	exEGS	2,5	23,15	668,1	/	
UPR	exEGS	5,0	25,94	712,4	/	
UPR	exEGS	7,5	28,31	796,9	/	
UPR	exEGS	10,0	27,83	765,0	/	

*BS-био силицијум диоксид, BS-AMBD-био силицијум модификован аминоксидом, BS/MEMO-био силицијум модификован са 3-триметоксисилилпропил метакрилатом, BS/V- био силицијум модификован винилом, NS-нано силицијум диоксид, ATH- алуминијум трихидроксид, LP—олово фталат, A- K_fL - акрилоил модификовани крафт лигнин

10. ЗАКЉУЧАК

Предмет рада ове докторске дисертације је припрема адсорбента на бази рециклованих стаклених сфера и испитивање њихових адсорпционих карактеристика за уклањање аресна (As(V)) и фунгицида ипродион-а из воде. Испитана је употреба истрошених адсорбената као ојачања у незасићеној полиестарској матрици у циљу њиховог безбедног складиштења.

На основу експерименталних резултата дошло се до следећих закључака:

- Синтетисан је нови хубридни материјал коришћењем рециклираних стаклених сфера које су модификоване са 3-аминопропил-триетоксисиланом (APTES), у циљу увођења амино група као афинитивне групе за везивање катјона;
- Извршено је контролисано таложење гвожђе оксихидроксида у гетитном облику да би се добио EGS@APTES-GT адсорбент;
- Извршена је детаљна карактеризација EGS@APTES-GT адсорбента (елементарни састав, фазни састав, морфологија, спектроскопска анализа, одређивање тачке нултог наелектрисања),
- FTIR спектроскопијом је добијена нова трака на 3200 cm^{-1} , у спектру EGS модификованог са APTES и гетитом, која представља истежуће вибрације N-H и O-H група. Добијено је појачање интензитета траке на 775 cm^{-1} у EGS@APTES-GT/ As(V) што је последица комплексирања окси-анјон арсената са OH групама на површини адсорбента формирањем As-O-Fe везе.
- Испитивањем материјала са СЕМ-ЕДС техником добијено је да EGS@APTES-GT садржи углавном Si, O и Fe у траговима Na, Ca, Mg, Mn, K и Al, пошто је EGS материјал добија се у процесу рециклаже стакла,
- Резултати мапирања су показали присуство GT депозита са великим бројем активних места за адсорпцију As(V) и фунгицида,
- EGS@APTES-GT честице показују различити морфологије од сферног до благо неправилног сферног облика. Површина повезане поре чине материјал погодним за ефикасану дифузију. Формирање оксида у порама, без зачепљења материјала и смањења пречника, одржава порозност материјала, омогућава добре услови за адсорпцију загађивача на површину.

- Експерименти адсорпције полутаната на припремљеним узорцима рађени су у шаржном систему као и у проточном систему;
- Равнотежна адсорпција полутанта је описана са Langmuir-овом и Freundlich-овом адсорпционом изотермом. Резултати адсорпције према Langmuir-у, су износили $51,01 \text{ mg g}^{-1}$ за As(V) и $94,28 \text{ mg g}^{-1}$ за ипродион на $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Temkin-ове изотерме су коришћене за описивање односа између адсорбоване количине арсената и ипродиона на хибридном адсорбенту EGS@APTES-GT.
- Негативна вредност слободне енергије ($\Delta G^{\ominus}$) показује да се процес адсорпције одвија спонтано. Позитивна енталпија ($\Delta H^{\ominus}$) значи да је адсорпција ефикаснија на вишим температурама. На вишим температурама долази до поремећаја хидратационих сфера и лакшег транспорта загађивача кроз раствор и поре материјала, што побољшава уклањање ипродиона. Ово је нарочито уочљиво у систему EGS@APTES-GT/As(V).
- Позитивна $\Delta H^{\ominus}$ указује да је процес ендотерман, а позитивна $\Delta S^{\ominus}$ на повећање неуређености на граници између чврсте и течне фазе. Резултати показују да и хемијска и физичка адсорпција играју важну улогу у уклањању арсената и ипродиона.
- Адсорпциони процеси најбоље се описују моделом псеудо-другим редом што указује да је у случају As(V) присутан хемијски механизам везивања, док је код ипродиона у питању физичка адсорпција.
- Десорпција EGS@APTES-GT након пет циклуса адсорпције/десорпције даје ефлуентни раствор који је успешно третиран применом фотокаталитичке деградације отпадне воде која садржи ипродион и оне са As(V) хемијском стабилизацијом,
- Истрошени адсорбент EGS@APTES-GT је након киселог прања и млевења коришћен као ојачање у композитима на бази незасићених полиестарских смола, односно UPe/exEGS,
- Испитивање механичких својстава UPe/exEGS композита показало је већи модул еластичности од чисте смоле. У поређењу са чистом смолом, композити који садрже 7,5 теж. % exEGS је имао повећани модул за 30,1%, затезну чврстоћу за 25,9% и микротврдоћу за 44,9%.
- Програм одрживог развоја који се односи на очување планете је област у великом развоју и постигнуто је мноштво резултата. Ипак, и даље постоје многи изазови,

као што су повећана употреба сировина на бази биологије, смањење потрошње енергије, технолошка једноставност, рециклирање материјала на крају животног века и повећана еколошка прихватљивост. У складу са тим, приказано је постизање неких циљева кроз развој одрживих технологија за пречишћавање отпадних вода и валоризацију насталих отпадних материја у корисне производе.

Нема литературних резултата о адсорпцији ипродиона коришћењем адсорбујућих материјала на бази рециклираног стакла модификованог гетитом што представља нивитет овог рада. Истовремено, потребно је наставити рад на развоју јефтиних, високоефикасних и незагађујућих технологија, промовишући њихову широку примену у индустријској производњи и оних које ће одговарати циљевима одрживог развоја.

11. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Waring RH, Harris RM, Mitchell SC. Plastic contamination of the food chain: A threat to human health? *Maturitas* 2018;115:64–8. <https://doi.org/10.1016/j.maturitas.2018.06.010>.
- [2] Dassekpo J-BM, Zhong H, Iong C, Dong Z, Shao N, Dassekpo IS, et al. Waste glass as a source for green synthesis of mesoporous adsorbent for efficient removal of heavy metals. *Microporous Mesoporous Mater* 2024;113393. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113393>.
- [3] Dassekpo J-BM, Zhong H, Iong C, Dong Z, Shao N, Dassekpo IS, et al. Waste glass as a source for green synthesis of mesoporous adsorbent for efficient removal of heavy metals. *Microporous Mesoporous Mater* 2024;113393. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113393>.
- [4] Abdelli HE, Mokrani L, Kennouche S, de Aguiar JB. Utilization of waste glass in the improvement of concrete performance: A mini review. *Waste Manag Res J a Sustain Circ Econ* 2020;38:1204–13. <https://doi.org/10.1177/0734242X20941090>.
- [5] French Chemical Company (2017) Available at: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/verre/texver.htm> (accessed 15 Ноембep 2024). n.d.
- [6] Deng R, Chang NL, Ouyang Z, Chong CM. A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;109:532–50. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.020>.
- [7] Qin B, Lin M, Xu Z, Ruan J. Preparing ultra-thin glass from waste glass containing impurities of household waste by the combined technology of in-situ deposition and vacuum pyrolysis. *Resour Conserv Recycl* 2022;185:106451. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106451>.
- [8] Topçu İB, Canbaz M. Properties of concrete containing waste glass. *Cem Concr Res* 2004;34:267–74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.07.003>.
- [9] Guo P, Meng W, Nassif H, Gou H, Bao Y. New perspectives on recycling waste glass in manufacturing concrete for sustainable civil infrastructure. *Constr Build Mater* 2020;257:119579. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119579>.
- [10] Islam GMS, Rahman MH, Kazi N. Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice. *Int J Sustain Built Environ* 2017;6:37–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2016.10.005>.
- [11] Pant D, Singh P. Pollution due to hazardous glass waste. *Environ Sci Pollut Res*

- 2014;21:2414–36. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2337-y>.
- [12] Olofinnade OM, Ndambuki JM, Ede AN, Booth C. Application of Waste Glass Powder as a Partial Cement Substitute towards more Sustainable Concrete Production. *Int J Eng Res Africa* 2017;31:77–93. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.31.77>.
 - [13] Schmitz A, Kamiński J, Maria Scalet B, Soria A. Energy consumption and CO₂ emissions of the European glass industry. *Energy Policy* 2011;39:142–55. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.09.022>.
 - [14] Schmitz A, Kamiński J, Maria Scalet B, Soria A. Energy consumption and CO₂ emissions of the European glass industry. *Energy Policy* 2011;39:142–55. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.09.022>.
 - [15] Yuan X, Wang J, Song Q, Xu Z. Integrated assessment of economic benefits and environmental impact in waste glass closed-loop recycling for promoting glass circularity. *J Clean Prod* 2024;444:141155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141155>.
 - [16] Quina MJ, Bontempi E, Bogush A, Schlumberger S, Weibel G, Braga R, et al. Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: New perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy. *Sci Total Environ* 2018;635:526–42. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.150>.
 - [17] Gavruletea M. Environmental Impacts of Sand Exploitation. *Analysis of Sand Market. Sustainability* 2017;9:1118. <https://doi.org/10.3390/su9071118>.
 - [18] Sand, rarer than one thinks. *Environ Dev* 2014;11:208–18. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2014.04.001>.
 - [19] Tucker EL, Ferraro CC, Laux SJ, Townsend TG. Economic and life cycle assessment of recycling municipal glass as a pozzolan in portland cement concrete production. *Resour Conserv Recycl* 2018;129:240–7. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.025>.
 - [20] Andreola F, Barbieri L, Corradi A, Lancellotti I. CRT glass state of the art. *J Eur Ceram Soc* 2007;27:1623–9. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.009>.
 - [21] Axinte E. Glasses as engineering materials: A review. *Mater Des* 2011;32:1717–32. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.057>.
 - [22] <https://centrudesticla.ro/en/2025/01/24/the-timeless-wonder-of-glass-why-it-takes-1-million-years-to-decompose/> n.d.
 - [23] Mohseni A, Kube M, Fan L, Roddick FA. Treatment of wastewater reverse osmosis concentrate using alginate-immobilised microalgae: Integrated impact of solution conditions on algal bead performance. *Chemosphere* 2021;276:130028.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130028>.
- [24] Ngah WSW, Fatinathan S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J Environ Manage* 2010;91:958–69. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.12.003>.
 - [25] Givianrad MH, Rabani M, Saber-Tehrani M, Aberoomand-Azar P, Hosseini Sabzevari M. Preparation and characterization of nanocomposite, silica aerogel, activated carbon and its adsorption properties for Cd (II) ions from aqueous solution. *J Saudi Chem Soc* 2013;17:329–35. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.07.006>.
 - [26] Kumari S, Agarwal S, Khan S. Micro/nano glass pollution as an emerging pollutant in near future. *J Hazard Mater Adv* 2022;6:100063. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100063>.
 - [27] Karazi SM, Ahad IU, Benyounis KY. *Laser Micromachining for Transparent Materials*. Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier; 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04149-7>.
 - [28] De Bardi M, Hutter H, Schreiner M, Bertoncello R. Potash-lime-silica glass: protection from weathering. *Herit Sci* 2015;3:22. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0051-4>.
 - [29] Karazi SM, Ahad IU, Benyounis KY. *Laser Micromachining for Transparent Materials*. Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier; 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04149-7>.
 - [30] <https://www.britglass.org.uk/our-work/recycling> n.d.
 - [31] <https://highways.dot.gov/research/publications/infrastructure/FHWA-RD-97-148> n.d.
 - [32] Ogundairo TO, Adegoke DD, Akinwumi II, Olofinnade OM. Sustainable use of recycled waste glass as an alternative material for building construction – A review. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2019;640:012073. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/640/1/012073>.
 - [33] Butler JH, Hooper P. *Glass Waste*. Waste, Elsevier; 2011, p. 151–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10011-7>.
 - [34] Butler JH, Hooper P. *Glass Waste*. Waste, Elsevier; 2011, p. 151–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10011-7>.
 - [35] Afshinnia K, Rangaraju PR. Impact of combined use of ground glass powder and crushed glass aggregate on selected properties of Portland cement concrete. *Constr Build Mater* 2016;117:263–72. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.072>.
 - [36] AL-Zubaid AB, Shabeeb KM, Ali AI. Study The Effect of Recycled Glass on The Mechanical Properties of Green Concrete. *Energy Procedia* 2017;119:680–92.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.095>.

- [37] Afshinnia K, Rangaraju PR. Impact of combined use of ground glass powder and crushed glass aggregate on selected properties of Portland cement concrete. *Constr Build Mater* 2016;117:263–72. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.072>.
- [38] Tho-In T, Sata V, Boonserm K, Chindaprasirt P. Compressive strength and microstructure analysis of geopolymer paste using waste glass powder and fly ash. *J Clean Prod* 2018;172:2892–8. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.125>.
- [39] Chandra Paul S, Šavija B, Babafemi AJ. A comprehensive review on mechanical and durability properties of cement-based materials containing waste recycled glass. *J Clean Prod* 2018;198:891–906. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.095>.
- [40] Kim J, Yi C, Zi G. Waste glass sludge as a partial cement replacement in mortar. *Constr Build Mater* 2015;75:242–6. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.007>.
- [41] Tho-In T, Sata V, Boonserm K, Chindaprasirt P. Compressive strength and microstructure analysis of geopolymer paste using waste glass powder and fly ash. *J Clean Prod* 2018;172:2892–8. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.125>.
- [42] Aliabdo AA, Abd Elmoaty AEM, Aboshama AY. Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete. *Constr Build Mater* 2016;124:866–77. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.016>.
- [43] Choi SY, Choi YS, Yang EI. Effects of heavy weight waste glass recycled as fine aggregate on the mechanical properties of mortar specimens. *Ann Nucl Energy* 2017;99:372–82. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2016.09.035>.
- [44] Ahmed SF, Kumar PS, Rozbu MR, Chowdhury AT, Nuzhat S, Rafa N, et al. Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. *Environ Technol Innov* 2022;25:102114. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102114>.
- [45] Chakraborti D, Rahman MM, Das B, Murrill M, Dey S, Chandra Mukherjee S, et al. Status of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: A 14-year study report. *Water Res* 2010;44:5789–802. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.051>.
- [46] Shukla DP, Dubey CS, Singh NP, Tajbakhsh M, Chaudhry M. Sources and controls of Arsenic contamination in groundwater of Rajnandgaon and Kanker District, Chattisgarh Central India. *J Hydrol* 2010;395:49–66. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.10.011>.
- [47] Mahamallik P, Swain R. A mini-review on arsenic remediation techniques from water and future trends. *Water Sci Technol* 2023;87:3108–23. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.190>.
- [48] Pezeshki H, Hashemi M, Rajabi S. Removal of arsenic as a potentially toxic element

- from drinking water by filtration: A mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques. *Heliyon* 2023;9:e14246. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14246>.
- [49] Yadav MK, Saidulu D, Ghosal PS, Mukherjee A, Gupta AK. A review on the management of arsenic-laden spent adsorbent: Insights of global practices, process criticality, and sustainable solutions. *Environ Technol Innov* 2022;27:102500. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102500>.
- [50] Chen CJ, Chuang YC, You SL, Lin TM, Wu HY. A retrospective study on malignant neoplasms of bladder, lung and liver in blackfoot disease endemic area in Taiwan. *Br J Cancer* 1986;53:399–405. <https://doi.org/10.1038/bjc.1986.65>.
- [51] Das N, Sarma KP, Patel AK, Deka JP, Das A, Kumar A, et al. Seasonal disparity in the co-occurrence of arsenic and fluoride in the aquifers of the Brahmaputra flood plains, Northeast India. *Environ Earth Sci* 2017;76:183. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6488-x>.
- [52] Das N, Das A, Sarma KP, Kumar M. Provenance, prevalence and health perspective of co-occurrences of arsenic, fluoride and uranium in the aquifers of the Brahmaputra River floodplain. *Chemosphere* 2018;194:755–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.021>.
- [53] Mohamed CHIBAN. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *J Environ Chem Ecotoxicol* 2012;4. <https://doi.org/10.5897/JECE11.013>.
- [54] Masood ul Hasan I, Javed H, Hussain MM, Shakoor MB, Bibi I, Shahid M, et al. Biochar/nano-zerovalent zinc-based materials for arsenic removal from contaminated water. *Int J Phytoremediation* 2023;25:1155–64. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2140778>.
- [55] Ahmad T, Manzar MS, Georgin J, Franco DSP, Khan S, Meili L, et al. Development of a new hyper crosslinked resin based on polyamine-isocyanurate for the efficient removal of endocrine disruptor bisphenol-A from water. *J Water Process Eng* 2023;53:103623. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103623>.
- [56] Song Y, Yuan P, Du P, Deng L, Wei Y, Liu D, et al. A novel halloysite–CeO nanohybrid for efficient arsenic removal. *Appl Clay Sci* 2020;186:105450. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105450>.
- [57] Zheng Q, Hou J, Hartley W, Ren L, Wang M, Tu S, et al. As(III) adsorption on Fe-Mn binary oxides: Are Fe and Mn oxides synergistic or antagonistic for arsenic removal? *Chem Eng J* 2020;389:124470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124470>.
- [58] Martinson CA, Reddy KJ. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide

- nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 2009;336:406–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.075>.
- [59] Hao L, Liu M, Wang N, Li G. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. *RSC Adv* 2018;8:39545–60. <https://doi.org/10.1039/C8RA08512A>.
- [60] Ahmaruzzaman M. Recent developments of magnetic nanoadsorbents for remediation of arsenic from aqueous stream. *J Environ Sci Heal Part A* 2022;57:1058–72. <https://doi.org/10.1080/10934529.2022.2151268>.
- [61] Mahamallik P, Swain R. A mini-review on arsenic remediation techniques from water and future trends. *Water Sci Technol* 2023;87:3108–23. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.190>.
- [62] <https://urbansaqua.com/products/ion-exchange-resins/mixed-bed-resin-overview/> n.d.
- [63] <https://urbansaqua.com/products/ion-exchange-resins/mixed-bed-resin-overview/> n.d.
- [64] Lee C-G, Alvarez PJJ, Nam A, Park S-J, Do T, Choi U-S, et al. Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies. *J Hazard Mater* 2017;325:223–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.003>.
- [65] Çermikli E, Şen F, Altıok E, Wolska J, Cyganowski P, Kabay N, et al. Performances of novel chelating ion exchange resins for boron and arsenic removal from saline geothermal water using adsorption-membrane filtration hybrid process. *Desalination* 2020;491:114504. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114504>.
- [66] Shakoob MB, ul Hasan IM, Ahmad SR, Farid M, Majid M, Bibi I, et al. Developments in Membrane Technologies and Ion-Exchange Methods for Arsenic Removal from Aquatic Ecosystems. *Arsen. Plants*, Wiley; 2022, p. 315–29. <https://doi.org/10.1002/9781119791461.ch16>.
- [67] Chen ASC, Wang L, Sorg TJ, Lytle DA. Removing arsenic and co-occurring contaminants from drinking water by full-scale ion exchange and point-of-use/point-of-entry reverse osmosis systems. *Water Res* 2020;172:115455. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115455>.
- [68] Cui J, Jing C, Che D, Zhang J, Duan S. Groundwater arsenic removal by coagulation using ferric(III) sulfate and polyferric sulfate: A comparative and mechanistic study. *J Environ Sci* 2015;32:42–53. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.10.020>.
- [69] Ito A, Miura J, Ishikawa N, Umita T. Biological oxidation of arsenite in synthetic

- groundwater using immobilised bacteria. *Water Res* 2012;46:4825–31. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.013>.
- [70] Jana A, Bhattacharya P, Swarnakar S, Majumdar S, Ghosh S. *Anabaena* sp. mediated bio-oxidation of arsenite to arsenate in synthetic arsenic (III) solution: Process optimization by response surface methodology. *Chemosphere* 2015;138:682–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.055>.
- [71] Sabatier P, Poulenard J, Fanget B, Reyss J-L, Develle A-L, Wilhelm B, et al. Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. *Proc Natl Acad Sci* 2014;111:15647–52. <https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111>.
- [72] O'Maille P. Fungus against the wall. *Nature* 2015;521:168–9. <https://doi.org/10.1038/521168a>.
- [73] Liu Y, Pan X, Li J. A 1961–2010 record of fertilizer use, pesticide application and cereal yields: a review. *Agron Sustain Dev* 2015;35:83–93. <https://doi.org/10.1007/s13593-014-0259-9>.
- [74] Sauret-Szczepanski N, Mirabel P, Wortham H. Development of an SPME–GC–MS/MS method for the determination of pesticides in rainwater: Laboratory and field experiments. *Environ Pollut* 2006;139:133–42. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.024>.
- [75] Leistra M, Matser AM. Adsorption, Transformation, and Bioavailability of the Fungicides Carbendazim and Iprodione in Soil, Alone and in Combination. *J Environ Sci Heal Part B* 2004;39:1–17. <https://doi.org/10.1081/PFC-120027435>.
- [76] Schnug L, Ergon T, Jakob L, Scott-Fordsmand JJ, Joner EJ, Leinaas HP. Responses of earthworms to repeated exposure to three biocides applied singly and as a mixture in an agricultural field. *Sci Total Environ* 2015;505:223–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.089>.
- [77] Dogan K, Turkmen BA, Arslan-Alaton I, Germirli Babuna F. Life Cycle Assessment as a Decision-Making Tool for Photochemical Treatment of Iprodione Fungicide from Wastewater. *Water* 2024;16:1183. <https://doi.org/10.3390/w16081183>.
- [78] Bian Y, Wang J, Liu F, Mao B, Huang H, Xu J, et al. Residue behavior and removal of iprodione in garlic, green garlic, and garlic shoot. *J Sci Food Agric* 2020;100:4705–13. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10527>.
- [79] Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals. Elsevier; 2015. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-02568-9>.

- [80] Dogan K, Turkmen BA, Arslan-Alaton I, Germirli Babuna F. Life Cycle Assessment as a Decision-Making Tool for Photochemical Treatment of Iprodione Fungicide from Wastewater. *Water* 2024;16:1183. <https://doi.org/10.3390/w16081183>.
- [81] Wüthrich A, Ebner J, Bruder A, von Fumetti S. Effects of the fungicide azoxystrobin and wastewater effluent on leaf-associated fungal communities and a key amphipod shredder. *Hydrobiologia* 2025;852:3463–83. <https://doi.org/10.1007/s10750-025-05825-1>.
- [82] Sutherland DL, Ralph PJ. Microalgal bioremediation of emerging contaminants - Opportunities and challenges. *Water Res* 2019;164:114921. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114921>.
- [83] van Wijngaarden RPA, Belgers DJM, Zafar MI, Matser AM, Boerwinkel M-C, Arts GHP. Chronic aquatic effect assessment for the fungicide azoxystrobin. *Environ Toxicol Chem* 2014;33:2775–85. <https://doi.org/10.1002/etc.2739>.
- [84] Kurniawan TA, Chan GYS, Lo W-H, Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem Eng J* 2006;118:83–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>.
- [85] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* 1951;73:373–80. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [86] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* 1951;73:373–80. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [87] Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 2004;59:171–7. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>.
- [88] Ho Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 1999;34:451–65. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [89] Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J Sanit Eng Div* 1963;89:31–59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.
- [90] Kumari A, Mandal A, Singh N. Kinetics and isotherm modeling of azoxystrobin and imidacloprid retention in biomixtures. *J Environ Sci Heal Part B* 2019;54:118–28. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1507230>.
- [91] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 1918;40:1361–8. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [92] Weber TW, Chakravorti RK. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers.

- AIChe J 1974;20:228–38. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.
- [93] Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift Für Phys Chemie 1907;57U:385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [94] Chiban M, Carja G, Lehotu G, Sinan F. Equilibrium and thermodynamic studies for the removal of As(V) ions from aqueous solution using dried plants as adsorbents. Arab J Chem 2016;9:S988–99. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.002>.
- [95] Jaiswal A, Banerjee S, Mani R, Chattopadhyaya MC. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. J Environ Chem Eng 2013;1:281–9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.007>.
- [96] Mortell DJ, Tanner DA, McCarthy CT. An experimental investigation into multi-scale damage progression in laminated composites in bending. Compos Struct 2016;149:33–40. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.03.054>.
- [97] <https://satadrukashyap.files.wordpress.com/2019/02/classification-of-composites.pdf> n.d.
- [98] Pastuszak PD, Muc A. Application of Composite Materials in Modern Constructions. Key Eng Mater 2013;542:119–29. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.542.119>.
- [99] Brabazon D, Raffer A. Advanced Characterization Techniques for Nanostructures. Emerg. Nanotechnologies Manuf., Elsevier; 2010, p. 59–91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1583-8.00003-X>.
- [100] G. Nelson Eby. Principles of Environmental Geochemistry. Waveland Press; 2016.
- [101] Sharma SK, editor. Handbook of Materials Characterization. Cham: Springer International Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>.
- [102] Akhtar K, Khan SA, Khan SB, Asiri AM. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. Handb. Mater. Charact., Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 113–45. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [103] Munz D, Fett T, editors. Ceramics. vol. 36. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1999. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-58407-7>.
- [104] Yousif BF, Ku H. Suitability of using coir fiber/polymeric composite for the design of liquid storage tanks. Mater Des 2012;36:847–53. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.01.063>.
- [105] <https://www.matexcel.com/thermal-and-mechanical-analysis.html> n.d.
- [106] <https://material-properties.org/what-is-strain-hardening-definition/> n.d.

- [107] R.E. Smallman and A.H.W. Ngan. Modern Physical Metallurgy. Elsevier; 2014. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05565-5>.
- [108] <https://willrich.com/understanding-different-types-hardness-tests/> n.d.
- [109] <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-dynamic-mechanical-analysis-dma/> n.d.
- [110] <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-dynamic-mechanical-analysis-dma/> n.d.
- [111] Almazoug AA, Mijatov S, Vuksanović MM, Milosavljević M, Mohammed AJM, Milošević MD, et al. Sustainable Solutions for Pollutants Removal with a Hybrid Multifunctional Adsorbent Based on Recycled Expanded Glass. Appl Sci 2025;15:3093. <https://doi.org/10.3390/app15063093>.
- [112] Veličković Z, Vuković GD, Marinković AD, Moldovan MS, Perić-Grujić AA, Uskoković PS, et al. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. Chem Eng J 2012;181–182:174–81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.052>.
- [113] Markovski JS, Đokić V, Milosavljević M, Mitrić M, Perić-Grujić AA, Onjia AE, et al. Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. Ultrason Sonochem 2014;21:790–801. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.10.006>.
- [114] Hao S, Verlotta A, Aprea P, Pepe F, Caputo D, Zhu W. Optimal synthesis of amino-functionalized mesoporous silicas for the adsorption of heavy metal ions. Microporous Mesoporous Mater 2016;236:250–9. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.008>.
- [115] Đolić M, Karanac M, Radovanović D, Umićević A, Kapidžić A, Veličković Z, et al. Closing the loop: As(V) adsorption onto goethite impregnated coal-combustion fly ash as integral building materials. J Clean Prod 2021;303:126924. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126924>.
- [116] Sontheimer H.; Crittenden C. John; Summers R. Scott. Activated carbon for water treatment. Secound Ed. Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH); 1988.
- [117] Obradović N, Rusmirović J, Filipović S, Kosanović D, Marinković A, Radić D, et al. Porous cordierite-supported polyethyleneimine composites for nickel(II) and cadmium(II) ions removal. Desalin WATER Treat 2020;192:283–96. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25736>.
- [118] Vuković GD, Marinković AD, Škapin SD, Ristić MT, Aleksić R, Perić-Grujić A a., et al. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes. Chem Eng J 2011;173:855–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.036>.

- [119] Pantić K, Bajić ZJ, Veličković ZS, Nešić JZ, Đolić MB, Tomić NZ, et al. Arsenic removal by copper-impregnated natural mineral tufa part II: a kinetics and column adsorption study. *Environ Sci Pollut Res* 2019;26:24143–61. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05547-7>.
- [120] Yoon YH, Nelson JH. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am Ind Hyg Assoc J* 1984;45:509–16. <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>.
- [121] Bohart GS, Adams EQ. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J Franklin Inst* 1920;189:669. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(20\)90400-3](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(20)90400-3).
- [122] Thomas HC. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J Am Chem Soc* 1944;66:1664–6. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.
- [123] Knežević N, Milanović J, Veličković Z, Milošević M, Vuksanović MM, Onjia A, et al. A closed cycle of sustainable development: Effective removal and desorption of lead and dyes using an oxidized cellulose membrane. *J Ind Eng Chem* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.041>.
- [124] Yang C, Li Q, Tang L, Xin K, Bai A, Yu Y. Synthesis, photocatalytic activity, and photogenerated hydroxyl radicals of monodisperse colloidal ZnO nanospheres. *Appl Surf Sci* 2015;357:1928–38. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.140>.
- [125] Saeed K, Khan I, Park S-Y. TiO₂/amidoxime-modified polyacrylonitrile nanofibers and its application for the photodegradation of methyl blue in aqueous medium. *Desalin Water Treat* 2015;54:3146–51. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.912157>.
- [126] Balu S, Uma K, Pan G-T, Yang TC-K, Ramaraj SK. Degradation of Methylene Blue Dye in the Presence of Visible Light Using SiO₂@ α -Fe₂O₃ Nanocomposites Deposited on SnS₂ Flowers. *Materials (Basel)* 2018;11:1030. <https://doi.org/10.3390/ma11061030>.
- [127] Perendija J, Velickovic Z, Drazevic L, Stojiljkovic I, Milcic M, Milosavljevic M, et al. Evaluation of adsorption performance and quantum chemical modeling of pesticides removal using Cell-MG hybrid adsorbent. *Sci Sinter* 2021;53:355–78. <https://doi.org/10.2298/SOS2103355P>.
- [128] Perendija J, Veličković ZS, Cvijetić I, Rusmirović JD, Ugrinović V, Marinković AD, et al. Batch and column adsorption of cations, oxyanions and dyes on a magnetite modified cellulose-based membrane. *Cellulose* 2020;27:8215–35. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03352-x>.

- [129] De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustain Mater Technol* 2016;9:10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.
- [130] Ruj DB, Chakraborty DS, Nayak DJ, Chatterjee R. Treatment of arsenic sludge generated from groundwater treatment plant: A review towards a sustainable solution. *South African J Chem Eng* 2021;37:214–26. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.06.003>.
- [131] Clancy TM, Hayes KF, Raskin L. Arsenic Waste Management: A Critical Review of Testing and Disposal of Arsenic-Bearing Solid Wastes Generated during Arsenic Removal from Drinking Water. *Environ Sci Technol* 2013;47:10799–812. <https://doi.org/10.1021/es401749b>.
- [132] Lin Y, Wu B, Ning P, Qu G, Li J, Wang X, et al. Stabilization of arsenic in waste slag using FeCl_2 or FeCl_3 stabilizer. *RSC Adv* 2017;7:54956–63. <https://doi.org/10.1039/c7ra10169d>.
- [133] Majzlan J, Drahota P, Filippi M, Grevel K-D, Kahl W-A, Plášil J, et al. Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaňkite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), and FeAsO_4 . *Hydrometallurgy* 2012;117–118:47–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.002>.
- [134] Khan I, Saeed K, Zekker I, Zhang B, Hendi AH, Ahmad A, et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water* 2022;14:242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- [135] Sun L, Hu D, Zhang Z, Deng X. Oxidative Degradation of Methylene Blue via PDS-Based Advanced Oxidation Process Using Natural Pyrite. *Int J Environ Res Public Health* 2019;16:4773. <https://doi.org/10.3390/ijerph16234773>.
- [136] Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* 2019;17:145–55. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [137] Saeed K, Khan I, Gul T, Sadiq M. Efficient photodegradation of methyl violet dye using TiO_2/Pt and TiO_2/Pd photocatalysts. *Appl Water Sci* 2017;7:3841–8. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0535-3>.
- [138] USEPA. No Title, 1999.
- [139] Procedure TCL. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure>, 1999.
- [140] Mahedi M, Cetin B, Dayioglu AY. Leaching behavior of aluminum, copper, iron and

- zinc from cement activated fly ash and slag stabilized soils. *Waste Manag* 2019;95:334–55. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.018>.
- [141] Sharma HB, Vanapalli KR, Barnwal VK, Dubey B, Bhattacharya J. Evaluation of heavy metal leaching under simulated disposal conditions and formulation of strategies for handling solar panel waste. *Sci Total Environ* 2021;780:146645. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146645>.
- [142] Karanac M, Đolić M, Veljović Đ, Rajaković-Ognjanović V, Veličković Z, Pavićević V, et al. The removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , and $As(V)$ ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent. *Waste Manag* 2018;78:366–78. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.052>.
- [143] Athanasaki G, Sherrill L, Hristovski KD. The pore surface diffusion model as a tool for rapid screening of novel nanomaterial-enhanced hybrid ion-exchange media. *Environ Sci Water Res Technol* 2015;1:448–56. <https://doi.org/10.1039/C5EW00108K>.
- [144] Markovski JS, Marković DD, Đokić VR, Mitrić M, Ristić MĐ, Onjia AE, et al. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α - MnO_2 and goethite/ α - MnO_2 . *Chem Eng J* 2014;237:430–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.031>.
- [145] Patra AK, Kundu SK, Bhaumik A, Kim D. Morphology evolution of single-crystalline hematite nanocrystals: magnetically recoverable nanocatalysts for enhanced facet-driven photoredox activity. *Nanoscale* 2016;8:365–77. <https://doi.org/10.1039/C5NR06509G>.
- [146] Hai N, Liu X, Li Y, Kong F, Zhang Y, Fang S. Effects of Microplastics on the Adsorption and Bioavailability of Three Strobilurin Fungicides. *ACS Omega* 2020;5:30679–86. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04787>.
- [147] Karanac M, Đolić M, Veličković Z, Kapiđžić A, Ivanovski V, Mitrić M, et al. Efficient multistep arsenate removal onto magnetite modified fly ash. *J Environ Manage* 2018;224:263–76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.051>.
- [148] Toledo-Jaldin HP, Sánchez-Mendieta V, Blanco-Flores A, López-Téllez G, Vilchis-Nestor AR, Martín-Hernández O. Low-cost sugarcane bagasse and peanut shell magnetic-composites applied in the removal of carbofuran and iprodione pesticides. *Environ Sci Pollut Res* 2020;27:7872–85. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07089-4>.
- [149] Abduarahman MA, Vuksanović MM, Knežević N, Banjanac K, Milošević M, Veličković Z, et al. MgAl-Layered Double Hydroxide-Coated Bio-Silica as an Adsorbent for Anionic Pollutants Removal: A Case Study of the Implementation of Sustainable Technologies. *Int J Mol Sci* 2024;25:11837.

- <https://doi.org/10.3390/ijms252111837>.
- [150] Lin S, Yang H, Na Z, Lin K. A novel biodegradable arsenic adsorbent by immobilization of iron oxyhydroxide (FeOOH) on the root powder of long-root Eichhornia crassipes. *Chemosphere* 2018;192:258–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.163>.
 - [151] Yan D, Gang DD, Zhang N, Lin L. Adsorptive Selenite Removal Using Iron-Coated GAC: Modeling Selenite Breakthrough with the Pore Surface Diffusion Model. *J Environ Eng* 2013;139:213–9. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000633](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000633).
 - [152] Alkan M, Demirbas O, Dogan M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater* 2007;101:388–96. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.007>.
 - [153] Taleb K, Markovski J, Veličković Z, Rusmirović J, Rančić M, Pavlović V, et al. Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: Effect of functionalization and media size. *Arab J Chem* 2019;12:4675–93. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.006>.
 - [154] Martinez–Vargas S, Martínez AI, Hernández–Beteta EE, Mijangos–Ricardez OF, Vázquez–Hipólito V, Patiño–Carachure C, et al. As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles. *J Mol Struct* 2018;1154:524–34. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.076>.
 - [155] <https://www.epa.gov/dwreginfo/drinking-water-arsenic-rule-history> n.d.
 - [156] Salah Adeen Embirsh H, Vuksanović MM, Mladenović IO, Knežević N, Milošević M, Mijatov S, et al. Unsaturated polyester resin based composites: A case study of lignin valorisation. *Chemosphere* 2024;362:142144. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142144>.
 - [157] Dinh NH, Pham HH, Kim S-H, Choi K-K. Tensile performance and cracking characteristics of sustainable textile-reinforced cementitious composites utilizing expanded glass aggregate and fly ash replacement. *Constr Build Mater* 2024;425:136084. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136084>.
 - [158] Thomason J, Jenkins P, Yang L. Glass Fibre Strength—A Review with Relation to Composite Recycling. *Fibers* 2016;4:18. <https://doi.org/10.3390/fib4020018>.
 - [159] Aly M, Hashmi MSJ, Olabi AG, Messeiry M, Hussain AI. Effect of nano clay particles on mechanical, thermal and physical behaviours of waste-glass cement mortars. *Mater Sci Eng A* 2011;528:7991–8. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.058>.
 - [160] Gorokhovskiy AV, Escalante-Garcia JI, Gashnikova GY, Nikulina LP, Artemenko SE. Composite materials based on wastes of flat glass processing. *Waste Manag*

- 2005;25:733–6. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.11.007>.
- [161] Essabir H, Elkhaoulani A, Benmoussa K, Bouhfid R, Arrakhiz FZ, Qaiss A. Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites. *Mater Des* 2013;51:780–8. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.092>.
- [162] Essabir H, Hilali E, Elgharad A, El Minor H, Imad A, Elamraoui A, et al. Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nutshells of Argan particles. *Mater Des* 2013;49:442–8. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.025>.
- [163] Rusmirović J, Galović J, Kluz M, Perković S, Brzić S, Bogosavljević M, et al. Using potential of filament-wound carbon/glass polymeric composites as rocket motor thermal insulation. *Polym Polym Compos* 2021;29:S1541–54. <https://doi.org/10.1177/09673911211056787>.
- [164] Prabhu P, Karthikeyan B, Vannan RRRM, Balaji A. Mechanical, thermal and morphological analysis of hybrid natural and glass fiber-reinforced hybrid resin nanocomposites. *Biomass Convers Biorefinery* 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02632-9>.
- [165] Bassyouni M, Sherif SA, Sadek MA, Ashour FH. Synthesis and characterization of polyurethane – Treated waste milled light bulbs composites. *Compos Part B Eng* 2012;43:1439–44. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.08.014>.
- [166] Achukwu, E.O., Musa, H., Daniel, D. and Yusuf SY. Development of waste glass particle-reinforced unsaturated polyester composites. *Niger J Sci Res* 2015;14.
- [167] M. Davallo, H. Pasdar MM. Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Int J ChemTech Res* 2010;2:2113–7.
- [168] Embirsh HSA, Stajčić I, Gržetić J, Mladenović IO, Anđelković B, Marinković A, et al. Synthesis, Characterization and Application of Biobased Unsaturated Polyester Resin Reinforced with Unmodified/Modified Biosilica Nanoparticles. *Polymers (Basel)* 2023;15:3756. <https://doi.org/10.3390/polym15183756>.
- [169] Sudirman, Anggaravidya M, Budianto E, Gunawan I. Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite. *Procedia Chem* 2012;4:107–13. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.016>.
- [170] Halim ZAA, Yajid MAM, Nurhadi FA, Ahmad N, Hamdan H. Effect of silica aerogel – Aluminium trihydroxide hybrid filler on the physio-mechanical and thermal decomposition behaviour of unsaturated polyester resin composite. *Polym Degrad Stab* 2020;182:109377. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109377>.

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Кандидат, Ali Abdussalam Almazoug , рођен је 30.8.1988. године у граду Zlita у држави Либија. Основне студије завршио је 2010. године на техничком факултету, на смеру хлађење и климатизација у граду, у граду Јензур у Либији. Мастер студије је завршио на Универзитету медитеран Karpassa на северу Кипру 2019 године. Докторске студије је уписао на Факултету за примењену екологију „Футура“, Универзитета Метрополитан у Београду 2022. године. Ради као службеник при нафтној компанији ALwaha у граду Триполи у Либији. Говори енглески језик.

Објавио је 1 рад на међународном нивоу у категорији M21.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ја, Ali Abdussalam Almazoug, из Град Zliten – Либија

Студент Факултета за примењену екологију Футура, уписан/а на мастер академске студије заштита животне средине, број индекса _____, под пуном моралном, материјалном и кривичном одговорношћу која проистиче из кршења ауторских права, изјављујем да сам у потпуности аутор завршне докторске дисертације, под називом:

Мултифункционални адсорбенти засновани на рециклираном експандираном стаклу за уклањање загађења

Multifunctional adsorbents based on recycled expanded glass for pollution removal

који је резултат мог самосталног истраживања и одговарам за оригиналност рада и података који су коришћени приликом израде.

Уколико се утврди да завршна докторска дисертација није моје оригинално дело, да је преузет од другог аутора или да су делови у раду преузети од другог аутора без навођења извора, упознат/а сам да могу бити позван/а на дисциплинску одговорност због кршења ауторских права и правила функционисања академске заједнице и да ће рад бити поништен, а ја у обавези да изаберем нову тему и другог ментора.

У Београду, _____
(датум)

Изјаву дао

(Ali Abdussalam Almazoug)

Прилог 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем библиотеку Универзитета Метрополитан да у Дигитални репозиторијум Универзитета Метрополитан у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Мултифункционални адсорбенти засновани на рециклираном експандираном стаклу за уклањање загађења (Multifunctional adsorbents based on recycled expanded glass for pollution removal)

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 Метрополитан у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

(Ali Abdussalam Almazoug)

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.